

РОСЖЕЛДОР
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ростовский государственный университет путей сообщения»
(ФГБОУ ВО РГУПС)

На правах рукописи

Мантуров Дмитрий Сергеевич

**ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ТРИБОСИСТЕМ ПУТЕМ
ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ИХ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ**

05.02.04 – Трение и износ в машинах

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор РАН

И.В. Колесников

Ростов-на-Дону

2020

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ТРЕНИЯ, МЕХАНИЗМЕ ИЗНАШИВАНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИБОСИСТЕМ И МЕТОДАХ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИХ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	12
1.1 Условия образования и процесс формирования фрикционного поверхностного слоя при металлополимерном трибоконтакте	16
1.2 Анализ исследований различных способов модифицирования металлических поверхностей тяжело нагруженных узлов трения	22
1.3 Роль смазочных материалов в образовании антифрикционных пленок на сопряженных поверхностях тяжело нагруженных трибосопряжений	33
Выводы по главе 1	40
Глава 2. ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СОПРЯЖЕНИЙ	41
2.1 Физико-механические и трибологические исследования модифицированных полимерных композитов с нанодобавками	41
2.2 Исследование механизма и кинетики образования вторичных структур методами ИК, рентгено- и оже-электронной спектроскопии	53
Выводы по главе 2	63
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ С ВАКУУМНЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ	65
3.1 Образцы, оборудование и технология получения вакуумных ионно-плазменных покрытий	65
3.2 Исследование структурной организации образцов с вакуумными ионно-плазменными покрытиями	71
3.3 Анализ образцов с вакуумными ионно-плазменными покрытиями методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	80

3.4 Методика и результаты физико-механических и трибологических испытаний вакуумных ионно-плазменных покрытий	86
3.4.1 Физико-механические свойства вакуумных ионно-плазменных покрытий.....	86
3.4.2 Трибологических свойства вакуумных ионно-плазменных покрытий.....	90
3.5 Исследование особенностей изнашивания поверхности трибоконтакта образцов с ионно-плазменными покрытиями.....	92
3.6 Изучение адсорбционных свойств ионно-плазменных покрытий методом ИК-фурье-спектроскопии.....	100
Выводы по главе 3.....	106
Глава 4. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОВЫШЕНИЮ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ТРИБОСИСТЕМ И УПРАВЛЕНИЮ ИХ ФРИКЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ	109
4.1 Стендовые испытания трибологических свойств модифицированных полимерных композитов с нанодобавками в трибосопряжении «пятник – подпятник» грузового вагона подвижного состава.....	109
4.2 Оценка трибологических свойств ионно-плазменного покрытия шлицевого соединения муфты трансмиссии вертолета МИ-26, работающей в режиме граничного трения	116
Выводы по главе 4.....	127
Заключение	128
Библиографический список	131
Приложение. Акты об использовании результатов диссертационного исследования	152

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что надежная работа транспортных средств, машин, механизмов определяется износостойкостью поверхностного слоя как металлических, так и металлополимерных узлов трения. В процессе эксплуатации изменяются структура, свойства и состояние материала сопряженных деталей. Дальнейшие исследования должны быть направлены на получение на трибоконтакте поверхностного слоя, обладающего способностью саморегулирования. Такой подход, обеспечивающий устойчивую, длительную и износостойкую работу узлов трения, рассматривается нами как для металлополимерных, так и для металлических трибосистем. При этом рассмотрение проблемы для металлополимерных трибосопряжений состоит в разработке функциональных наноматериалов, обеспечивающих образование на поверхности трибоконтакта вторичных структур, позволяющих направленно изменять трибологические параметры узла трения.

Основная же задача в сфере инженерии металлических поверхностей узлов трения – синтез технологии и материалов нанесения покрытий. Из всего многообразия упрочнения поверхности и улучшения трибологических характеристик большие возможности, как будет показано далее, предоставляют методы вакуумной ионно-плазменной обработки. В результате планируется проведение исследований современных методов модификации металлической поверхности и получения на их использовании многослойных покрытий, обеспечивающих высокую износостойкость.

При этом следует учитывать, что такие методы ионно-плазменных покрытий, достаточно часто, применяются для тяжело нагруженных трибосистем, работающих в режиме граничной смазки, что относится и для случая наших исследований – шлицевого соединения хвостовой трансмиссии вертолета МИ-26М. Разработка технических принципов повышения эффективности смазочных материалов должна достигаться за счет формирования на поверхности трения вторичных структур.

Актуальность темы исследований.

XXI век – век инновационных технологий, больших нагрузок и скоростей на все виды транспорта, машин и механизмов – характеризуется усиленным вниманием к проблемам трения и износа трибосистем. В процессе эксплуатации изменяются структура, свойства и состояние материала сопряженных деталей. В связи с этим возникает необходимость в получении на трибоконтакте поверхностного слоя, обладающего способностью саморегулирования. Решение этой проблемы для металлополимерных трибосопряжений состоит в разработке функциональных наноматериалов, обеспечивающих образование на поверхности трибоконтакта вторичных структур, позволяющих направленно изменять трибологические параметры узла трения. Актуальность этой проблемы возрастает с широким применением в трибосистемах полимерных материалов, способных генерировать активные продукты деструкции и накапливать трибоэлектрические заряды [1, 2]. Это позволяет осуществить качественный научный прорыв путем применения в полимерном композите наноразмерных присадок, способствующих направленному перестраиванию структуры и свойств поверхностного слоя, а также формировать вторичные структуры. Раскрытие механизма и кинетики образования вторичных структур является весьма актуальным в плане создания технологии для разработки новых высокоэффективных самосмазывающихся полимерных композиций для металлополимерных трибосистем.

Основная задача в сфере инженерии поверхностей для металлических узлов трения – синтез технологий и материалов нанесения покрытий с заданными износостойкими свойствами. Из всего многообразия упрочнения поверхности и улучшения трибологических характеристик большие возможности, как будет показано далее, предоставляют методы вакуумной ионно-плазменной обработки. В результате планируется проведение исследований современных методов модификации металлической поверхности и получения на их основе использования многослойных покрытий с оптимизацией их нанесения. При этом следует отметить, что, несмотря на широкое внедрение ионно-плазменных покрытий, актуальность иссле-

дований в этой области возрастает в связи с отсутствием критериев выбора материалов и режимов технологии модифицирования металлической поверхности для широкого диапазона нагрузок и скоростей узлов трения. Учитывая, что лабораторные и стендовые испытания таких покрытий будут проводиться на конкретных изделиях – шлицевых соединениях хвостовой трансмиссии вертолета МИ-26М, работающих в режиме граничной смазки, то весьма актуальным и перспективным направлением является разработка высокоэффективных присадок к смазочным материалам, способных к формированию вторичных структур на металлическом контртеле.

О важности решения этих задач говорит тот факт, что исследования в этой области были поддержаны грантами Российского научного фонда (№ 14-29-00116), Министерства науки и высшего образования РФ (идентификатор проекта RFMEFI60718X0203) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 17-20-03176; № 18-08-00260).

Степень разработанности проблемы. Теоретические и экспериментальные исследования в области повышения износостойкости, надежности и долговечности металлополимерных трибосистем ведутся как в России, так и за рубежом. Это школы академиков РАН В.Е. Панина [3], В.И. Колесникова [4], И.Г. Горячевой [5], профессоров – Г.А. Гороховского [1], В.И. Бутенко [2], С.В. Федорова [6], Ю.К. Машкова [7] и др.; в Республике Беларусь – это школы В.А. Белого, А.И. Свириденка, Н.К. Мышкина [8]. Поиску путей самоорганизации при трении на основе формирования вторичных поверхностных структур, посвящены работы Б.И. Костецкого, Л.И. Бершадского [11], В.Е. Klamecki [12], А.А. Кутькова [9], Д.Н. Гаркунова [10]. В работах Н.А. Буше и его учеников впервые сделана попытка связать результаты исследований вторичных структур с составом трущихся материалов [13]. Однако в них отсутствуют исследования по изучению кинетики механизма образования вторичных структур на поверхностных слоях контактирующих металлополимерных узлов трения.

Что касается металлических трибосистем, то для получения высокоизносного поверхностного слоя на металле перспективным является создание тонких

металлокерамических нанокпозиционных покрытий, получаемых методом вакуумных ионно-плазменных технологий. Это направление плодотворно разрабатывается в исследованиях А. Cavaleiro [14], Q. Luo [15–18], J. Musil [19, 20], P. Zeman [21, 22], S. Veprek [23, 24], P. Eh. Novsepian [25–27], J.J. Zhang [28], А.Д. Погребняка [29, 30], А.А. Лозована [31, 32] и др. Однако в настоящее время детально не изучен механизм изнашивания ионно-плазменных покрытий при работе трибосопряжений в широком диапазоне режимов сухого трения и в режиме граничной смазки, что относится к исследуемым нами шлицевым соединениям хвостовой трансмиссии вертолета МИ-26М. Научные работы по изучению свойств масел и пластичных смазок, большой вклад в развитие которых внесли И.А. Буяновский [33, 34], Р.М. Матвеевский, А.М. Данилов [35], Г.И. Фукс, В.В. Сеницын, В.Г. Бровер, Б.П. Тонконогов [36] и другие, посвящены поиску новых присадок, модифицированию масел, позволяющих улучшить стабильность к окислению, расширить диапазон рабочих температур и улучшить антифрикционные характеристики.

Объект исследования. Решение обозначенных актуальных задач иллюстрируется на примере повышения эксплуатационных характеристик узлов «пятник – подпятник» грузового подвижного состава и трансмиссионных шлицевых соединений вертолета МИ-26.

Предметом исследования является установление закономерностей формирования вторичных структур в металлополимерном узле трения, а также создание технологий модифицирования металлической поверхности путем ионно-плазменного напыления, а для смазочных материалов – разработка высокоэффективных присадок к ним, способных к формированию вторичных структур на металлическом контртеле.

Цель работы: установление закономерностей формирования вторичных структур на поверхностях трения; разработка на этой основе нового класса композиционных материалов и методов управления фрикционными свойствами металлополимерных трибосистем путем:

- разработки наполнителей и наноразмерных добавок в полимеры с целью формирования необходимых вторичных структур на поверхностях трения металлополимерного сопряжения;
- разработки технологий и новых материалов для формирования необходимых вторичных структур на поверхностях трения металлических материалов;
- создания высокоэффективных наноприсадок к смазочным материалам, обеспечивающих образование на поверхностях трибоконтакта необходимых вторичных структур.

Методы исследований. Для выполнения поставленных задач в работе использовались фундаментальные положения в области физики, химии, материаловедения и трения, а также современные экспериментальные методики исследования состава, строения и свойств использованных материалов, покрытий и контактных поверхностей: оптической металлографии, электронной микроскопии, рентгеновского и энергодисперсионного анализа, методов спектрометрии, микро- и наноиндентирования; выполнены стандартизированные и стендовые испытания по определению физико-механических и трибологических характеристик. В качестве инструментальных средств применяли следующие оборудование и приборы: оптические микроскопы METAM PB 22 и ZEISS Neophot 21; электронные сканирующие микроскопы ZEISS EVO MA 18 и двулучевой (электронный/ионный) ZEISS CrossBeam 340, оснащенные энергодисперсионными рентгеновскими детекторами (EDAX) модели X-Max 50N; система анализа поверхности Specs для рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии; инфракрасный фурье-спектрометр Nicolet Series; микроскоп LEXT OLS5000 для определения морфологии, микро рельефа и анализа поверхности трения; многофункциональная платформа для исследования механических свойств твердых тел NANOTEST 600; бисерная мельница Mikro Cer для измельчения твердых частиц; машины трения ИИ5018 и TRB, а также разработанная, изготовленная и тестированная нами установка для исследования эксплуатационных характеристик трансмиссионных шлицевых соединений вертолета МИ-26.

Научная новизна заключается в разработке методов повышения износостойкости контактных поверхностей трибосопряжения на основе результатов исследования вторичных структур. К наиболее значимым научным результатам относятся следующие:

1. Разработана технология рационального выбора наполнителей – аримида-Т, шпинели, фторопласта – в матрицу фенилона С-2, позволившая значительно улучшить трибологические характеристики металлополимерного сопряжения.

2. Доказано, что высокие значения механических свойств, так же как и упорядоченная слоистая структура, вакуумных ионно-плазменных покрытий (покрытия системы TiAlN) не гарантируют повышение износостойкости трибосопряжения. Снижение износа контактных поверхностей пары трения достигнуто путем формирования гетерофазной наноструктуры покрытия (покрытия системы CrAlSiN) и оптимизации его толщины (на уровне 1,0–1,5 мкм).

3. Показано, что состав и структура ионно-плазменных покрытий определяют механизм их изнашивания при трибоиспытаниях, что и является основной причиной их различной износостойкости. Так, в силу недостаточной теплостойкости покрытие системы TiAlN при использованных режимах трения испытывало окислительный механизм износа и разрушалось быстрее (в 5 раз и более), чем покрытие системы CrAlSiN, которое испытывало усталостный механизм износа.

4. Установлены условия для выбора материалов и режимов технологии нанесения ионно-плазменных покрытий, а также принципы соответствия физико-химических свойств трансмиссионного масла с нанодобавками составу нанесенных ионно-плазменных покрытий.

Теоретическая значимость работы:

1. Изучен механизм образования вторичных структур. Установлено, что процесс их образования проходит в определенной последовательности, что позволило создать новый класс антифрикционных полимерных материалов.

2. Установлено, что для наполненных полимеров образование вторичных структур возможно, как от наполнителя и матрицы по отдельности, так и от обоих компонентов одновременно.

3. Показано, что для достижения эффекта повышения износостойкости при использовании ионно-плазменных покрытий в тяжело нагруженных трибосопряжениях толщина покрытия должна быть минимизирована. Толщина покрытия определяется моментом дислокационной пассивации границы раздела «покрытие – подложка», который в покрытиях CrAlSiN наблюдался при толщине 0,8–1,2 мкм.

4. Разработаны принципы совместимости компонентов нанесенных тонких износостойких ионно-плазменных покрытий с составом смазочного материала.

Практическая ценность исследования:

1. Выполненные исследования послужили научной основой для целенаправленного выбора наполнителей и микродобавок неорганического и органического происхождения.

2. Разработаны пути повышения износостойкости металлополимерных узлов трения, учитывающих свойства полимерных композитов образовывать на трибоконтактной поверхности вторичные структуры.

3. Проведенные исследования позволили разработать научно обоснованную технологию получения вакуумных ионно-плазменных покрытий различных металлокерамических нитридных систем в виде требований к поверхности триботехнического изделия (подложке), режимов нанесения покрытий, комплексных характеристик их физико-механических и трибологических свойств.

4. На основе выполненных экспериментальных исследований рекомендованы износостойкие ионно-плазменные покрытия системы CrAlSiN с гетерофазной наноструктурой для использования в тяжело нагруженных трибосопряжениях различных транспортных средств и летательных аппаратов.

5. Исследования завершены стендовой проверкой разработанных износостойких композиционных материалов в тяжело нагруженных трибосистемах подвижного железнодорожного состава.

6. В результате разработанной технической и нормативной документации по ионно-плазменной модификации поверхности представлены предложения компании ПАО «Роствертол» по повышению износостойкости и надежности шлицевого соединения для вертолета МИ-26 с учетом совместимости смазочного материала с

нанодобавками и модифицированных поверхностных слоев трибоконтакта «металл – металл».

Достоверность и обоснованность научных результатов. Теоретические исследования и выводы подтверждены сходимостью результатов с экспериментальными, которые были проведены современными инструментальными средствами – электронной микроскопии, рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии, ИК-фурье-спектроскопии, наноиндентирования и др.

Апробация работы. Основные положения работы обсуждались на международных научно-практических конференциях «Транспорт-2012–2020»; 20-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии в машиностроении – 2014»; Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы трибологии технологических, энергетических и транспортных машин» (2014); Международной конференции «Физика и механика новых материалов и их применения» (PHENMA-2017); Всероссийской национальной научно-практической конференции «Современное развитие науки и техники» («Наука-2017»); Международной конференции «Пленки и покрытия – 2017».

Публикации. Основное содержание работы и результаты исследований опубликованы в 36 научных работах (общим объемом 18,21 п.л., лично автору принадлежат 6,91 п.л.), в том числе 6 работ – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 7 публикаций в изданиях, включенных в базы данных Scopus и Web of Science, 2 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов, библиографического списка из 201 наименований. Общий объем работы составляет 160 страниц, включает 48 рисунков и 14 таблиц.

Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ТРЕНИЯ, МЕХАНИЗМЕ ИЗНАШИВАНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИБОСИСТЕМ И МЕТОДАХ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИХ КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

В современном представлении трение – это многофункциональный процесс взаимодействия тонких поверхностных слоев, сопровождающийся изменением не только структуры поверхности, но и ее механических свойств. Взгляды на природу трения претерпели эволюцию от механических представлений к молекулярным. Первая – механическая природа – обусловлена упругим деформированием, пластическим оттеснением и износом, а вторая – преодолением молекулярного взаимодействия в точках касания узлов трения. В.А. Белый утверждает, что при трении полимера о металл реализуются механические эффекты, обеспечивающие образование тонкого промежуточного слоя из низкомолекулярных соединений [37]. Г.А. Гороховский [1] для полимеров, а Б.И. Костецкий [38] для металлов рассматривают трение как процесс образования и разрушения вторичных структур, возникающих на трущихся поверхностях тел. Основой формирования вторичных структур на поверхностях трибосопряжений являются механические процессы, а внутренним механизмом – структурно-термическая активация поверхностных слоев и их немедленное пассивирование. Исследованиями Б.И. Костецкого [39] процесс трения представлен с позиций структурной приспособляемости (СП) трущихся сопряжений с образованием вторичных структур, которые локализуются в тонком поверхностном слое. Идеи Б.И. Костецкого поддержаны в работах Л.И. Бершадского [40] и одобрены академиком П.А. Ребиндером [41].

Г.А. Гороховский рассматривает поверхностный слой полимера, работающий в условиях фрикционного нагружения, состоящий из низкомолекулярных веществ, образующихся в результате механического разрушения макромолекул. Природа этого слоя, по мнению автора, определяет износостойкость металлического контртела, оказывая диспергирующее и пластифицирующее действие на него.

Роль поверхностного диспергирования в результате многократного пластического деформирования, приводящего к усталостному разрушению, показана в работах Г.А. Горохавского [1], В.А. Белого [37]. В свою очередь, пластическое деформирование облегчается под влиянием адсорбционно-активных свойств продуктов деструкции полимера или смазки [42].

Исследованиями все больше уделяется внимание процессам фрикционного переноса при трении «полимер – полимер», «металл – полимер». Причем большинство исследователей считают, что фрикционный перенос не то же самое, что износ [43, 44]. Наиболее изучен процесс фрикционного переноса для фторопласта (ПТФЭ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) [45, 46]. Бауэрс и Штейн [47, 48] наблюдали перенос тонкой пленки ПТФЭ на стальные поверхности и при этом установили, что пленка переноса ориентирована в направлении скольжения. В работах [49, 50] указывается на роль режимов трения (скорости скольжения, температуры) в образовании перенесенной пленки и отмечается, что высокая степень кристалличности и ориентация перенесенных слоев ПТФЭ оказывают влияние на характер фрикционного взаимодействия. Д. Бакли и У. Ланкастер полагают, что пленка переноса удерживается на контртеле за счет физических и химических сил адгезии [51, 52].

В.А. Белый с сотрудниками масс-спектрометрическими исследованиями продуктов переноса и исходного материала продемонстрировали, что для сильно полярных полимеров механизм переноса определяется в основном процессами образования и взаимодействия на трущихся поверхностях свободных радикалов [53, 54]. В. Джейн и С. Бахадур [55, 56] показали, что перенос осуществляется с менее полярного на более полярный полимер.

У. Ланкастер в работе [52] пришел к выводу, что образование пленок может происходить не только на поверхности металлического контртела, но и на поверхности полимерного подшипника. Однако механизм образования «третьего тела» на поверхности композита, считает Ланкастер, менее понятен: он может включать поверхностное течение, агрегацию рыхлого материала износа при его прохождении

через зону контакта или обратный перенос материала, ранее перенесенного на сопряженную поверхность. Также не вполне ясно, каким образом третье тело на поверхности полимера влияет на износ. Еще большую трудность представляют наполненные полимерные композиты. Проведенные Ланкастером исследования сухих подшипников скольжения из композитов на основе фенолформальдегидной смолы с добавками ПТФЭ при трении с нержавеющей сталью обстоятельно продемонстрировали, что структура и состав пленки переноса меняются в процессе трения. Кроме того, на сопряженной поверхности в пленке переноса наблюдается существенная деструкция ПТФЭ [57, 58, 59].

В работах [60, 61] показано, что химическим и механохимическим превращениям подвержены не только поверхностные слои полимера, но и продукты износа. Так, степень кристалличности фрагментов переноса на 10–15 %, а продуктов износа – на 20–25 % выше степени кристалличности поверхностного слоя [62].

В настоящее время нашими исследованиями подтверждено, что образование пленок фрикционного переноса происходит и при наличии смазочных сред со специальными присадками к ним [63, 64].

По мере развития техники, в результате повышения требований к узлам трения, а также благодаря успехам квантовой химии, современным представлениям об электронном строении материи, нанотехнологиям и совершенствованию экспериментальных методов исследования трибология выходит на микро- и наноуровень. Наиболее активно ведутся эти работы в Японии, ЕС, Китае, США, Южной Корее, Сингапуре, России, Белоруссии. В сфере изучения технологий нанокompозитов трибологического назначения в России успешно работают ученые из Института физики, прочности и материаловедения СО РАН [3], Института проблем механики РАН [5], Ростовского государственного университета путей сообщения [4]. В Белоруссии над этой проблемой работают ученые из школы академика В.А. Белого [8, 65]. Однако, несмотря на достигнутые успехи, проблема взаимодействия поверхностей трения на микроуровне металлополимерных трибосистем остается острой и требует своего решения.

Прогресс современной техники связан с эксплуатационной интенсификацией тяжело нагруженных трибосистем «металл – металл». Применяемые в настоящее время конструкционные стали в сочетании с традиционными методами термоупрочнения и химико-термической обработки (ХТО) уже далеко не всегда себя оправдывают. Поэтому нами проведен обзор и анализ методов модифицирования поверхностей узлов трения и выделены наиболее перспективные из них – упрочнение поверхности с применением концентрированных потоков энергии (КПЭ), наиболее универсальным из которых является лазерное облучение (ЛО). Однако технология лазерного получения покрытий (с использованием шликеров, порошков, электродов и т.д.) имеет ряд недостатков, которых лишены ионно-плазменные покрытия. Вакуумные ионно-плазменные технологии являются перспективными для решения трибологических задач по повышению износостойкости и долговечности тяжело нагруженных транспортных средств, и в настоящем исследовании им уделено повышенное внимание. Действительно, ионно-плазменные покрытия обладают многообразием составов и архитектуры, что обеспечивает широкий исследовательский диапазон.

Учитывая, что тяжело нагруженные трибосистемы «металл – металл», как правило, работают в режиме граничной смазки, нами был проведен анализ исследований материалов и способов модифицирования трансмиссионных масел для шлицевых соединений хвостовой трансмиссии вертолета МИ-26М, где отдельное внимание уделено совместимости смазочного материала и материалов трибосистемы трансмиссии, а также вопросам наноструктурирования контактирующих поверхностей для повышения адгезии как смазочного материала, так и ионно-плазменного покрытия.

Поэтому необходимо продолжить проведение исследований отдельно для полимеров в области физикохимии поверхностных явлений, а для металлов – исследование различных способов и материалов модифицирования покрытий поверхностей. Дальнейшие исследования трансмиссионных масел должны быть посвящены поиску высокоэффективных присадок к ним, способных к формированию пленки фрикционного переноса на металлическом контртеле.

1.1 Условия образования и процесс формирования фрикционного поверхностного слоя при металлополимерном трибоконтакте

Исследованием процесса образования фрикционного слоя на поверхности трибоконтакта занимаются большое количество исследователей и трибологических школ – как российских [66, 67], так и зарубежных [68, 69]. В области технологии композитов трибологического назначения традиционно успешно работают наши коллеги из Белоруссии и Украины [70, 71]. Триботехнические характеристики узла трения в значительной мере определяются свойствами поверхностных слоев контактирующих материалов толщиной 10–50 нм и их способностью образовывать пленку фрикционного переноса. Фрикционная пленка может находиться как в твердом, так и в вязкотекучем состоянии в зависимости от режима трения [72, 73]. Решение вопроса направленного формирования фрикционной пленки, основанное на раскрытии механизма образования и кинетики фрикционного переноса, позволит создать базу для разработки новых композитных материалов для узлов трения. Фрикционная пара должна быть подобрана и сконструирована таким образом, чтобы система двух трущихся поверхностей и мономолекулярная пленка переноса между ними представляли собой структуру, обладающую способностью саморегулирования и самоуправления. При этом в зоне трения полимера с металлом возможно протекание процессов деструкции, сшивки, структурирования.

Особое место среди промышленных полимерных материалов занимает, как мы уже отмечали, политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладающий уникальным комплексом триботехнических антифрикционных свойств. Это связано с тем, что ПТФЭ обладает свойством образования тонкой высокоориентированной пленки на поверхности контртела. Несмотря на уникальную способность ПТФЭ к образованию пленок фрикционного переноса при металл-полимерном сопряжении, его прочностные свойства весьма ограничены, и использовать ПТФЭ для изготовления узлов трения возможно только при их слабом нагружении. Для тяжело-нагруженных трибосопряжений, которые рассматриваются в данной работе,

ПТФЭ целесообразно применять в качестве наполнителя полимерных матриц, обладающих более высокими прочностными и физико-механическими свойствами. В качестве таких матриц могут быть использованы, например, поликапроамиды, алифатический полиимид, эпоксидные и эпокси-фенольные связующие, фенилон С-2, который выдерживает в узлах трения большие нагрузки.

Для расширения сферы использования полимерных материалов используют их модификацию. Известно достаточно много методов модифицирования поверхности компонентов для разных материалов [74–76].

В процессе модификации возрастает содержание кислородосодержащих групп типа $-C=O$, $-OH$, что увеличивает вероятность химического взаимодействия и водородных связей между контактирующими поверхностями [74]. В работе [75] показано, что облучение УФ-светом (ПРК-4) в присутствии фотосенсибилизаторов, повышающих эффективность действия света, приводит к значительному повышению содержания в поверхностном слое полиэтилена (ПЭ) кислородосодержащих групп. Содержание гидроксильных групп ($-OH$) контролировалось по полосе 3330 см^{-1} , а карбонильных групп ($C=O$) – по полосе 1720 см^{-1} . Отмечено, что содержание этих групп на поверхности облученного ПЭ более чем в 10 раз превосходит среднее содержание этих групп в исходном материале. Появление высоких концентраций групп $=CO$ свидетельствует о деструкции полимерных цепей. Образование спиртовых групп не приводит к деструкции и, следовательно, не уменьшает когезионную прочность поверхностных слоев. Авторы [76] исследовали влияние ультрафиолетовой обработки на формирование эпоксидного материала на основе ЭД-20 и отвердителя полиэтиленполиамина. Установлено, что ультрафиолетовая обработка эпоксидной матрицы на стадии совмещения компонент улучшает теплофизические и физико-механические характеристики. Экспериментально доказано, что улучшение указанных характеристик достигается за счет структурной модификации на границе раздела фаз, при которой увеличивается степень физического и хемосорбционного взаимодействия. В этом случае на первой фазе формирования эпоксидного материала под действием ультрафиолета

происходит образование свободных радикалов в матрице. Введение наполнителей создает условия, при которых происходит взаимодействие таких радикалов как с макромолекулами матрицы, так и с активными центрами на поверхности наполнителей. В результате модифицирования полимерной матрицы или материала наполнителя происходит значительное возрастание полярной составляющей свободной поверхностной энергии, что приводит к образованию более прочных пленок фрикционного переноса при трибосопряжениях. Адгезионная прочность пленок, полученных при установившемся режиме трения композиций с модифицированными наполнителями, в 1,2–1,5 раза больше, чем у исходных материалов. Применение методов рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа позволит довольно полно исследовать структуру, состав и толщину пленок фрикционного переноса, установить качественные и количественные изменения, происходящие при трении наполненного полимера.

Исследованы фрикционные свойства материалов на основе полиэтилена низкого давления, эффективно сшивающегося под действием ионизирующего излучения. Гамма-облучение дозой 100 Мрад блочного полимера в вакууме значительно уменьшает (на 2 порядка) скорость изнашивания материала, что объясняется оптимальным сочетанием прочностных свойств полимера и молекулярной подвижности поверхностных слоев. Характер трения блочного полимера, облученного на воздухе, изменяется из-за появления деструктурированной и окисленной под действием гамма-излучения поверхности блока. Стационарный режим трения реализуется в поверхностных слоях материала, при этом коэффициент трения снижается до минимального значения 0,05–0,10. Воздействие излучения на полимер с минеральными наполнителями (графитом, тальком) дополнительно снижает скорость изнашивания в стационарном режиме в 5–6 раз, величину приработочного износа – в 1,5–2,0 раза [75].

Исследования показали, что общей закономерностью для сшивающихся и частично сшивающихся при облучении полимеров является экстремальный характер дозной зависимости скорости изнашивания, а оптимальные антифрикци-

онные свойства наблюдаются при усталостном механизме изнашивания. Преобладание процессов окисления и деструкции молекул при облучении, увеличение дозы облучения в области значений, где отмечается преимущественно внутримолекулярное сшивание и торможение молекулярной подвижности, повышают скорость изнашивания, характеризующуюся механизмом микрорезания и хрупким разрушением поверхностей. Для полиэтилена высокой плотности, облученного на воздухе на радиационно-химической установке РХМ γ -20 излучением изотопа Co^{60} , характерно образование специфического поверхностного слоя, особенностью которого являются одновременно протекающие процессы сшивания и деструкции, которые определяют зависимость толщины несшитого деструктированного наружного слоя от дозы облучения. Установлено, что нагрузочные зависимости максимальных параметров облученного на воздухе ПЭВП достигаются для коэффициента трения при дозе 0,2 МГр, что объясняется проявлением высокоэластических свойств пространственно-сшитого полимера. Применение методов радиационного модифицирования позволяет широко использовать возможности полимерных материалов при создании изделий антифрикционного назначения.

Еще одной возможностью модифицирования поверхности полимера является прививка на поверхность материала мономерных звеньев в жидкой или газовой среде [74]. Одним из способов модифицирования поверхности ПЭ является плазменная обработка в среде фторорганических соединений, которая приводит к формированию на поверхности фторполимерного покрытия. Плазмохимической обработке подвергали углеволокна и стекло. В качестве плазмообразующего газа использовали тетрафторэтилен. Рост толщины пленки во время обработки контролировали с помощью кварцевого резонатора с частотой 8 МГц, которая меняется в зависимости от массы осажденной пленки. Микроснимки углеволокна показали, что плазмохимическая обработка в среде тетрафторэтилена приводит к увеличению диаметра углеродного моноволокна на 0,2–0,4 мкм в зависимости от времени обработки. Значительный рост времени обработки не при-

водит к изменению поверхностной энергии, что, по-видимому, связано с образованием сплошной пленки фторполимера. Сопоставляя данные, можно предположить, что толщина покрытия, достаточная для приближения свойств поверхности наполнителя к свойствам матрицы, не превышает 0,1 мкм и достигается за несколько минут плазмохимической обработки.

В работе [74] была исследована возможность прививки фторсодержащих звеньев на поверхность ПЭ под действием УФ-облучения. Для этого пленка ПЭ толщиной 100 мкм помещалась в жидкую смесь фторсодержащего мономера (9 в.ч.) и сенсбилизатора бензофенола (1 в.ч.) и подвергалась воздействию УФ-облучения в течение 60–90 мин. Контрольные образцы находились на протяжении того же самого времени в той же смеси, но не подвергались облучению. Отмывка всех образцов проводилась ацетоном в течение суток. В спектре многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) таким образом облученной поверхности пленки полиэтилена наблюдается около 20 новых полос поглощения, отсутствующих в спектре ПЭ. Спектр контрольного образца идентичен спектру ПЭ. Кроме серии интенсивных полос, относящихся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ концевых групп, в области деформационных $\delta(\text{C}-\text{H})$ и маятниковых $\gamma(\text{C}-\text{H})$ колебаний ПЭ появляются полосы 1485, 1410, 748, 702 см^{-1} , которые могут быть отнесены к поглощению СН-групп.

Таким образом, в работах ряда авторов показано, что модифицирование компонентов полимерного композиционного материала значительно изменяет его физико-механические и фрикционные свойства, в том числе коэффициент трения и износ. Более того, в результате использования современных физических методов представляется возможным исследовать поверхностные явления и установить оптимальные методы модифицирования компонентов композита, которые, с одной стороны, обеспечивали бы максимальную адгезию на границе раздела компонентов, а с другой – способствовали формированию вторичных поверхностных структур при металлополимерном трибосопряжении. Наиболее перспективным в плане формирования вторичных структур на металлополимерном трибоконтате является введение наполнителей, используемых в качестве нанодобавок, а также

применение природных минералов, диспергированных до наноразмерного состояния.

Создание композиционных материалов, представляющих собой многокомпонентную систему, является самым распространенным видом модификации, которая может в широком диапазоне изменять первоначальные свойства полимера. Существенно расширяются возможности создания композиционных полимерных материалов при использовании гибридных наполнителей. Кроме того, для повышения адгезионного сцепления на границе раздела компонентов и улучшения характеристик композиционных материалов необходимо модифицирование поверхности наполнителей, которое приводит к изменению химического состава и надмолекулярной структуры поверхностных слоев материала и, как следствие, к изменению его трибологических свойств.

При этом использование нанокompозитов в качестве материалов для узлов трения невозможно без знания основных физико-механических свойств этих материалов. Исследование вторичных структур, образующихся при трении, позволит определить сочетания элементов их составляющих и совместно с результатами трибологических испытаний послужит основой выбора наполнителей для создания инновационных композиционных полимерных материалов. При этом следует отметить, что впервые в работах представителей школы Н.А. Буше были сделаны первые попытки связать результаты исследований вторичных структур с составом трущихся материалов. Теоретическое обоснование того, что для снижения износа нужны вторичные структуры, выполнено с использованием неравновесной термодинамики и теории самоорганизации применительно к трению [78, 79]. Примеры разработки износостойких материалов на основе исследования вторичных структур приведены в [80] для токопроводящих материалов, [81] для покрытия на режущем инструменте, [82] для подшипников скольжения. Вместе с тем необходимо провести целый комплекс дополнительных исследований вторичных структур по изучению: закономерностей разрыва молекулярных цепей полимера; по образованию в процессе трения активных молекулярных и атомных групп, способных взаимодействовать с металлом контртела.

1.2 Анализ исследований различных способов модифицирования металлических поверхностей тяжело нагруженных узлов трения

Современные технологии предоставляют широкий выбор методов изменения структуры и свойств поверхностных слоев металлических материалов для получения высокой износостойкости узлов трения. Однако постоянно растущий уровень требований к производительности, функциональности и надежности оборудования все чаще заставляет отказываться от традиционных методов упрочнения и искать концептуально новые подходы к формированию трибосистемы, рассматриваемой как единое целое, объединяющее новые материалы, в том числе смазочные, и новые технологии их поверхностного модифицирования. Современная концепция предполагает создание трибосистемы, либо функционирующей ниже критического порога повреждаемости, либо переходящей при трении в устойчивое неравновесное состояние с диссипативной структурой и комплексом уникальных свойств. В первом случае задача может быть решена выработкой энергетических критериев повреждаемости нагружаемых материалов контактных поверхностей. Во втором случае на современном этапе чаще всего происходит эмпирический поиск формирования третьего тела в трибосопряжении (например, пленки фрикционного переноса), удовлетворяющего условиям диссипативной структуры при заданном наборе внешних и внутренних параметров исследуемой трибосистемы. Самоорганизация в такой открытой системе, находящейся вдали от равновесия и балансирующей между хаосом и релаксацией, трактуется в технике как «эффект приспособляемости», частным случаем которого является знаменитый «эффект безызносности».

В отношении тяжело нагруженных узлов трения, используемых в современном машиностроении, прежде всего в вертолетостроении, в тяговых устройствах железнодорожного транспорта и других подъемно-транспортных механизмах, традиционные конструкционные материалы (стали) в сочетании с традиционными методами термоупрочнения или химико-термической обработки (ХТО) в условиях интенсификации их эксплуатации уже далеко не всегда себя оправдывают. С точки

зрения модифицирования поверхностей таких трибосопряжений к наиболее перспективным методам следует отнести обработку концентрированными потоками энергии (КПЭ), а также применение износостойких и антифрикционных покрытий.

Одним из наиболее технологически доступных и эффективных методов модификации и упрочнения поверхности с применением КПЭ является лазерное облучение (ЛО). Метод применим к ограниченной площади поверхности обрабатываемого изделия, на которой обеспечивает высокую плотность мощности обработки (свыше 100 МВт/см^2). При воздействии на металлические материалы энергия лазерного излучения распределяется между электронами и атомами небольшого поверхностного слоя. Его глубина в сталях достигает нескольких десятков микрометров. За счет большой концентрации энергии и высокой теплопроводности металлов этот слой испытывает сверхвысокие скорости нагрева (до 10^8 град/с) и охлаждения (до 10^6 град/с). Ввиду таких условий лазерной термообработке целесообразно подвергать металлические сплавы, испытывающие фазовые превращения при нагреве, поскольку в этом случае в результате гипернеравновесных фазовых переходов реализуется большинство известных механизмов упрочнения: измельчение зернового состава, скачкообразный рост плотности дислокаций и малоугловых границ, фрагментация. Кроме того, при лазерной обработке наблюдаются феноменологические механизмы превращений, способствующие формированию нетривиальной структуры поверхностного слоя с особыми свойствами [83].

Локализация подводимой энергии (то есть нагрева и охлаждения) в тонком поверхностном слое минимизирует остаточные напряжения в изделии и исключает его коробление. Технология поверхностного лазерного упрочнения обеспечивает и другие характерные достоинства и преимущества методов обработки с использованием КПЭ: отсутствие специальных защитных сред от окисления поверхности – обработка происходит на воздухе, отсутствие вредных выделений – экологичность технологии, простота автоматизации. Современные волоконные лазеры позволяют обрабатывать труднодоступные места изделий. Кроме того, лазерные технологии позволяют проводить поверхностное легирование и нанесение покрытий. Первое из них обычно выполняется путем нанесения на поверхность изделия шликерной

обмазки, содержащей необходимые легирующие элементы, и последующего её лазерного облучения. Лазерное оплавление обмазки и поверхности изделия интенсифицирует диффузионные процессы в поверхностном слое, обеспечивая насыщение поверхности легирующими элементами. Лазерное нанесение покрытий преимущественно также выполняется методом порошковой или шликерной наплавки. При оплавлении поверхности существенно ухудшается рельеф поверхности изделия, что при нанесении лазерных покрытий, например, на режущий инструмент практически значения не имеет, но является важным фактором для трибосопряжений. Поэтому лазерное легирование и нанесение покрытий на контактные поверхности трения требует обязательной механической обработки в качестве заключительной операции технологического цикла.

Преимущества и недостатки лазерной технологии, анализ которых приведен выше, типичны для многих методов, использующих КПЭ: упрочнения сканирующей плазменной дугой, электронно-лучевой обработки, электроискрового легирования и др. Их активное изучение началось с момента появления соответствующих научных идей и их воплощения в виде технологического оборудования в период 1970–90-х годов. Несмотря на солидную историю, возможности этих методов до конца не исследованы, а их применение для модификации поверхностей трибосопряжений довольно избирательно и не лишено перспектив. Рассмотрим наиболее удачные примеры реализации лазерной и других технологий с использованием КПЭ для модификации поверхностей трения и получения покрытий, работающих в тяжело нагруженных трибосистемах.

Поверхности сталей после лазерного упрочнения показывают высокую износостойкость при изнашивании не только закрепленным, но и свободным абразивом. Лазерная закалка приводит к уменьшению скорости изнашивания, снижению коэффициента трения и времени приработки, увеличению абразивной износостойкости сталей 45 и 40Х, более чем в 2 раза [84]. В процессе трения двух упрочненных металлических поверхностей в среде со свободными абразивными частицами износостойкость контактных поверхностей повышается. Причем эффект повышения износостойкости наблюдался не только для упрочненной поверхности детали

из конструкционных (40X), инструментальных (У8) сталей и чугуна (ВЧ50-1,5), но и детали, сопряженной с нею [85]. Проведенные исследования по изменению интенсивности абразивного изнашивания конструкционной стали 25ХГТ после нитроцементации с последующей закалкой и лазерной обработкой подтвердили эффект повышения износостойкости [86].

Наблюдаемый эффект повышения твердости и увеличения сопротивления абразивному износу обусловлен формированием после лазерной обработки в поверхностном слое специфической метастабильной структуры, которая отличается от традиционных методов закалки резким измельчением аустенитного зерна и увеличением дисперсности карбидов в результате неравновесных фазовых переходов при сверхскоростном нагреве и охлаждении [86]. Влияние лазерной закалки на задиростойкость пар трения исследовалось в сравнении с традиционными способами термической и химико-термической обработки. В качестве контробразца использовалась сталь 40X с объемной закалкой. Испытания проводили на машине трения УМТ-1, нагрузка изменялась в пределах 0,2–4,0 МПа, скорость скольжения 0,25–4,0 м/с, СОЖ – индустриальное масло И-40 [87].

Сравнительные испытания на задиростойкость образцов, упрочненных сканирующим лазерным лучом, и образцов после объемной термообработки (ТО), а также после различных видов ХТО показали, что задиростойкость образцов с ЛО выше. Это превосходство объясняется не только высокой твердостью и мелкодисперсной структурой зоны упрочнения образцов с ЛО, но и малой толщиной зоны отпуска (особенно в сравнении с образцами после ХТО).

Наряду с преимуществами прикладного характера, многими исследователями отмечается неоднозначное поведение свойств материала при лазерной обработке как непрерывным, так и импульсным излучением [88, 89]. В большинстве случаев это связано с существованием градиента температур по сечению образца, а также с наличием зон перекрытия между лазерными дорожками (при непрерывной ЛО) и пятнами (при импульсной ЛО).

Обеспечение равномерного распределения температуры в области упрочняющей обработки приводит к возникновению остаточных напряжений сжатия. Это

было показано в работе [90], где при лазерной обработке конструкционной стали 42ХМ излучением 6 кВт диодного лазера LDF 6000-60 внутри зоны обработки были получены остаточные напряжения сжатия величиной 250–300 МПа. Для достижения этого результата авторами была использована специальная оптическая система, обеспечивающая равномерное распределение плотности мощности на площадке $8 \times 8 \text{ мм}^2$ [91–97].

Помимо рассмотренных выше методов модификации поверхностей трения с использованием КПЭ следует также провести обзор и анализ уникальных возможностей при использовании покрытий, сформированных методами вакуумной ионно-плазменной технологии для их использования в трибосопряжениях, работающих в экстремальных условиях: высокие скорости относительного скольжения элементов трибосопряжений; высокие давления в зоне фрикционного взаимодействия; высокие динамические нагрузки; высокая температура окружающей среды [98, 99].

Введение в состав покрытия редкоземельных материалов (элементов) оказывает существенное влияние на стойкость получаемых покрытий к эксплуатации при высоких температурах [100]. Опыт использования керамического покрытия (Zr–Y–Gd–Al)–O и этого же покрытия с введенным в его состав дисульфидом молибдена продемонстрировал снижение износа трибосопряжения в 10 раз [101]. Уникальными свойствами обладают многокомпонентные, многослойные покрытия из чередующихся слоев дисульфида молибдена, наносимого магнетронным распылением, керамического оксида циркония, стабилизированного иттрием с добавлением редкоземельных элементов (Er и Sm).

Ионное азотирование с активирующим нагревом формирует упрочненный поверхностный слой. Вначале происходит конденсация на поверхности модифицирующего элемента, последующий диффузионный отжиг перераспределяет этот элемент в глубину подповерхностного слоя. Легирующими элементами выступают азот, кислород, углерод и др. при модификации газовой плазмой. В качестве легирующего элемента может быть использован и плазмообразующий металл, если он

присутствует в плазме. В результате этих процессов уменьшается содержание элементов подложки в поверхностном слое и увеличивается содержание легирующих элементов, присущих газу.

В последние 10–20 лет ведутся интенсивные исследования в области разработки наноматериалов конструкционного назначения. Это научное направление стало одним из ведущих в современном материаловедении, поскольку прикладные и технологические разработки в этой сфере позволяют обеспечить высокую прочность, антикоррозионные свойства и износостойкость при различных видах воздействий [102, 103].

Вакуумная ионно-плазменная технология позволяет получать покрытия и тонкие пленки с большим разнообразием структурных типов, включая наноструктурированные и нанокпозиционные, а также дает возможность модифицировать поверхностные слои изделий, сочетая этот технологический прием с последующим нанесением покрытий. В научной литературе имеется несколько высококвалифицированных обзоров по применению вакуумной ионно-плазменной технологии в трибологии, где приведен широкий спектр функциональных свойств покрытий и выполнен анализ результатов и перспектив использования покрытий и модифицирования для решения проблем износостойкости трибосопряжений (см., например, [14, 104]). Многочисленные примеры промышленного использования инженерии поверхности, включающие модифицирование и формирование наноструктурных покрытий, для повышения износостойкости трибосопряжений представлены в работах [103–107].

Несмотря на большой интерес науки к проблемам использования наноразмерных эффектов для увеличения работоспособности узлов трения, до настоящего времени такая важная проблематика этой сферы, как формирование напряженно-деформированного состояния в зоне контакта, оптимизация толщины покрытий, соотношение физико-механических свойств покрытия и подложки, механизмы деградации нанопокровтий различных типов в условиях трения, исследована недостаточно.

В работах школы академика В.Е. Панина (Институт физики прочности и металловедения Сибирского отделения Российской академии наук) обнаружен эффект «шахматной доски» на границе контакта двух разнородных сред в полях внешних воздействий, связанный с «шахматным» распределением на интерфейсе нормальных и касательных напряжений [108–110]. Необходимость совместности деформаций двух нагруженных разнородных сред обуславливает возникновение на границе их раздела квазипериодических концентраторов напряжений. Следствием этого эффекта является формирование специфических «твидовых» структур в приграничном слое. Проявление этого феномена на границе «подложка – покрытие» для вакуумных ионно-плазменных покрытий, работающих в узлах трения, практически не изучено.

Необходимо отметить, что в поле внешних воздействий граница любых разнородных сред, отличающихся структурой и химическим составом, а также значениями, например, модуля Юнга, коэффициента термического расширения или другими физико-химическими параметрами, характеризуется неоднородностью в распределении химического потенциала, напряжений и деформаций. Наличие неоднородностей различной природы, рассматриваемых как *термодинамические силы*, позиционирует работающую в условиях трения границу «подложка – покрытие» как сложную открытую неравновесную систему, в которой действуют *термодинамические потоки*, имеется ненулевое производство энтропии и обмен ею с окружающей средой [111]. Такая система неизбежно структурируется по законам диссипативности, стремясь к *стационарному неравновесному состоянию*. Возникающая при этом *диссипативная структура*, как утверждает неравновесная термодинамика, характеризуется *фрагментацией* (по типу ячеек Релея – Бенара) и часто имеет периодический *вихревой характер* (по типу высокоскоростных турбулентных потоков жидкости) [112-114]. Изучение работы покрытия с этих позиций может быть полезным при анализе выявленного в СО РАН эффекта «шахматной доски» в контактной зоне разнородных сред.

Периодичность распределения напряжений и деформаций на границах контакта в твердых телах установлена экспериментальными исследованиями и теоретическими расчетами. При плоской границе раздела распределение характеризуется «шахматным» порядком, где зоны (клетки «шахматной доски») сжимающих нормальных напряжений чередуются с зонами растягивающих напряжений. Аналогичным образом распределены в пространстве и касательные напряжения, только по отношению к нормальным напряжениям их «шахматный» порядок сдвинут по фазе на 90 градусов.

При рассмотрении трибологических вопросов, связанных с износостойкостью изделий, имеет значение скорее не сам эффект, а его влияние на прочность и работоспособность контактных поверхностей и покрытий. При этом очевидно, что анализ должен быть выполнен в области пластических деформаций, то есть выше предела упругости, поскольку в зоне пропорциональности напряжений и деформаций упругая деформация является обратимой, а упругие напряжения релаксируют под действием межатомных сил при снятии внешней нагрузки. В области пластического течения материала центральной задачей проблемы прочности является исследование условий потери сдвиговой устойчивости материала при нагружении.

Анализ сдвиговой устойчивости всегда связан с иерархией структурных уровней деформации, в рамках которой поверхностный слой рассматривается как особое состояние вещества, как самостоятельная подсистема. Концепция особого статуса поверхностного слоя наиболее наглядно вырисовывается при сравнении поведения микро- и наноструктурных поверхностных слоев в процессе нагружения. В физической мезомеханике микроструктурный поверхностный слой металлических материалов рассматривается как место облегченного зарождения дислокаций. Под действием внешних нагрузок дислокации из поверхностного слоя «закачиваются» в объем материала, и там их накопление ведет к ускорению разрушения. При наноструктурном состоянии поверхностного слоя размеры структурных составляющих (кристаллитов) существенно затрудняют процесс зарождения и

практически исключают процесс перемещения дислокаций. В результате накопление деформационных дефектов в объеме не происходит и рабочий ресурс эксплуатации материала в нагруженном состоянии возрастает.

С прикладной точки зрения наиболее благоприятными областями для генерирования и распространения дислокаций являются зоны растягивающих нормальных напряжений, где вместе с дислокациями происходит зарождение и эстафетная передача пластической деформации. При периодическом распределении растягивающих напряжений на границе «подложка – покрытие» (эффект «шахматной доски») зарождение пластических сдвигов на такой границе и их распределение в поверхностном слое при нагружении будут носить дискретный характер. В этом случае прочностные характеристики материала определяются объемом локализации пластической деформации. Другими словами, нагрузка, испытываемая поверхностным слоем или покрытием при трении, будет распределяться не по всей границе «подложка – покрытие», а по её дискретным участкам растягивающих нормальных напряжений и локализации пластической деформации, в результате чего эти участки становятся концентраторами напряжений. В наноструктурированном поверхностном слое или покрытии, как отмечалось выше, напряжения распределяются равномерно, поэтому концентраторы напряжений не возникают, что способствует повышению долговечности системы в целом.

Значение этого результата трудно переоценить. Особое значение он имеет для прикладных исследований прочности на границе сопряжения разнородных сред, в частности для повышения адгезии покрытий. Проблема отслаивания покрытий хорошо известна. Локальное отслаивание покрытия наблюдается при наличии отдельных областей растягивающих нормальных напряжений на границе «подложка – покрытие», тогда как отслаивание покрытия в целом происходит при тангенциальном действии касательных напряжений. В свете сказанного выше становится ясно, что в обоих случаях причиной плохой адгезии является «шахматная» неоднородность распределения нормальных и касательных напряжений на границе «подложка – покрытие», возникающая в полях внешних воздействий.

Наиболее радикальным способом создания высокой адгезии покрытия и его прочности в целом является формирование однородных сжимающих напряжений в покрытии и на границе «подложка – покрытие». Если это недостижимо, то для минимизации негативного влияния растягивающих нормальных напряжений необходимо максимальное измельчение тех самых «клеточек шахматной доски» в распределении растягивающих и сжимающих нормальных напряжений, о которых шла речь ранее. Последнее достигается нанесением наноструктурных покрытий на наноструктурированную подложку. В нанокристаллических материалах большая протяженность «квазиаморфных» границ зерен обуславливает определяющую роль механизмов деформации нано- и мезомасштабного уровней [115–121].

Данная рекомендация теоретических расчетов должна лечь в основу разработки технологий нанесения износостойких и защитных покрытий.

Сегодня применяются два основных технологических способа наноструктурирования – ионная бомбардировка и смешивание химических элементов в процессе осаждения покрытия.

Наноструктурирование поверхностного слоя с помощью ионно-пучковой обработки способствует, наряду с повышением прочностных свойств материала, также и улучшению его пластических характеристик. Результатом такого воздействия является формирование поверхностного демпфирующего слоя, обладающего остаточными сжимающими напряжениями внутри и большим количеством микроконцентраторов напряжений на границе с основным материалом. Все это препятствует зарождению микротрещин на поверхности и на интерфейсе и тем самым предотвращает разрушение материала.

Стабилизация образовавшейся при обработке наноструктуры осуществляется с помощью специальной химико-термической обработки или ионной имплантации легирующих элементов. В случае нанесения ионно-плазменных покрытий более предпочтительна ионная имплантация поверхности подложки, поскольку эта вакуумная технологическая операция одновременно обеспечивает наноструктурирование поверхностного слоя и его стабилизацию за счет формирования химических соединений.

К настоящему времени на стальных подложках апробированы многочисленные варианты имплантации. Так, установлено, что путем совместной ионной имплантации Ti и B, Cr и B или Ti, B и N в поверхностном слое можно добиться наноструктурирующего эффекта за счет фрагментации исходной структуры. Среднестатистическая разориентация фрагментов превышает малоугловые разориентировки и составляет 15–20°, а их размер находится в пределах 10–20 нм. Стабилизация такой наноструктуры обеспечивается за счет выделения наноразмерных дисперсных частиц боридов и нитридов Ti или Cr. Формирование стабилизированной наноструктуры существенно повышает прочностные и эксплуатационные характеристики поверхностного слоя [103, 122–127].

Интерметаллиды известны своей высокой твердостью. В силу этого они давно вызывали интерес с точки зрения возможности их использования в трибологии. Осуществление этой идеи затруднено из-за высокой термодинамической стабильности интерметаллидных соединений. Исследованиями установлено, что обойти это препятствие можно за счет использования многокомпонентных композиций в виде смеси нескольких ионных и/или интерметаллидных соединений на базе различных химических элементов. Вакуумная ионно-плазменная технология позволяет наносить покрытия из таких систем путем послойного осаждения с обработкой каждого слоя ионным пучком, в результате чего в каждом слое формируется стабилизированная наноструктура на основе интерметаллидов. В сочетании с ионной имплантацией поверхностного слоя подложки и формирования в нем наноструктуры твердость, адгезия, стойкость к термоциклированию и износостойкость при трении таких покрытий возрастают в несколько раз [19].

Таким образом, выполненный литературный обзор и анализ современного состояния использования методов модификации поверхности и нанесения покрытий позволяют сделать вывод о перспективности применения вакуумной ионно-плазменной технологии для решения трибологических задач по повышению износостойкости и долговечности тяжело нагруженных узлов трения транспортных средств. Реализация технологии применительно к контактным поверхностям три-

босопряжений должна включать предварительную ионную имплантацию поверхности подложек с последующим нанесением наноструктурных или гетерогенных функциональных покрытий, в том числе композиционных. Наноструктурное состояние покрытий позволяет обеспечить структурную и химическую адаптацию контактируемой поверхности к изменяющимся условиям эксплуатации. Ионно-плазменные покрытия обладают многообразием составов и архитектуры, что обеспечивает широкий исследовательский диапазон и позволяет целенаправленно варьировать их структуру и свойства для решения прикладных задач различной степени сложности [14, 15, 128–130].

1.3 Роль смазочных материалов в образовании антифрикционных пленок на сопряженных поверхностях тяжело нагруженных трибосопряжений

Разработки научно-методических и технологических принципов создания, модифицирования и фундаментальные исследования смазочных материалов являются одним из перспективных направлений материаловедения и инженерии поверхности, требующих раскрытия функциональной связи механических, физико-химических процессов, происходящих в зоне трибоконтакта на макро-, мезо- и микроуровне.

При создании смазочных материалов, удовлетворяющих эксплуатационным условиям трансмиссий, отдельное внимание необходимо уделить совместимости смазочного материала и материалов трибосистемы, разработанных под строго индивидуальные условия и являющихся в ряде случаев уязвимыми при попадании в систему рабочих жидкостей с химическими свойствами, способными промотировать развитие побочных процессов, лимитирующих стадии протекания износа. В частности, речь идет о трансмиссионных маслах способных инициировать коррозионно-механическое изнашивание деталей трения [131].

Для обеспечения совместимости материалов трибосопряжений в европейских странах на сегодняшний день, в силу недостаточности производств базовых

основ высокоиндексных синтетических масел и импорта данной позиции на территории РФ, применяется кодекс, разработанный международным отраслевым объединением APIEL – Технической ассоциацией европейских производителей масел. Данный кодекс прописывает нормы оценки, виды исследований, факторы выбраковки и совместимости масел, регламентирует порядок действий и принципы создания рядов масел по классификации ACEA и позволяет не допустить на рынок продукцию, не отвечающую самым высоким требованиям машиностроительной отрасли. В отечественной литературе обозначение трансмиссионных масел регламентируется ГОСТ 17479.2-2015. Ежегодно Американский химический совет (American Chemistry Council), Североамериканский институт нефти (API) публикуют актуализированный бюллетень, в который включаются руководящие принципы по применению, совместимости базовых основ масел, химических добавок (присадок), допущенных/рекомендованных при создании различных типов масел.

Из отечественных научных школ выделим школу Б.П. Тонконогова (РГУ нефти и газа им И.М. Губкина). Основными научными направлениями работы этой школы являются [36, 132–135] разработка современных технологий получения нефтяных масел, расширение области применения альтернативных видов смазочных материалов, унификация их ассортимента, синтез новых присадок, разработка приборов и методов испытаний смазочных материалов.

Большой вклад в развитие химмотологии внесли труды А.М. Данилова, посвященные химическому синтезу присадок к маслам, разработкам смазочных материалов для экстремальных условий эксплуатации [35, 136–139].

Изучению механизма смазывающего действия пластичных смазок и масел посвящены работы И.А. Буяновского [34, 140–142]. Одной из центральных проблем в его работах является выделение эффективных смазочных материалов с высокими энергосберегающими свойствами.

Научные работы по трансмиссионным маслам посвящены, в основном, поиску новых присадок, модифицированию масел, позволяющих улучшить антифрикционные, противоизносные свойства, улучшить стабильность к окислению и расширить диапазон рабочих температур.

Модифицирование трансмиссионного масла для шлицевых соединений трансмиссий вертолета может быть реализовано двумя способами – улучшением эксплуатационных свойств штатного масла или разработкой нового смазочного материала на основе масел с низкой температурой застывания. К недостаткам применяемого масла, ограничивающим его использование, относятся высокая температура замерзания и плохая стабильность к окислению. Основным способом улучшения эксплуатационных свойств масел является модифицирование их при помощи функциональных присадок. Использование присадок позволяет значительно изменять свойства исходного масла и придавать ему необходимые для конкретных условий эксплуатации свойства. В качестве перспективного базового масла, возможного для использования в трансмиссии, могут быть выбраны синтетические масла – сложные эфиры карбоновых кислот, полиальфаолефины и полиалкилсилоксановые жидкости. Эти вещества хорошо смазывают металлические поверхности, за счет полярности молекул хорошо адсорбируются на поверхностях трения и обуславливают тем самым низкие значения коэффициента трения. Важным свойством таких масел является их способность образовывать на трущихся поверхностях антифрикционные поверхностные пленки.

Много работ ученых США посвящено поиску новых видов присадок, изучению механизмов их действия, процессов, происходящих на поверхностях трения. Так, модификацией масел с целью улучшения их триботехнических свойств занимаются A. Adhvaryu и D. Demydov (University of Arkansas, USA) [143]; совместно с J.M. Perez (Pennsylvania State University, Department of Chemical Engineering, USA) ими изучаются поверхностные пленки, которые образуют растительные масла на поверхностях трения [144]. В Китае в Tsinghua University, Department of Mechanical Engineering, под руководством Wen Shizhu ведутся исследования в области изучения физики явлений, происходящих на поверхностях пар трения, эволюции поверхностных слоев контактирующих тел в присутствии смазочных материалов [145]. В Японии существует научная школа, занимающаяся исследованиями физико-химических процессов, происходящих на фрикционном контакте трибосистемы при граничном трении (K. Nakayama из Chiba Institute of Technology и Y.

Momose из Ibaraki University) [146]. Таким образом, как свидетельствуют приведенные выше данные, формирование поверхностных антифрикционных пленок из смазочных материалов интенсивно изучается в России и других странах мира.

На процессы формирования пленок оказывают значительное влияние компоненты смазочной среды, поэтому в работах Ю.В. Попова, С.М. Леденева с соавторами [147–149] поиску высокоэффективных присадок уделяется пристальное внимание. Ими приводятся результаты синтеза высокосернистой противозадирной присадки к трансмиссионным маслам из амиленовой фракции, альфа-олефинов и других исходных продуктов. После выделения из реакционной массы получен продукт с содержанием химически связанной серы 35 %, который был испытан в качестве присадки при приготовлении лабораторных образцов минерального трансмиссионного масла типа GL-4. Проведенные лабораторные испытания полученных образцов трансмиссионных масел группы качества ТМ-4 показали, что синтезированная высокосернистая присадка обеспечивает высокий уровень противозадирных свойств.

Очевидно, что прогресс в машиностроении, авиастроении и любой современной технике связан с повышением надежности и интенсификацией работы узлов трения с соответствующим повышением их температуры. Проблема тепловой напряженности также ощущается для всех видов смазочных материалов в широком диапазоне как положительных, так и отрицательных температур. Понижение температуры окружающей среды приводит к повышению вязкости масел, в том числе и трансмиссионных, что оказывает влияние на возможность эксплуатации техники в условиях Крайнего Севера и Арктики. В частности, увеличение вязкости приводит к повышению потерь на трение в трансмиссии, что снижает её КПД. Кроме того, нарушается режим смазывания, затрудняется доступ масла в зону контакта трущихся тел, что может вызывать повышенный износ и уменьшать долговечность узлов машин. Результаты проведенных в работе [150] исследований показали, что при низких температурах снижается КПД трансмиссии из-за повышения вязкости трансмиссионного масла.

В работе [151] дан обзор частных методик исследования компонентного состава трансмиссионных масел. Результаты систематизации данных положены в основу схемы комплексного исследования трансмиссионных масел для механических трансмиссий с целью решения как классификационных, так и идентификационных задач [151]. В частности, в работе [152] проводятся исследования по влиянию эксплуатационных характеристик техники на срок службы моторных и трансмиссионных масел. С этой целью разработан метод оценки влияния температуры на процессы окисления и испарения трансмиссионных минеральных масел и предложены критерии оценки стабильности их работы [153–156].

В настоящее время успешно ведутся работы по восстановлению отработанных масел и выявлению закономерности взаимного влияния серо- и фосфорсодержащих присадок на смазочные характеристики полученных масел [157].

Перспективной основой для новых трансмиссионных смазочных материалов является сырье из возобновляемых источников – природных растительных масел. Разработке и испытанию биоразлагаемого универсального трансмиссионного масла на основе растительных масел посвящена статья [158]. В ней произведено сопоставление трибологических свойств трансмиссионных масел на основе рапсового, подсолнечного и соевого масел с характеристиками имеющегося в продаже минерального универсального тракторного трансмиссионного масла. Показана высокая эффективность разработанной смазочной композиции, которая наряду с биоразлагаемостью масла позволяет использовать его в автотракторных трансмиссиях.

Технические условия на трансмиссионные масла определяют требования ГОСТ 23652-79, в соответствии с которым для трансмиссий и зубчатых редукторов используют нефтяные трансмиссионные масла марок ТЭп-15, ТСП-10, ТАп-15В, ТСП-15К, ТСП-14гип, ТАД-17и. Помимо основы эти масла обычно содержат противоизносную, противозадирную, депрессорную, антиокислительную и антипенную присадки.

Анализ нормативной и методической литературы показал, что требования к существующим трансмиссионным маслам не в полной мере учитывают возможность эксплуатации этих масел в суровых климатических условиях, например в районах Крайнего Севера и Арктики.

В заключение отметим, что инновационные разработки, связанные с исследованием трибологических проблем смазочных материалов, должны проводиться на базе фундаментальных научных достижений, и в первую очередь – новых знаний в области физикохимии поверхностных явлений и состояния поверхности на наноуровне. Решение задачи повышения энергоэффективности смазочного материала должно достигаться за счет формирования на поверхностях трения полимерной антифрикционной пленки. Такой подход – формирование пленки – является современной тенденцией в разработке смазочных материалов.

Для условий граничного трения на физико-химические явления в зоне контакта материалов большое влияние оказывает тонкий адсорбированный на поверхности слой оксидов из различных высокомолекулярных веществ, вносимых в зону контакта при смазке и создающих таким образом граничный слой, как это отмечает в своей работе проф. В.И. Бутенко [159] и подтверждают А.С. Ахматов и акад. Р.Ф. Ганиев [160] в своих исследованиях влияния граничных смазочных слоев на физико-механические свойства поверхностных слоев контактирующих твердых тел. В этой связи в работе [160] показано, что в процессах граничного трения необходимо учитывать вандерваальсовы силы притяжения не только контактирующих твердых тел, но и граничных смазочных слоев, способных образовывать на поверхности трения смазочную пленку. Для этого необходимо разработать нанодобавки в смазочные материалы, способствующие образованию на трибоконтakte пленки с прочной химической связью с металлическим контртелом. Изучению таких нанокomпонентов посвящены исследования как в России, так и за рубежом. Однако отсутствие результатов по кинетике и механизму взаимодействия таких присадок со смазкой и металлом не позволяет ответить на вопросы о том, какова совокупность процессов, протекающих на поверхности трения при использовании масел разного химического состава с присадками, каковы состав и свойства пленок. Для этого

необходимо провести оценку совместимости этих присадок с целью подбора компонентов и их прогнозируемого поведения при трении. Цель подбора состоит в выявлении направления протекания химической реакции между компонентами и смазкой для образования защитной пленки. Как показали наши исследования, такими присадками могут быть поли- и гетерополифосфаты [161, 162].

Необходимо отметить, что перспективным решением улучшения свойств масел является их модификация. Так, повышение противоизносных свойств трансмиссионных масел путем их модификации наноразмерными порошками рассмотрено в [163–165]. В этих работах изучены добавки наноразмерных частиц бронзы BrO10F1 совместно с фторопластом, нитридом бора, фосфором и оксидом алюминия. На основании результатов лабораторных испытаний было установлено, что противоизносные свойства трансмиссионного масла ТСП-15к возможно увеличить в 1,5–2,5 раза. При этом наиболее эффективно повышает антифрикционные, противоизносные и противозадирные свойства добавка в базовое масло частиц оловянной бронзы с оксидом алюминия дисперсностью 40–80 нм. При испытаниях на машине трения обнаружено снижение момента трения на 17 %, снижение износа образцов в 2,5 раза, увеличение нагрузки и времени до заедания на 18 и 33 % соответственно по сравнению с товарным маслом [166–168].

Таким образом, повышение противоизносных свойств трансмиссионных масел достигается за счет формирования на поверхностях трения полимерной антифрикционной пленки, на процессы формирования которой оказывают влияние высокоэффективные добавки к смазочной среде. Другой весьма важной задачей является поиск критериев совместимости смазочных материалов с поверхностным слоем ионно-плазменного покрытия трибоконтакта.

Выводы по главе 1

На основе обобщения и проведенного анализа современных представлений о природе трения и механизме изнашивания трибосистем можно сделать следующие выводы и определить перспективные направления в работе.

1. Решение вопроса направленного формирования вторичных структур на поверхности трения, основанное на раскрытии механизма и кинетики их образования, позволит создать базу для разработки новых композитных материалов, обладающих способностью саморегулирования. Выявлен целый класс природных материалов класса силикатов – смешанные оксиды (структуры типа шпинели), способных при введении в незначительных количествах в полимеры повышать трибологические характеристики в несколько раз.

2. Ионно-плазменные напыления являются перспективным технологическим способом повышения износостойкости и долговечности тяжело нагруженных металлических узлов трения. Вакуумная ионно-плазменная технология позволяет получать покрытия и тонкие пленки с большим разнообразием структурных типов, включая наноструктурированные и нанокпозиционные, а также дает возможность модифицировать поверхностные слои изделий, сочетая этот технологический прием с последующим нанесением покрытий, позволяющих обеспечить структурную и химическую адаптацию контактируемой поверхности к изменяющимся условиям эксплуатации. Следует добавить, что ионно-плазменные покрытия обладают многообразием составов и архитектуры, что обеспечивает широкий исследовательский диапазон и позволяет целенаправленно варьировать их структуру и свойства для решения прикладных задач различной степени сложности.

3. Основной задачей при граничном трении является не только формирование пленок на поверхности трения из компонентов смазочной среды, но и поиск критериев совместимости (сродства) смазочных материалов с компонентами материалов ионно-плазменного нанесения покрытий.

Глава 2. ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СОПРЯЖЕНИЙ

Проведенный обзор и анализ исследований в главе 1 показал, что наличие вторичных структур на поверхностях трибосопряжения оказывает влияние на их трибологические характеристики. Вместе с тем механизм образования, а также качественный и количественный состав вторичных структур недостаточно изучены. Подтверждением этому является тот факт, что в настоящее время поиск новых присадок и функциональных добавок к композитным материалам происходит в основном путем экспериментального подбора. Поэтому изучение механизма формирования и функционирования вторичных структур позволит существенно сократить область поиска и повысит их эффективность.

2.1 Физико-механические и трибологические исследования модифицированных полимерных композитов с нанодобавками

Для проведения исследований нами рассмотрена следующая группа полимеров: поликапроамид (ПКА), полиэтилен (ПЭНД), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и фенилон (С-2). Учитывая их функциональную зависимость от температуры, нами в первую очередь исследовано влияние температуры на твердость и модуль упругости выбранных материалов.

Для нахождения такой зависимости мы воспользовались конструкцией термокриокамеры, которая описана в монографии [169]. Она представляет собой термошкаф, в котором размещается твердомер БТШПСП, а температурный режим в случае как нагрева, так и охлаждения с помощью углекислого газа обеспечивается автоматически. Твердость для этих однородных материалов определялась на обычном твердомере в широком температурном диапазоне от минус 50 °С до плюс 250 °С.

Результаты, представленные в таблице 2.1, показывают, что значение твердости с увеличением температуры интенсивно снижается для полиэтилена, поликарбоната, фторполимера до температуры +130 °С, а для фенилона незначительно снижается до температуры +250 °С и только после достижения этой температуры снижается интенсивно.

Зависимость модуля упругости E от температуры проводили на разрывной машине, снабженной термо- и криокамерой. Модуль упругости характеризует величину связи между молекулами – их подвижность, что и определяет зависимость модуля от температуры (см. таблицу 2.1).

Таблица 2.1 – Влияние температуры (от –50 °С до + 250 °С) на твердость H , МПа и модуль упругости E , МПа

Температура, °С	Однородные полимерные материалы (твердость H в МПа, модуль упругости E в МПа)							
	Фенилон		Полиэтилен		Поликарбонат		Фторполимер	
	H	E	H	E	H	E	H	E
– 50	385	4442	102	884	168	2638	114	652
– 30	360	3374	95	832	159	2576	97	621
– 10	335	3286	83	806	141	2508	76	594
+ 10	318	3204	72	782	126	2420	62	656
+ 30	310	3120	61	760	114	2340	50	608
+ 50	305	3040	54	725	104	2195	46	485
+ 70	290	2970	47	682	80	2058	43	342
+ 90	282	2912	40	632	68	1740	39	212
+ 110	276	2814	32	578	59	1580	36	92
+ 130	272	2754	28	–	51	–	32	–
+ 150	265	2685	–	–	–	–	–	–
+ 170	259	2589	–	–	–	–	–	–
+ 190	250	2552	–	–	–	–	–	–
+ 210	232	2518	–	–	–	–	–	–
+ 230	212	2298	–	–	–	–	–	–
+ 250	185	2082	–	–	–	–	–	–

Из данных таблицы 2.1 следует, что сочетание большой твердости (H) и стойкости к пластическим деформациям (H/E) выделяет фенилон среди других полиме-

ров. Действительно, одни полимеры из-за пластичности не разрушаются при больших деформациях, другие – хотя и достаточно жесткие, но при незначительных деформациях разрушаются, как, например, стеклопластик. Преимущество деталей из фенилона в том, что они не только имеют высокие прочностные характеристики, но и обладают стойкостью к пластическим деформациям. Кроме того, для фенилона в температурном интервале от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ его физико-механические характеристики – твердость и модуль упругости, в отличие от других пластмасс, меняются незначительно, что объясняется молекулярной подвижностью, обеспечивающей гибкость цепей молекул.

Таким образом, значения твердости H и модуля упругости E в зависимости от температуры позволяют в качестве полимерного связующего для антифрикционных композитных материалов подтвердить выбор фенилона (С-2).

Для проведения трибологических и спектроскопических исследований в качестве полимерного связующего для антифрикционных композитных материалов был выбран фенилон (С-2), в основной цепи макромолекулы которого содержится амидная группа $-\text{NHCO}-$, соединенная с обеих сторон ароматическими фрагментами. В качестве наполнителей были выбраны арамидное волокно марки «аримид-Т», политетрафторэтилен Ф4МБ, шпинели металлов (Mn, Mg, Fe). На основе разработанных спектрометрических методов контроля на ИК-фурье-спектрометре Series Nicolet 380 и оже-электронной спектроскопии системы SPECS предложены оптимальные способы и режимы модифицирования поверхности полимерных наполнителей.

Для проведения испытаний были подготовлены образцы из композитного материала – фенилона С-2 с наполнителями: фторполимером Ф4МБ, волокнами арамида-Т и наноразмерными добавками типа шпинелей. Порошок фенилона с наполнителями подвергался брикетированию при давлении 500 МПа и выдержке в пресс-форме в течение 1 минуты и температуре 593К.

Перед брикетированием компоненты шпинели измельчались до размеров 5–200 Нм. На рисунке 2.1 представлен график зависимости численности наноразмерных частиц (в процентах) от их размеров. Процесс измельчения проводился на бисерной мельнице Mikro Cer (Германия, фирма NETZSCH), а измерение частиц – с

помощью дифференциальной высокоскоростной седиментации на дисковой центрифуге CPS Model DC24000.

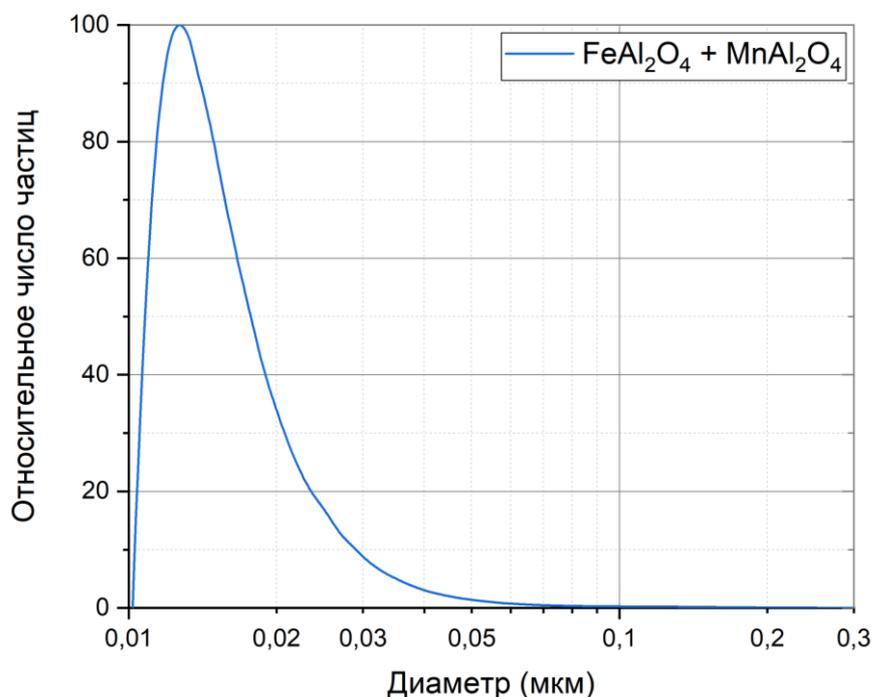


Рисунок 2.1 – Численное распределение частиц шпинели в зависимости от их размеров

Исследование физико-механических свойств нанокомпозитов с добавками путем наноиндентирования осуществлялось на приборе NanoTest 600 с использованием конического индентора с углом при вершине 90° и радиусом скругления вершины 25 мкм.

Методика исследований физико-механических свойств заключалась в циклическом «нагрузении – разгрузении» 25 уколов в пяти столбцах, с расстоянием между каждым 50 мкм. Сила вдавливания индентора устанавливалась равной 200 мН при скорости роста и падения нагрузки 0,2 мН/с. По результатам наноиндентирования были вычислены следующие физико-механические свойства: E – модуль упругости; H – твердость; H^3/E^2 – индекс пластичности, характеризующий сопротивление пластической деформации и H/E – индекс упругости, характеризующий сопротивление материала при нагружении. В таблице 2.2 представлены усредненные значения физико-механических свойств исследуемых нами композиций.

Таблица 2.2 –Физико-механические характеристики исследуемых материалов

Образец	Твердость H , ГПа	Модуль упругости E , ГПа	H / E	H^3 / E^2
Фенилон С-2	0,394712	5,95026	0,066351	0,001741
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %)	0,348743	5,130563	0,067965	0,001612
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (5 %)	0,373509	5,838349	0,063969	0,00153
Фенилон С-2 + шпинель (3 %)	0,409201	6,139847	0,066773	0,001827
Фенилон С-2 + арамид-Т (10 %)	0,391517	5,480792	0,071442	0,002001
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) +арамид-Т (5 %)	0,312454	5,148293	0,060625	0,001157
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + арамид-Т (10 %)	0,347151	4,817646	0,071604	0,001846
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (20 %) + арамид-Т (5 %)	0,246297	4,426975	0,05545	0,000781
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (20 %) + арамид-Т (10 %)	0,236304	4,113936	0,056677	0,000891
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + шпинель (5%)	0,333184	5,15427	0,064605	0,001401
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + арамид-Т (5 %)+ шпинель (3 %)	0,291777	5,085956	0,057252	0,000966

Из анализа экспериментальных данных следует, что добавление арамида-Т в матрицу фенилона С-2 практически не меняет значения микротвердости, добавление фторопласта-4МБ снижает значение микротвердости на 3–12 % в зависимости от его процентного содержания в фенилоне, а добавление шпинели увеличивает значение микротвердости на 14 %. Если проводить оценку по всем характеристикам физико-механических свойств композита, то лучшими результатами обладает фенилон С-2 с добавками «арамид-Т» и «шпинель».

Внедрение в матрицу фенилона С-2 фторопласта-4МБ, помимо добавок «арамид-Т» и «шпинель», незначительно снижает физико-механические характеристики: твердость H и модуль упругости E , оказывающие влияние на процесс трения и механизм изнашивания металлополимерных трибосистем.

На следующем этапе нами были проведены трибологические исследования выбранных на основе результатов таблиц 2.1 и 2.2 образцов из фенилона С-2 с наполнителями – фторопластом-4МБ, полиамидным волокном «аримид-Т» и шпилью металлов (Mn, Mg, Fe) с разным процентным содержанием.

Для оценки трибологических характеристик композитов были проведены испытания на машине трения ИИ 5018 по схеме «ролик – палец» (рисунок 2.2).

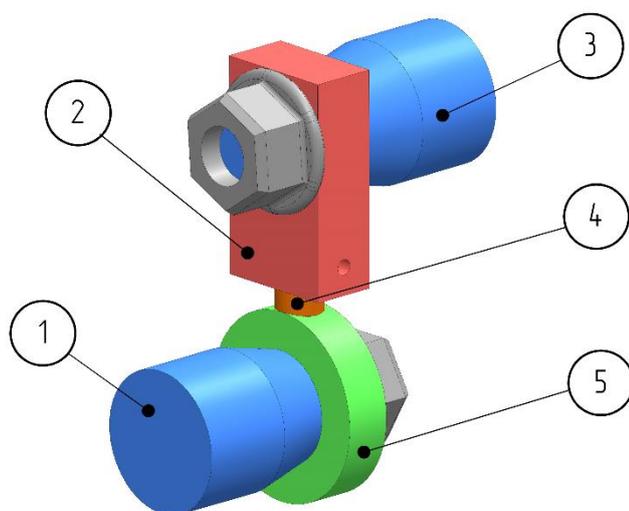


Рисунок 2.2 – Схема испытания «ролик – палец»
на машине трения ИИ 5018:

1 – вал, привод вращения контртела; 2 – державка; 3 – нагружающее устройство;
4 – образец (штифт); 5 – ролик (контртело)

Перед проведением испытания исследуемый образец прирабатывался до полного соприкосновения с контртелом. Ролик, изготовленный из стали 45, устанавливался на испытательную установку, и приводился во вращение с частотой 189 об/мин. К полимерному образцу прикладывалась нагрузка $N = 209\text{--}1020$ Н, момент трения записывался в течение всего периода испытаний (5 часов), а износ определялся по разнице весов до и после испытаний. Программой испытаний предусматривалось повышение нагрузки в 100 Н через каждые 2000 секунд. Такой режим позволил провести анализ изменения коэффициента трения в широком диапазоне нагрузок от 209 до 1020 Н.

Результаты трибологических испытаний выбранных образцов представлены на рисунках 2.3 и 2.4. Измерения весовых износов испытываемых образцов приведены в таблице 2.3. Вес роликов до и после испытания оставались без изменения. Из полученных результатов установлено: добавление к фенилону в качестве наполнителя фторопласта-4МБ в количестве 5 % (рисунок 2.3, б) и 10 % (рисунок 2.3, в) значительно снижает коэффициент трения по сравнению с фенилоном (рисунок 2.3, а), но приводит к увеличению износа (см. таблицу 2.3). Добавление в качестве наполнителя волокон арамида-Т (измельченного до 4–5 мм) практически не приводит к изменению коэффициента трения (рисунок 2.3, г), но повышает износостойкость (см. таблицу 2.3); добавление к фенилону шпинели (3 %) способствует снижению как коэффициента трения (рисунок 2.3, д), так и износа (см. таблицу 2.3).

Таблица 2.3 – Характеристика весового износа исследованных композиций

Образец	Износ, г
Фенилон С-2	0,0458
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %)	0,0627
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (5 %)	0,0582
Фенилон С-2 + шпинель (3 %)	0,0407
Фенилон С-2 + арамид-Т (10 %)	0,0321
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + арамид-Т (5 %)	0,0315
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + арамид-Т (10 %)	0,0318
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (20 %) + арамид-Т (5 %)	0,0298
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (20 %) + арамид-Т (10 %)	0,0302
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + шпинель (5 %)	0,0318
Фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + арамид-Т (5 %) + шпинель (3 %)	0,0297

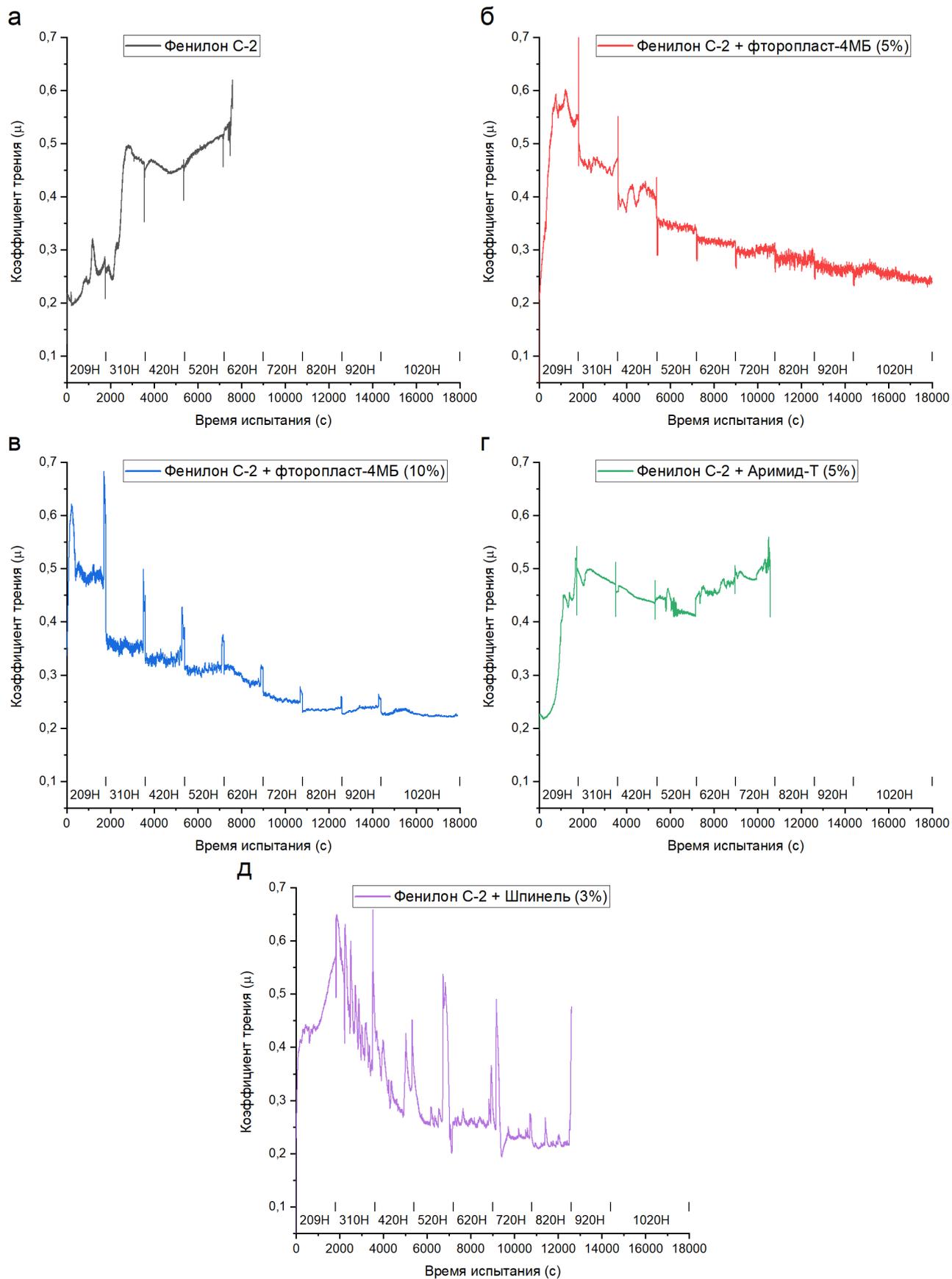


Рисунок 2.3 – Влияние нагрузки на коэффициент трения во времени испытаний (при скорости скольжения 0,4 м/с) композиций на основе фенилона С-2

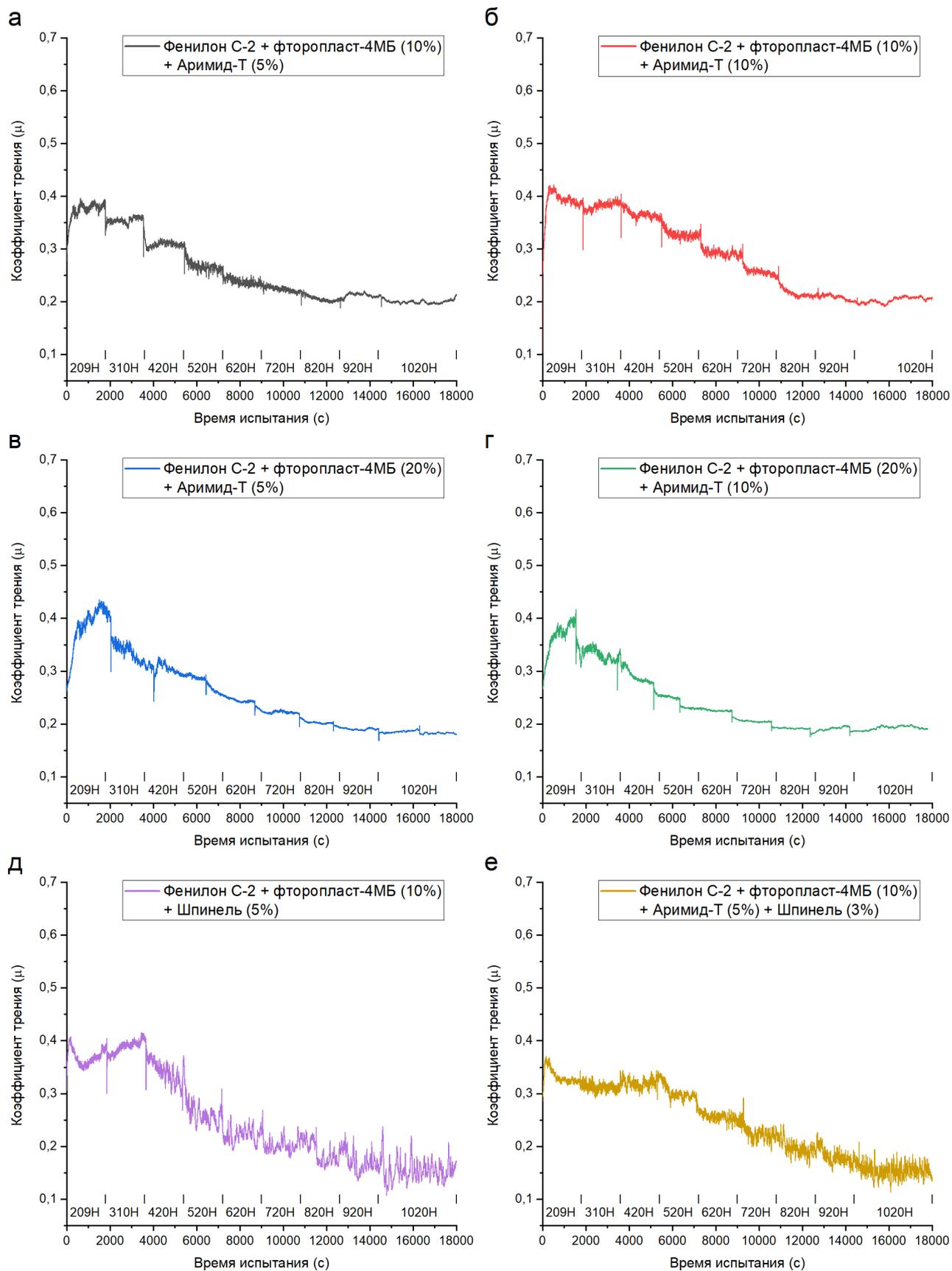


Рисунок 2.4 – Влияние нагрузки на коэффициент трения во времени испытаний (при скорости скольжения 0,4 м/с) гибридных композиций на основе фенилона С-2

Нами также проведены трибологические исследования образцов с двумя наполнителями. Так, при добавлении фторопласта-4МБ (10 %) и аримида-Т (5 %) (рисунок 2.4, *а*) и аримида-Т (10 %) (рисунок 2.4, *б*) наблюдаем снижение коэффициентов трения, а износ практически не изменяется (см. таблицу 2.3). При увеличении в качестве наполнителя фторопласта до 20 % с ариמידом-Т (5 %) (рисунок 2.4, *в*) и с ариמידом-Т (10 %) (рисунок 2.4, *з*) происходит уменьшение коэффициента трения. Наилучшие трибологические характеристики – минимальные значения коэффициента трения и износа – наблюдаются при сочетании композита в таком составе: фенилон С-2 + фторопласт (10 %) + шпинель (5 %) (рисунок 2.4, *д*) и со шпинелью в 3 % (рисунок 2.4, *е*).

При проведении спектрометрических и трибологических исследований нами учитывалась следующая особенность образцов трения. Так, по схеме испытаний «ролик – палец» достаточно сложно проводить спектральные исследования методами ИК-фурье- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) из-за круглой геометрии контробразца.

Для реализации этих требований нами была сконструирована торцевая машина трения, позволяющая проводить испытания по типу «плоский диск – палец». Схема работы машины представлена на рисунке 2.5: исследуемые образцы *1* в форме цилиндров диаметром 10 мм и длиной 30 мм в количестве трех, расположенные вертикально под углом 120° друг относительно друга и закрепленные в обойме *2*, расположенной на валу *3* электродвигателя мощностью 1,5 кВт.

Контртелом служит стальной диск *4*, фиксируемый в поворотной втулке *5*, установленной на упорном подшипнике качения *6*, который обеспечивает свободный угол поворота. К подвижной части упорного подшипника закреплена тензобалка *7*, которая препятствует поворачиванию контртела (диска *4*) под действием сил трения. Во время испытаний ведется непрерывная запись момента трения. Испытания проводились при нагрузке 1 МПа и скорости скольжения 0,5 м/с в течение 2 часов.

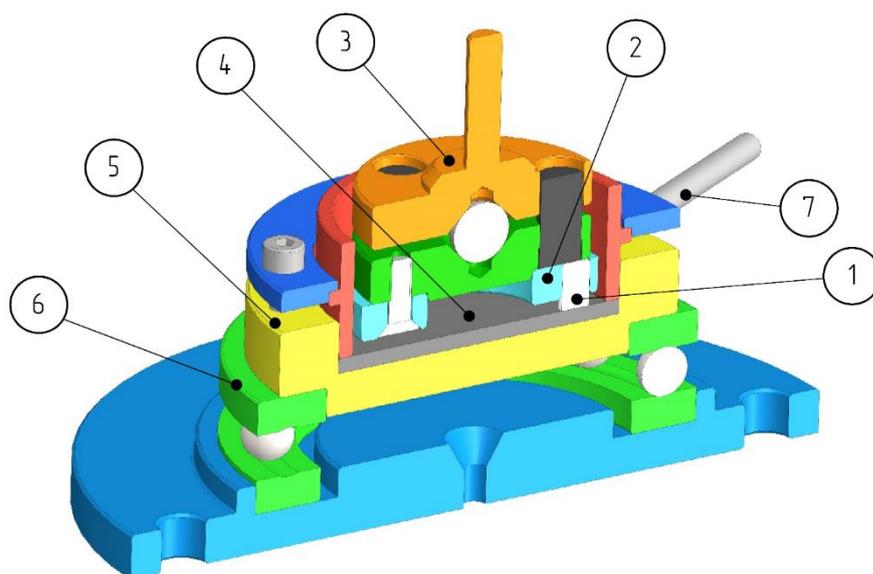


Рисунок 2.5 – Торцевая машина трения, позволяющая проводить испытания по типу «плоский диск – палец»:

1 – исследуемый образец (палец); *2* – обойма; *3* – вал; *4* – контртело (диск);
5 – втулка поворотная; *6* – упорный подшипник; *7* – тензобалка

Трибологическому испытанию на торцевой машине подвергались образцы из фенилона С-2 с такими же наполнителями, как и по схеме «ролик – палец». Результаты испытаний представлены на рисунке 2.6 (*а, б, в, г, д, е*), из которого видно, что наилучшие результаты – минимальный коэффициент трения – у образцов: фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + шпинель (5 %) (рисунок 2.6, *д*) и фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + арамид-Т (5 %) + шпинель (3 %) (рисунок 2.6, *е*).

Полученные результаты трибологических исследований позволяют считать, что основным условием минимального коэффициента трения и высокой износостойкости является образование между трущимися поверхностями вторичных структур. Для подтверждения этого нами проведена оценка качественного и количественного состава образовавшихся вторичных структур на поверхности трибоконтакта. Исследования проводили методами ИК-спектроскопии и оже-электронной спектроскопии, представленные в следующем разделе.

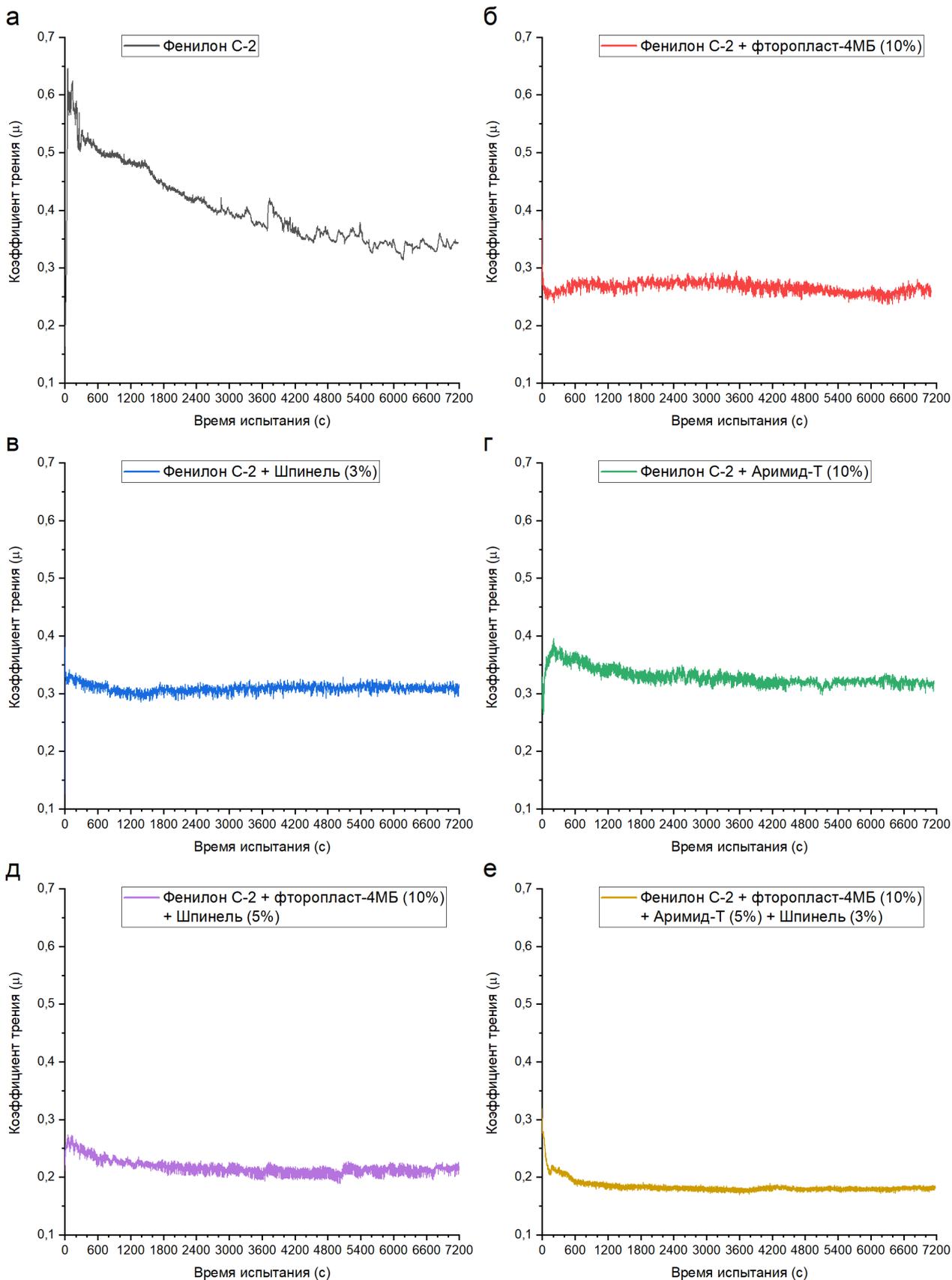


Рисунок 2.6 – Зависимость коэффициента трения от времени испытаний гибридных композиций на основе фенилона С-2 (при скорости скольжения 0,5 м/с и нагрузке 1 МПа), полученная на торцевой машине трения

2.2 Исследование механизма и кинетики образования вторичных структур методами ИК, рентгено- и оже-электронной спектроскопии

Проведенный анализ ИК-спектров образцов на основе фенилона с добавлением фторопласта 4МБ (5 %), полученных на ИК-фурье-спектрометре Series Nicolet 380, показывает, что роль фенилона С-2 как связующего заключается в том, что он способствует формированию вторичных структур. Причем уже вначале при трении на поверхности металлического контртела образуются продукты износа из фенилона С-2, и подтверждением этого является регистрация ИК-спектров полос фенилона $1300\text{--}1750\text{ см}^{-1}$. Затем, через 30 минут, в ИК-спектре появляются полосы валентной связи С–F ($1150\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), интенсивность которых увеличивается через 60 минут стабилизируется (рисунок 2.7) [170].

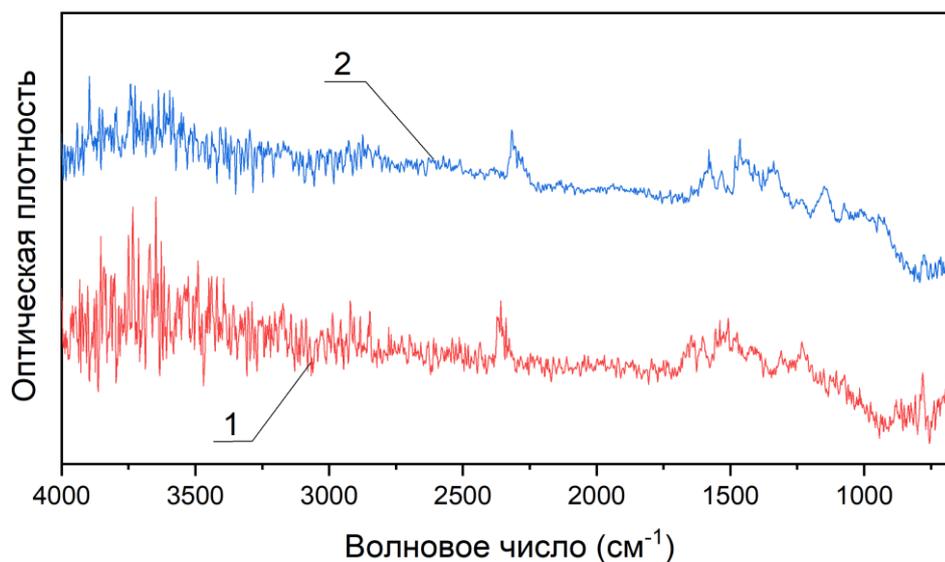


Рисунок 2.7 – Обзорный ИК-Фурье спектр поверхностного фрикционного слоя на стальном диске в процессе трибоиспытаний композиции на основе фенилона С-2 с добавлением фторопласта-4МБ (5 %): 1 – 30 мин; 2 – 60 мин

Таким образом, анализируя механизм образования вторичных структур, можно утверждать, что основным условием минимального коэффициента трения и высокой износостойкости является образование между трущимися поверхностями двухслойной структуры, выполняющей роль смазки и имеющей высокую адгезию

к стальному контртелу за счет межмолекулярного химического взаимодействия через водородную связь, возникающую между атомами Н и О, Н и F, что и способствует увеличению сил Ван-дер-Ваальса в общей энергии взаимодействия.

При этом в начальный период трения продукты износа фенилона С-2, выполняющего роль связующего, оседают и удерживаются на стальном диске.

Для получения информации об элементном составе вторичных структур, их качественного и количественного распределения в граничном слое трибосопряжения были получены обзорные и внутренние спектры с помощью РФЭС и РЭС-спектроскопии.

Исследование спектров проводили для следующих композитов: фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (5 % и 10 %); фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (20 %) + аримид-Т (5 %); фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + аримид-Т (5 %) + шпинель (3 %). На рисунках 2.8–2.15 представлены электронные спектры поверхностного слоя, сформированного на металлическом контртеле, до и после ионного травления. Ионное профилирование осуществлялось в течение 90 мин, что соответствует при выбранных нами режимах ионного источника глубине ~ 3 нм.

Спектры регистрировались с применением монохроматизированного рентгеновского $AlK\alpha$ -излучения (1486,6 эВ). Вакуум при съемке поддерживался на уровне $6,75 \cdot 10^{-10}$ мбар. Энергетическое разрешение анализатора составляло 0,45 эВ (для линии $Ag3d^{3/2}$) и ошибка при измерении величины энергий связи и ширины линий электронов составляет $\pm 0,1$ эВ, а при измерении относительных интенсивностей ± 10 %. Спектральный фон вычитался методом Ширли.

Нами также были проведены исследования по оценке глубины проникновения атомов химических элементов, входящих в состав исследуемых образцов. Для получения электронных спектров на разных расстояниях от поверхности трения по глубине было проведено ионное профилирование ионами аргона поверхности трения с помощью ионного источника, расположенного в препаративной камере системы анализа поверхности.

На рисунке 2.8 представлен рентгеноэлектронный спектр перенесенных продуктов от исследуемого образца из фенилона С-2 + 5 % фторопласта-4МБ на стальной диск, а в таблице 2.4 – концентрация и энергия связи перенесенных химических элементов. Анализ спектра (см. рисунок 2.8) и таблицы 2.4 показывает наличие в составе перенесенной продуктов кислорода, углерода, а также заметны линии азота, кальция, натрия, хлора, кремния.

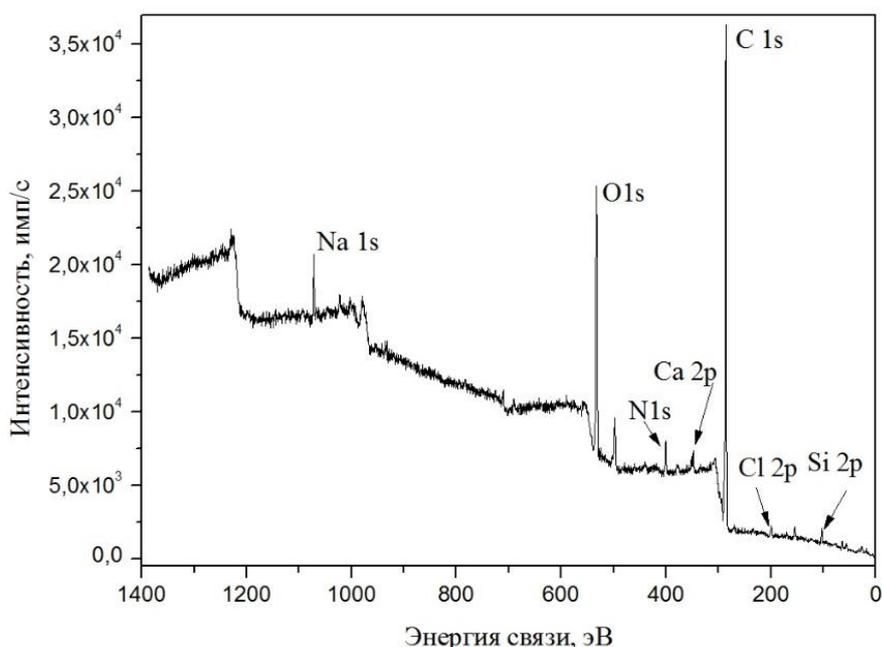


Рисунок 2.8 – Спектр РФЭС, полученный с трибоконтактной поверхности стального диска после трибологических испытаний композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (5 %)

Таблица 2.4 – Состав продуктов фрикционного переноса на стальном диске после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (5 %)

	O 1s	C 1s	N 1s	Na 1s	Ca 2p	Si 2p	Cl 2p
Энергия связи, эВ	531,4	284,3	399,1	1070,5	346,88	101,18	197,5
Содержание, ат. %	18,7	74,4	3,0	1,2	0,3	1,6	0,8

При увеличении фторопласта в композиции до 10 %: фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) – просматриваются рентгеновские спектры внутренних линий

F1s и C1s (рисунок 2.9 и таблица 2.5). При этом F1s характеризует связь F–F с энергией 684,6 эВ, а C1s – связь C–F с энергией 285 эВ и связь C–C с энергией 288 эВ.

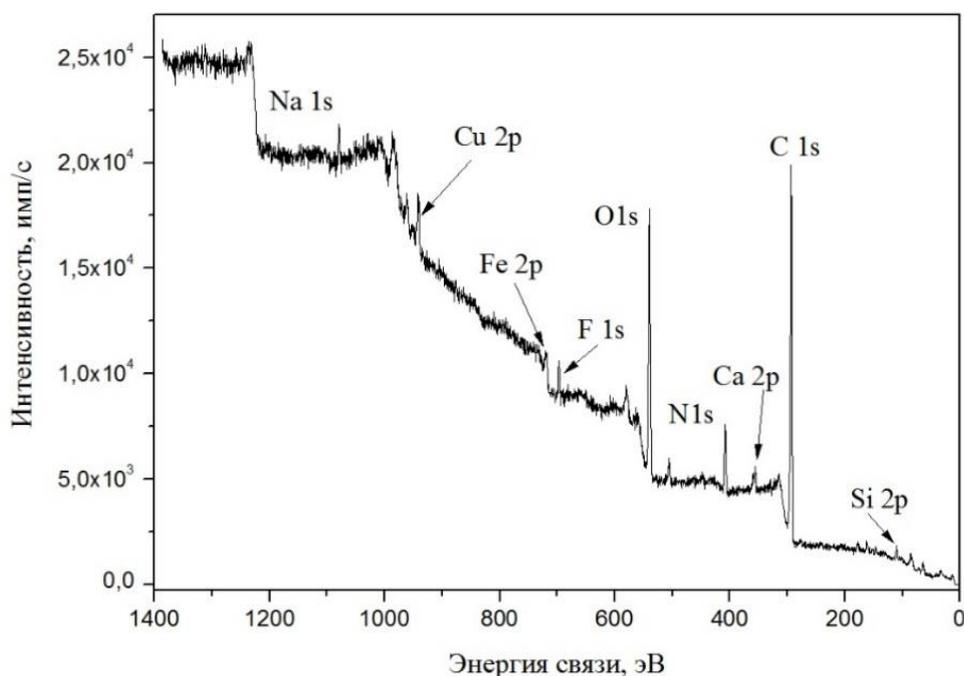


Рисунок 2.9 – Спектр РФЭС, полученный с трибоконтактной поверхности стального диска после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (10 %)

Таблица 2.5 – Состав продуктов фрикционного переноса на стальном диске после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (10 %)

	O 1s	C 1s	N 1s	F 1s	Na 1s	Ca 2p	Si 2p	Fe 2p	Cu 2p	S 2p
Энергия связи, эВ	531,3	284,7	399,9	685/688,8	1070,8	347,7	101,6	710	931,35	169,5
Содержание, ат. %	19,9	62,5	7,4	0,3/1,9	1,3	1,1	1,6	1,8	1,3	0,9

Последовательное исследование содержания химических элементов вглубь стального диска от поверхности осуществлялось, как мы уже и отмечали, в камере, где проходят подготовку для исследования образцы и в которой находится ионная

пушка мощностью ~3 Вт, при ускоряющем напряжении 2,9 keV ионов аргона Ar⁺, токе в пучке $I = 10$ мА и давлении $4,5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.

На рисунке 2.10 представлен рентгеновский спектр перенесенных продуктов фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (5 %) на глубине 3 нм от поверхности трения, а в таблице 2.6 – содержание химических элементов и их концентрации.

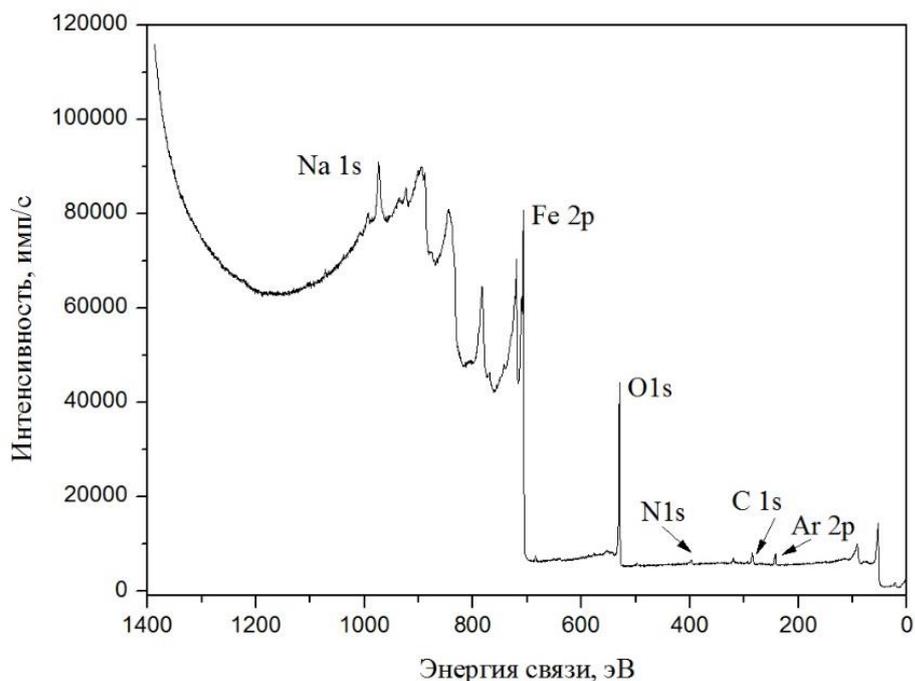


Рисунок 2.10 – Спектр РФЭС, полученный с трибоконтактной поверхности стального диска после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (5 %), на глубине 3 нм при травлении Ar⁺

Таблица 2.6 – Состав продуктов фрикционного переноса на стальном диске после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (5 %), на глубине 3 нм

	O 1s	C 1s	N 1s	Ar 2p	F 1s	Na 1s	Fe 2p
Энергия связи, эВ	530,3	285	397,06	242,3	684,6	1072,1	707,11
Содержание, ат. %	25,7	5,7	0,9	1,4	0,4	0,3	65,6

На рисунке 2.11 представлен спектр на глубине 3 нм, но при испытании образцов, содержащих 10 % фторопласта, а в таблице 2.7 – содержание химических элементов и их концентрация.

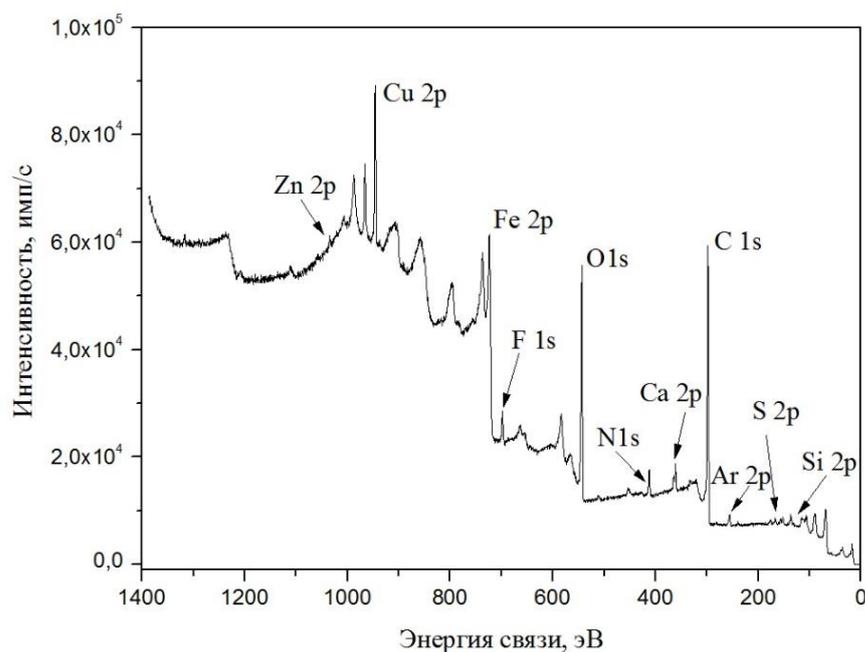


Рисунок 2.11 – Спектр РФЭС, полученный с трибоконтактной поверхности стального диска после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (10 %), на глубине 3 нм при травлении Ar^+

Таблица 2.7 – Состав продуктов фрикционного переноса на стальном диске после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (10 %), на глубине 3 нм

	O 1s	C 1s	N 1s	Ar 2p	F 1s	Ca 2p	Si 2p	Fe 2p	Cu 2p	S 2p
Энергия связи, эВ	530,5	284,8	399,1	242,5	685/688,4	347,8	94,0	710,05	932,8	163,3
Содержание, ат. %	18,4	50,8	3,4	0,6	0,3/1,5	1,3	8,4	12,8	2,0	0,5

Анализ спектров перенесенной пленки на глубине 3 нм для композитов фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (5 %) (см. рисунок 2.10) и фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) (см. рисунок 2.11) показал, что на спектрах зафиксированы линии C1s и F1s, состоящие из двух компонентов. В случае углерода одна со значениями 284,8 эВ (для 10 % фторопласта-4МБ) и 285 эВ (для 5 % фторопласта) и

характеризует связь C–C, а вторая – с энергией 292 эВ характеризует связь с F₂. Для фтора линия F1s также состоит из двух компонентов. Одна с энергией 689,5 эВ характеризует связь F–F, а другая – 685 эВ – характеризует взаимодействие ионов фтора F⁻ с металлом [169].

Добавление в композит арамида-Т в целом не меняет спектральную картину (рисунки 2.12, 2.13). При добавлении шпинели в спектре наблюдается появление Al 2p с энергией связи 74 эВ (рисунки 2.14, 2.15) и стабильная работа поверхностных структур длится значительно дольше со значительным снижением коэффициента трения.

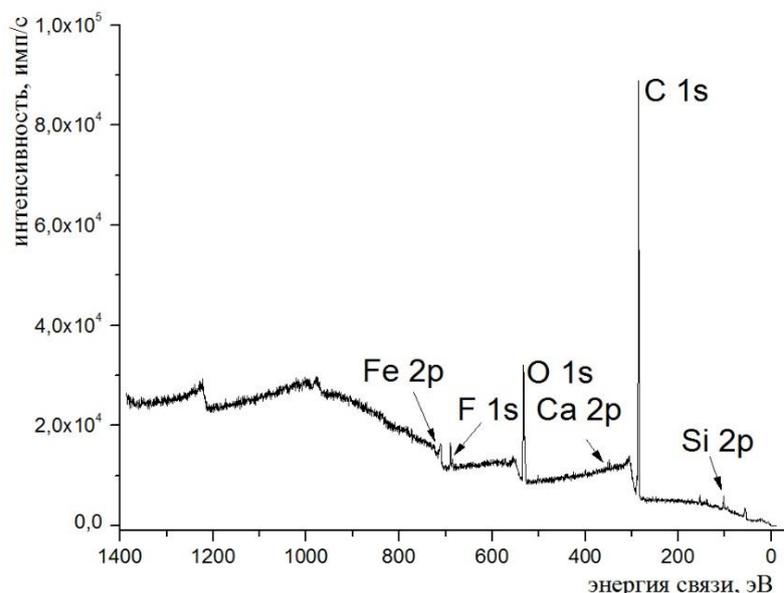


Рисунок 2.12 – Спектр РФЭС, полученный с трибоконтактной поверхности стального диска после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фторопласта-4МБ (20 %) + арамид-Т (5 %) к связующему фенилону С-2

Таблица 2.8 – Состав продуктов фрикционного переноса на стальном диске после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (20 %) + арамид-Т (5 %)

	O 1s	C 1s	F 1s	Ca 2p	Si 2p	Fe 2p
Энергия связи, эВ	532,5	285,5	689/685,1	348,0	102,3	711,1
Содержание, ат. %	15,87	79,4	1,97/0,88	0,55	0,17	1,2

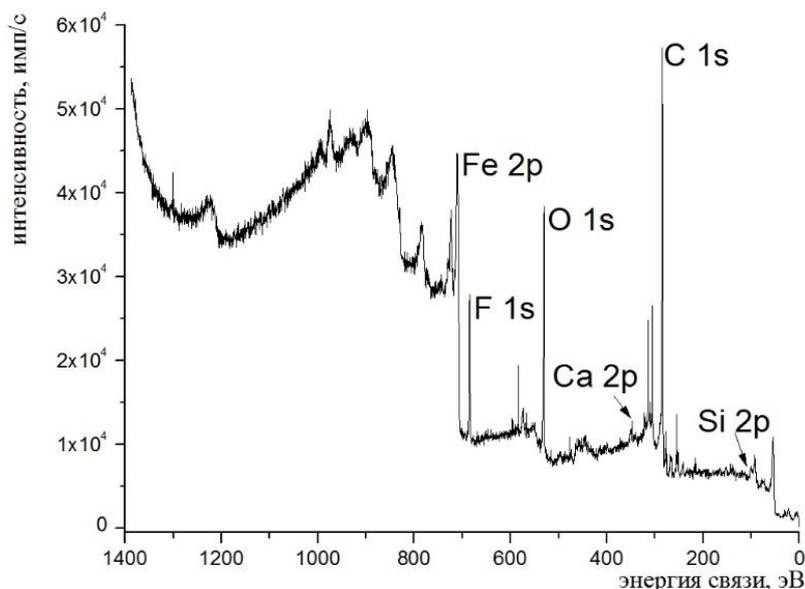


Рисунок 2.13 – Спектр РФЭС, полученный с трибоконтактной поверхности стального диска после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фторопласта-4МБ (20 %) + ариמיד-Т (5 %) к связующему фенилону С-2, после 90 мин профилирования ионами аргона

Таблица 2.9 – Состав продуктов фрикционного переноса на стальном диске после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (20 %) + ариמיד-Т (5 %), после 90 мин профилирования ионами аргона

	O 1s	C 1s	F 1s	Ca 2p	Si 2p	Fe 2p
Энергия связи, эВ	530,26	284,65	685,05	348,0	101	710,3
Содержание, ат. %	13,5	67,65	4,56	0,44	1,96	11,9

Таблица 2.10 – Состав продуктов фрикционного переноса на стальном диске после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + аримида-Т (5 %) + фторопласт-4МБ (10 %) + 3 % шпинели ($FeAl_2O_4 + MnAl_2O_4$)

	O 1s	C 1s	F 1s	Ca 2p	Al 2p	Fe 2p
Энергия связи, эВ	531,6	285,2	689/685	347,6	73,4	711,2
Содержание, ат. %	24,29	64,09	3,07/2,75	0,61	2,1	3,09

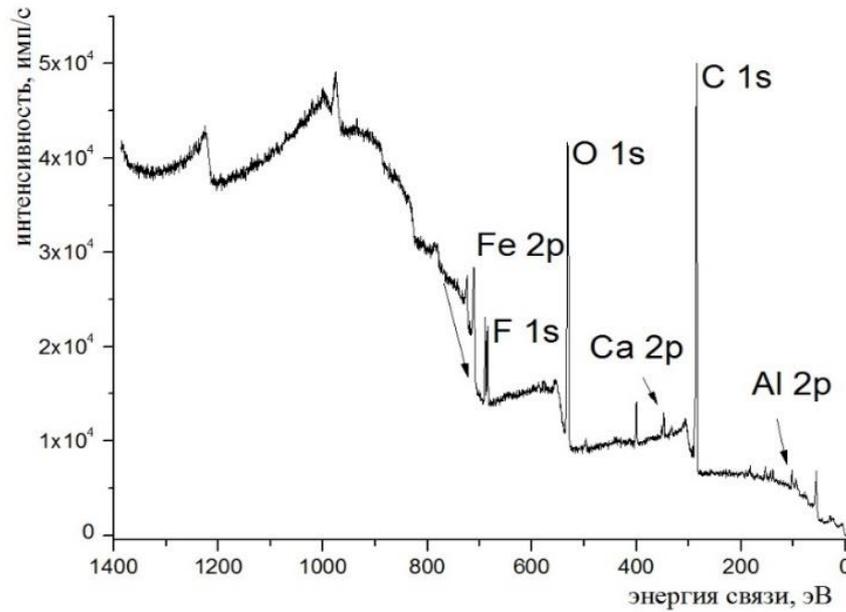


Рисунок 2.14 – Спектр РФЭС, полученный с трибоконтактной поверхности стального диска после трибологических испытаний с композицией, состоящей из аримида-Т (5 %), фторопласта-4МБ (10 %), 3 % шпинели ($\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MnAl}_2\text{O}_4$) к связующему фенилону С-2

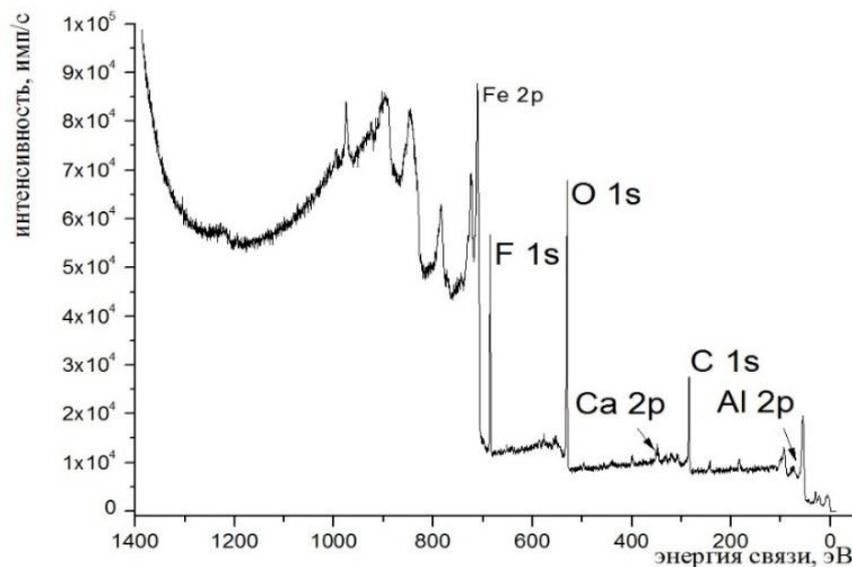


Рисунок 2.15 – Спектр РФЭС, полученный с трибоконтактной поверхности стального диска после трибологических испытаний с композицией из аримида-Т (5 %), фторопласта-4МБ (10 %), 3 % шпинели ($\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MnAl}_2\text{O}_4$) к связующему фенилону С-2, после 90 мин профилирования ионами аргона

Таблица 2.11 – Состав продуктов фрикционного переноса на стальном диске после трибологических испытаний с композицией, состоящей из фенилона С-2 + аримид-Т (5 %) + фторопласт-4МБ (10 %) + 3 % шпинели ($\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MnAl}_2\text{O}_4$), после 90 мин профилирования ионами аргона

	O 1s	C 1s	F 1s	Ca 2p	Al 2p	Fe 2p
Энергия связи, эВ	531,26	284,56	685,5	347,56	74,4	710,7
Содержание, ат. %	26,53	32,16	11,52	0,94	3,8	25,56

Следует отметить, что при ионном профилировании электронные спектры качественно не меняются, а происходит количественное изменение каких-либо компонент, что означает наличие процессов реорганизации химической связи во вторичных структурах в процессе трения.

Таким образом, на основании выполненных исследований было выяснено, что в результате фрикционного взаимодействия на поверхности металлического контртела образуется тонкий защитный слой сформированных вторичных структур. Наличие в РФЭС-спектре компоненты с энергией связи 685 эВ, которая относится к спектру фтора, дополнительно свидетельствует о наличии связи между металлом подложки (контртела) и фтором. Также результаты РФЭС-исследований, полученные нами с поверхности других трибосопряжений, указывают на образование химической связи между фрагментами молекул наполнителя, в том числе связующего С-2, с атомами железа материала подложки контртела через атомы фтора.

При проведении анализа механизма и кинетики образования вторичных структур следует остановиться на роли каждого из компонентов. Фенилон С-2 выступает в качестве не только связующего, но и материала, обладающего теплостойкостью в широком температурном интервале и выдерживающего большие нагрузки; фторопласт отличается способностью формировать при трении тонкую высокоориентированную пленку переноса с малым сдвиговым сопротивлением и разной электрической полярностью с фенилоном, что способствует увеличению сил адгезии с ним. Волокнистый наполнитель «аримид-Т» компенсирует низкие

механические характеристики фторопласта-4МБ и придает композиции высокую прочность и несущую способность.

Что касается роли шпинели, то механоактивированные мелкодисперсные частицы шпинели обладают высоким пределом прочности, что является одной из причин снижения износа композиции при их добавлении в матрицу. Также частицы шпинели, обладая развитой поверхностью и, как следствие, высокой поверхностной энергией, в процессе трения образуют ячеистую структуру на поверхности трения.

Выводы по главе 2

Проведенные исследования по изучению механизма формирования и функционирования вторичных структур позволили определить состав присадок и функциональных добавок к композитным материалам. В результате проведенной оценки количественного и качественного состава перенесенных на контртело поверхностных структур ИК-спектроскопии, рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии установлено:

– в начальный период трения на поверхности металлического контртела образуются продукты из фенилона С-2, и подтверждением этому служит регистрация ИК-спектров полос фенилона $1300\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, соответствующих связи С–О и С=О и обеспечивающих адгезионную связь со стальным контртелом. Затем, через 30 минут после начала эксперимента, наблюдается увеличение содержания продуктов фторопласта с полосой валентной связи С–F ($1150\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), интенсивность которых увеличивается и через 60 минут стабилизируется;

– анализ механизма образования вторичных структур позволяет утверждать, что основным условием минимального коэффициента трения и высокой износостойкости является образование между трущимися поверхностями двухслойной структуры, выполняющей роль смазки и имеющей высокую адгезию к стальному

контртелу за счет межмолекулярного химического взаимодействия через водородную связь, возникающую между атомами Н и О, Н и F, что и способствует увеличению сил Ван-дер-Ваальса и общей энергии взаимодействия;

– наилучшие трибологические результаты – минимальный коэффициент трения и высокая износостойкость – получены у образцов следующего состава: фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + шпинель (5 %) и фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + ариמיד-Т (5 %) + шпинель (3 %). Если анализировать роль каждого из компонентов, то следует отметить, что фенилон С-2 выступает в качестве не только связующего, но и материала, обладающего теплостойкостью в широком температурном интервале и выдерживающего большие нагрузки; фторопласт отличается способностью формировать при трении высокоориентированную пленку с малым сдвиговым сопротивлением и разной электрической полярностью с фенилоном, что способствует увеличению сил адгезии с ним; волокнистый наполнитель «аримид-Т» компенсирует низкие механические характеристики фторопласта-4МБ и придает композиции высокую прочность и несущую способность. Что касается роли шпинели, то механоактивированные мелкодисперсные частицы шпинели обладают высоким пределом прочности, что является одной из причин снижения износа композиции при их добавлении в матрицу. Также частицы шпинели, обладая развитой поверхностью и, как следствие, высокой поверхностной энергией, в процессе трения образуют ячеистую структуру на поверхности трения.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ С ВАКУУМНЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

3.1 Образцы, оборудование и технология получения вакуумных ионно-плазменных покрытий

Для получения ионно-плазменных покрытий была использована вакуумная установка *PLATIT* π^{80} (Швейцария). Напыление покрытий выполнялось при помощи двух дуговых испарителей, каждый из которых рассчитан на номинальную мощность нагрева 10 кВт. Общий вид установки показан на рисунке 3.1.

Для покрытий систем *TiAlN* и *CrAlSiN* рабочие режимы нанесения покрытий составляли следующий диапазон параметров: температура осаждения – 300–450 °С; напряжение и ток разряда дуги – 20–30 В и 60–130 А (выбор конкретного значения зависит от материала катода); потенциал смещения на подложке – 100–150 В; вакуум – $(1,3 \dots 4,7) \cdot 10^{-2}$ мбар; режим испарения – двухкатодный раздельный. Время формирования покрытия определялось толщиной и архитектурой покрытия, для всех видов покрытий оно находилось в интервале 30–180 мин. Используемая установка *PLATIT* π^{80} предназначена только для физического осаждения покрытий из паровой фазы (physical vapour deposition, PVD). Таким образом, покрытия всех исследованных в работе систем относятся к типу PVD-покрытий.

Поверхности образцов перед нанесением покрытия подвергались ионной очистке путем бомбардировки ионами аргона, время очистки – 5 мин. Затем, перед формированием основного покрытия, на ювенильную (очищенную) поверхности образцов наносили подслои титана (для покрытий *TiAlN*) или хрома (для покрытий *CrAlSiN*) толщиной порядка 250 нм с целью повышения адгезии покрытия. Нанесение покрытий осуществлялось с обеих сторон пластинчатых образцов. Их общий вид показан на рисунке 3.2. Планетарные механизмы размещения образцов в вакуумной камере позволяют ориентировать их относительно ионно-плазменного

потока так, чтобы покрытие на движущихся образцах формировалось однородно со всех сторон.

Для единообразия и сравнительного анализа результатов физико-механических и трибологических испытаний все образцы имели одинаковые размеры и форму параллелепипеда с технологическим отверстием, которое необходимо для подвески образцов в вакуумной камере ионно-плазменной установки.



Рисунок 3.1 – Общий вид вакуумной установки для нанесения ионно-плазменных покрытий

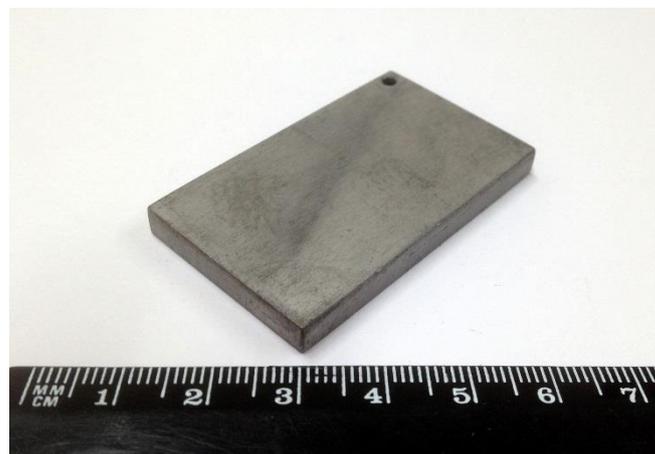


Рисунок 3.2 – Общий вид, геометрия и размеры образцов с ионно-плазменными покрытиями

В качестве материала образцов (подложек для нанесения покрытий) использованы стали 12Х2Н4А и 38ХМЮА по ГОСТ 4543-71. Сталь 12Х2Н4А относится к группе конструкционных цементуемых сталей с упрочняемой при термической обработке (ТО) бейнитной сердцевиной. Контактные поверхности изделий из этой стали подвергаются газовой цементации на глубину 0,9–1,3 мм и последующей ТО (закалка + низкий отпуск) на твердость цементованной поверхности $HRC \geq 59$. Сталь 38ХМЮА является специализированной сталью, предназначенной для

азотирования трибоконтактных поверхностей изделий. Газовое азотирование выполняется на глубину 0,3–0,8 мм с твердостью HRC \geq 82. Выбор этих сталей в качестве подложек для ионно-плазменных покрытий обусловлен их широким использованием в нагруженных трибосопряжениях транспортного машиностроения – зубчатых и червячных передачах, шлицевых муфтах и т.п. При этом часто контактная пара образуется именно разнородными (цементованной и азотированной) поверхностями этих сталей, чтобы избежать заедания и микроприваривания, характерных для контакта однородных поверхностей. В частности, цементованная сталь 12Х2Н4А и азотированная сталь 38ХМЮА применяются для изготовления соответственно наконечника и стакана шлицевой муфты хвостовой трансмиссии вертолета МИ-26.

Кроме того, применение в качестве подложек для ионно-плазменных покрытий цементованной и азотированной поверхностей практически не изучено с точки зрения адгезии таких покрытий. Этот вопрос имеет важное прикладное научное значение при использовании ионно-плазменных покрытий для повышения износостойкости ответственных тяжело нагруженных триботехнических изделий, узлов и агрегатов.

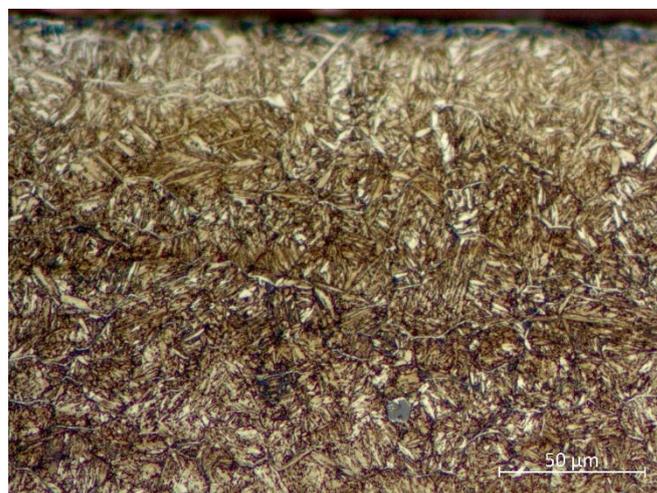
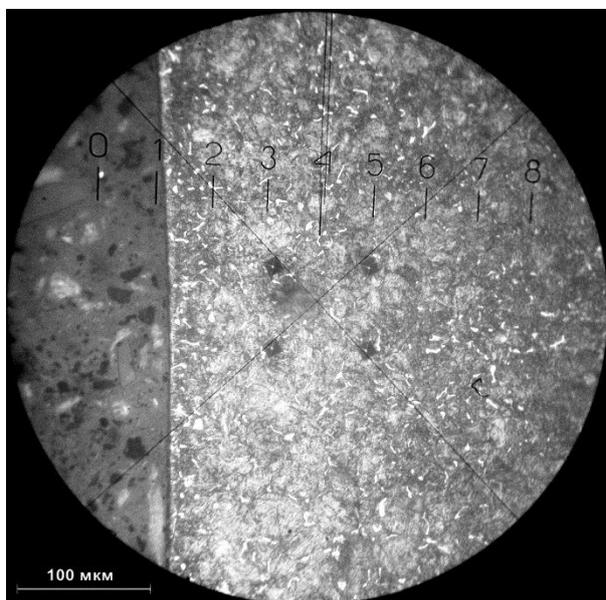
С целью аттестации образцов перед нанесением износостойких покрытий был проведен анализ их структурного состояния и твердости. Для изучения микроструктуры использовались оптические микроскопы METAM 22 PB, ZEISS Neophot-21 и электронный двулучевой микроскоп ZEISS Crosbeam 340 (SEM+FIB). Диагностику твердости проводили методами индентирования: с использованием приборов Роквелла, Виккерса, микротвердомера ПМТ-3 и многофункциональной платформы NanoTest 600.

Структура основного металла образцов (подложка для покрытий) представлена на рисунке 3.3.

Сталь 12Х2Н4А имела в использованных образцах однородную мелкозернистую структуру низкоуглеродистого легированного бейнита, что является характерной особенностью этой стали. Разброс микротвердости по сечению нескольких образцов составил от $247\text{HV}/0,1 = 2470$ МПа до $340\text{HV}/0,1 = 3400$ МПа

(соответствующий интервал средних значений диагоналей отпечатка индентора Виккерса составил 26,0–23,3 мкм). Макротвердость по Роквеллу в сердцевине образцов в целом соответствовала показателям микротвердости, приведенным выше, и имела среднюю величину HRC36.

Микроструктура цементованного слоя стали 12Х2Н4А показана на рисунке 3.3, *а*. Она представляет собой мелкоигольчатый мартенсит с дисперсными включениями избыточного цементита, расположенными по границам зерен. В световом микроскопе на рисунке 3.3, *а* отдельные кристаллиты мартенсита не выявляются. Характер распределения цементита позволяет предположить, что содержание углерода в поверхностном слое соответствует 0,9–1,0 % масс.



а

б

Рисунок 3.3 – Микроструктура поперечного сечения поверхностного слоя исходных образцов (до нанесения покрытий), оптическая микроскопия: *а* – цементованный слой на поверхности стали 12Х2Н4А (расположение поверхности на снимке – вертикальное); *б* – слой дисперсных нитридов на поверхности стали 38ХМЮА (расположение поверхности на снимке – горизонтальное)

Микротвердость цементованного слоя имела разброс от 610HV/0,1 = 6100 МПа при среднем отпечатке индентора Виккерса 17,5 мкм до 642HV/0,1 = 6420 МПа при среднем значении отпечатка – 17 мкм. Твердость цементованной

поверхности по Роквеллу составила HRC55-59. Эти значения считаются несколько заниженными, что может быть связано с недостаточной глубиной цементации для полноценного измерения твердости по шкале С на приборе Роквелла.

Исходные образцы из стали 38Х2МЮА имели каноническую однородную структуру сорбита с твердостью HRC30-32. Газовое азотирование позволяет получить на поверхности стали 38Х2МЮА слой с различной структурой, варьируя температуру и давление азота в камере газовой печи. Не вдаваясь в глубокий материаловедческий и технологический анализ процесса азотирования, отметим, что для последующего получения качественных ионно-плазменных покрытий необходимо обеспечить в поверхностном слое образцов-подложек однородный азотированный слой с равномерным распределением дисперсных нитридов γ' -фазы $(Fe,Al)_4N$ [171]. Такая оптимальная микроструктура слоя формируется при несколько повышенных температурах азотирования 570 ± 10 °С (рисунок 3.3, б). Микротвердость полученного поверхностного слоя находится на уровне 11–13 ГПа. Далее по сечению образца (в глубину от поверхности) микротвердость плавно снижается, достигая уровня примерно 4 ГПа на глубине около 400 мкм. Эту подповерхностную зону принято называть «слоем внутреннего азотирования». Фактически это сорбитная структура основного металла, феррит которой диффузионно насыщен азотом и представляет собой твердый раствор $Fe_\alpha(C,N)$.

Особенностью ионно-плазменных покрытий является точное копирование рельефа поверхности подложки. При этом медленный рост покрытия осуществляется преимущественно в направлении, перпендикулярном к поверхности. Очевидно, что при разветвленном рельефе поверхности подложки растущие соседние кристаллиты будут конкурировать между собой за «жизненное» пространство и сталкиваться друг с другом. Отсюда – искажения решетки, внутренние напряжения и локальные деформации в покрытии. Такие особенности строения покрытий, вызванные рельефом подложки, имеют название «дефекты роста». Независимо от своей толщины покрытие в точности воспроизводит рельеф поверхности подложки, все неровности которого отражаются на структуре и конфигурации внешней поверхности покрытия (рисунок 3.4, а). Поэтому при нанесении вакуумных

ионно-плазменных покрытий к качеству подготовки поверхности изделий предъявляются особые требования. Прежде всего, они связаны с шероховатостью поверхности, которая не должна быть ниже 10-го класса чистоты ($R_a \leq 0,12$ мкм; $R_z \leq 0,6$ мкм) по ГОСТ 2789-73.

Кроме того, для азотированной стали 38Х2МЮА весьма нежелательна поверхность с очень твердым моонитридным слоем γ' -фазы $(Fe,Al)_4N$, который обладает низкой адгезией к покрытиям и высокой хрупкостью, склонен к растрескиванию и выкрашиванию. Если же такой азотированный слой вдобавок формируется на стали с разветвленным рельефом поверхности, то это может приводить к формированию высоких внутренних напряжений, вызывающих расслоение или полное отслаивание поверхностных слоев подложки и покрытия (рисунок 3.4, б).

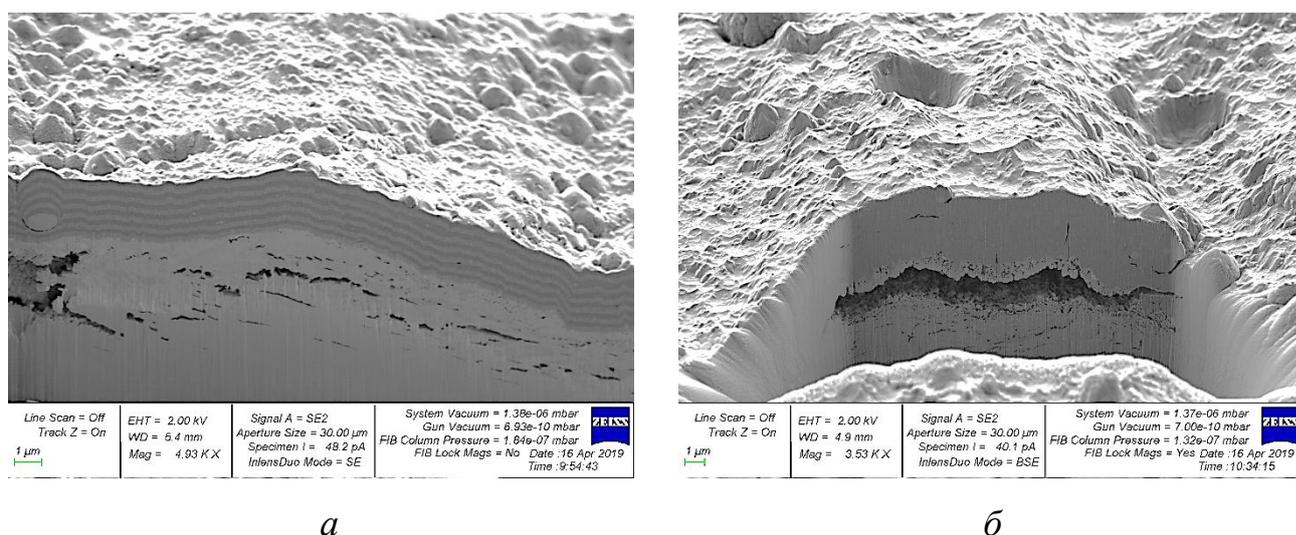


Рисунок 3.4 – Влияние качества поверхности образцов на формирование ионно-плазменных покрытий системы TiAlN, SEM:

- а* – поперечное сечение образца с дефектным поверхностным слоем и покрытием;
- б* – кросс-секция FIB в образце стали 38Х2МЮА с разветвленным рельефом, азотированным моонитридным слоем γ' -фазы $(Fe,Al)_4N$ и покрытием (отслоение)

Такие жесткие требования к технологии подготовки образцов диктуются современными мировыми стандартами производства изделий и узлов с ионно-вакуумными покрытиями для обеспечения высокой износостойкости тяжело нагруженных пар трения ответственных трибосопряжений.

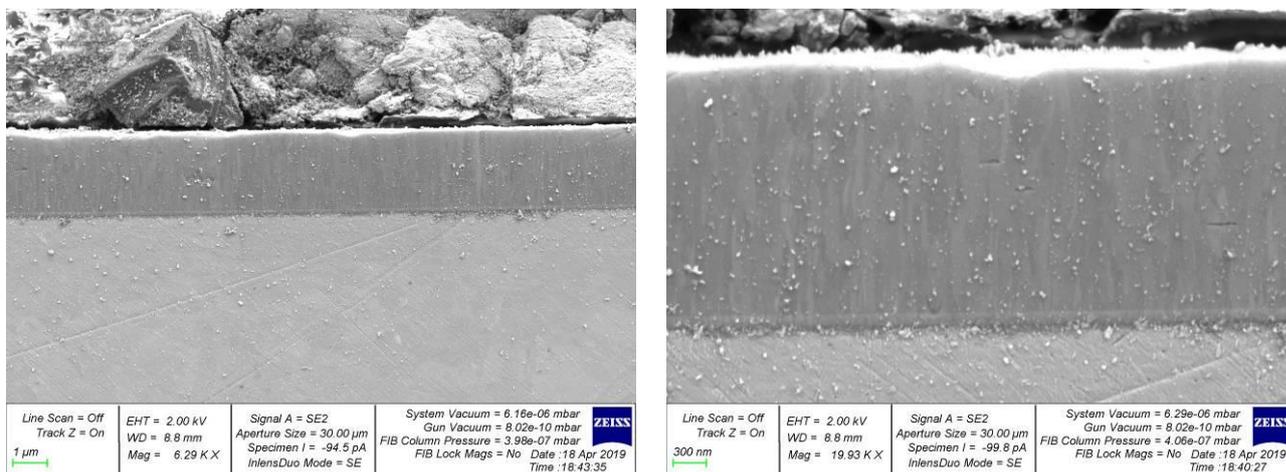
3.2 Исследование структурной организации образцов с вакуумными ионно-плазменными покрытиями

Основной объем исследований топографии, структуры и фрактографии покрытий, а также изучения поверхностей трения выполнен методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В этой части работы задействованы сканирующие электронные микроскопы (SEM) ZEISS EVO MA 18 и ZEISS CrossBeam 340. Последний из них оснащен ионным источником (FIB), с помощью которого возможно выполнение операций ионного травления поверхностей и изготовление кросс-секций (точные сечения заданной формы) в вакуумной камере микроскопа. Химический анализ исследуемых поверхностей выполнялся с помощью энергодисперсионных рентгеновских детекторов (EDAX) модели X-Max 50N (Oxford Instruments), встроенных в электронный микроскоп. Размерная оценка толщины покрытий и их слоев (показанная далее на микрофотографиях) выполнена с использованием ПО AZtec, установленного на электронных микроскопах.

Для исследования были выбраны ионно-плазменные покрытия систем TiAlN и CrAlSiN благодаря возможности получения в них различных вариантов структуры и исследования влияния структурного фактора на свойства покрытий. При выполнении работы в покрытии TiAlN реализованы монослойная (1D) и многослойная (2D-композит) конфигурации структуры с изменяемой толщиной слоев, а также с постоянной и градиентной концентрацией элементов. В среднем распределение элементов в составе покрытий составляло Ti:Al:N = 25:25:50 (в ат.%) или Ti:Al:N = 45:25:30 (в масс.%), соотношение алюминия к титану в покрытиях этой системы находилось в пределах 1,0–1,12 (в ат.%) или 0,51–0,63 (в масс.%). В силу использования ионно-плазменной технологии и оборудования в покрытиях TiAlN проблематично формирование пространственной гетерофазной структуры типа 3D-композита. Для реализации этого структурного типа в покрытиях была использована система CrAlSiN. Её выбор обусловлен способностью кремния в сочетании с алюминием к образованию неоднородных наноструктур в нитридных системах, известной из научной литературы по ионно-плазменным тонким пленкам [14, 29,

31]. Эта особенность является следствием того, что нитриды Si_3N_4 и AlN не растворяются друг в друге [172–174]. Также формированию гетерогенного строения покрытий этого типа способствует наличие большого количества устойчивых двухкомпонентных соединений на диаграмме фазовых равновесий системы Cr-Al-Si-N [175].

Типичные структуры исследованных покрытий нитридных систем (в поперечном сечении) и распределение в них химических элементов представлены на рисунках 3.5–3.12. Типология структур включает четыре «архитектурных» типа: монослойные, многослойные и пространственные гетерофазные структуры, причем многослойные покрытия представлены покрытиями с толщиной слоев 150–200 нм (толстослойные) и 30–60 нм (тонкослойные).



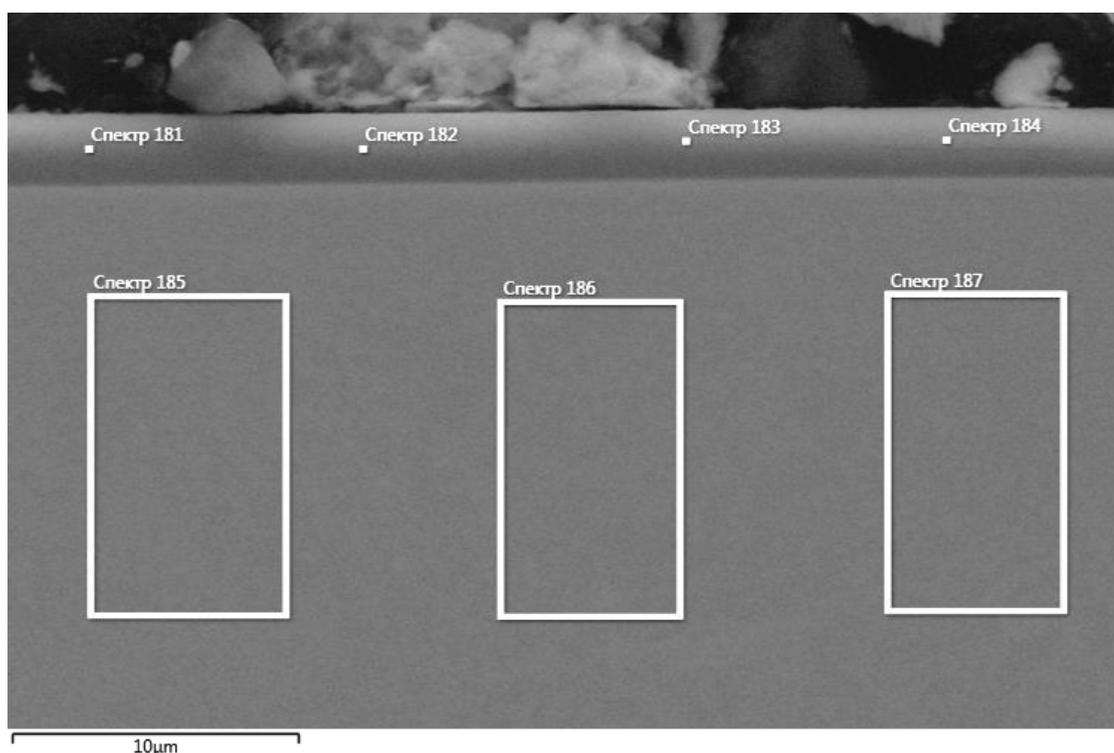
a

б

Рисунок 3.5 – Строение нитридного монослойного покрытия TiAlN в поперечном сечении при различном увеличении (SEM, микрошлиф)

Диапазон толщин покрытий составил 1–4 мкм. Минимальную толщину имели покрытия системы CrAlSiN (0,8–1,4 мкм), у покрытий системы TiAlN толщина находилась в пределах 1,6–4,0 мкм.

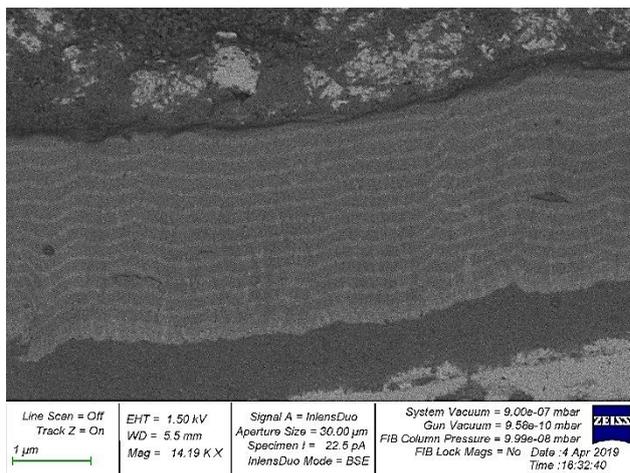
Характерные структурные особенности исследованных покрытий следующие:



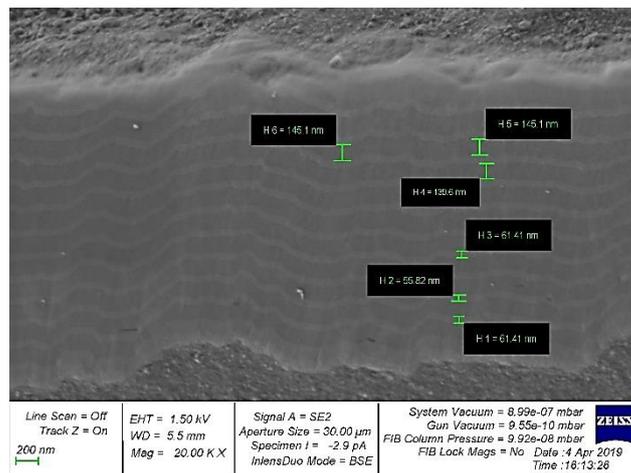
Название спектра	Спектр 181	Спектр 182	Спектр 183	Спектр 184	Спектр 185	Спектр 186	Спектр 187
N	47.05	47.97	47.93	43.23			
O	5.78	4.66	7.72	13.90			
Al	21.13	21.03	20.21	19.50			
Si	0.07				0.98	0.91	0.99
S					0.22		
Ti	25.98	26.34	24.15	23.37	0.24	0.25	
Cr					2.50	2.53	2.49
Mn					0.88	0.91	0.79
Fe					94.85	94.71	95.02
Ni					0.33	0.40	0.50
Mo						0.28	0.21
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Рисунок 3.6 – Распределение химических элементов (% атом.) в поперечном сечении монослойного покрытия системы TiAlN (EDAX)

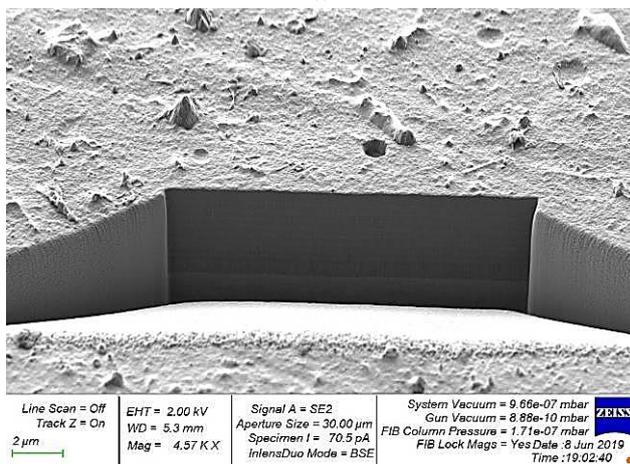
1) результаты СЭМ демонстрируют высокую плотность прилегания покрытий к подложке (рисунки 3.7, а, б, г), что свидетельствует об их высокой адгезии (для получения более точных данных об адгезии необходимо проведение специальных испытаний);



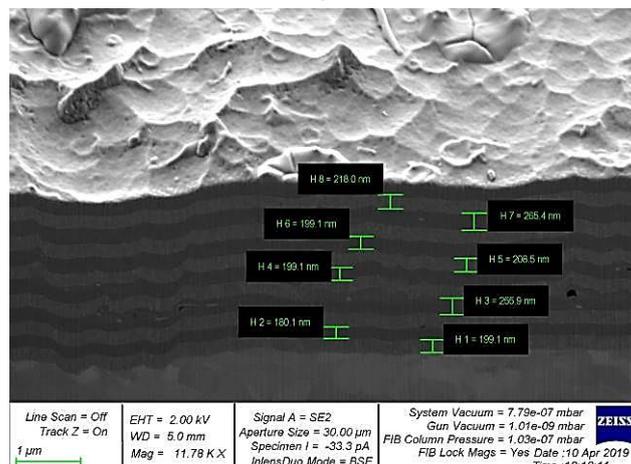
a



б



в



г

Рисунок 3.7 – Строение нитридного многослойного покрытия TiAlN

с «толстыми» слоями в поперечном сечении (SEM):

a, б – поперечное сечение при различном увеличении, микрошлиф; *в, г* – общий вид кросс-секции FIB образца с наклоном изображения в сторону детектора 23 град. (*в*) и структура покрытия, наблюдаемая на стенке кросс-секции (*г*)

2) известно, что металлы плохо смачивают нитриды, поэтому при формировании нитридных покрытий для повышения адгезии рекомендуется предварительное нанесение на подложку подслоя металла, стоящего в системе покрытия первым; с этой целью использовались подслои титана и хрома толщиной 170–460 нм, среднее значение которых составило 254 нм; наиболее показательная картина состояния подслоя в покрытиях представлена на рисунках 3.5, *a, б* и 3.9, *a, б*;

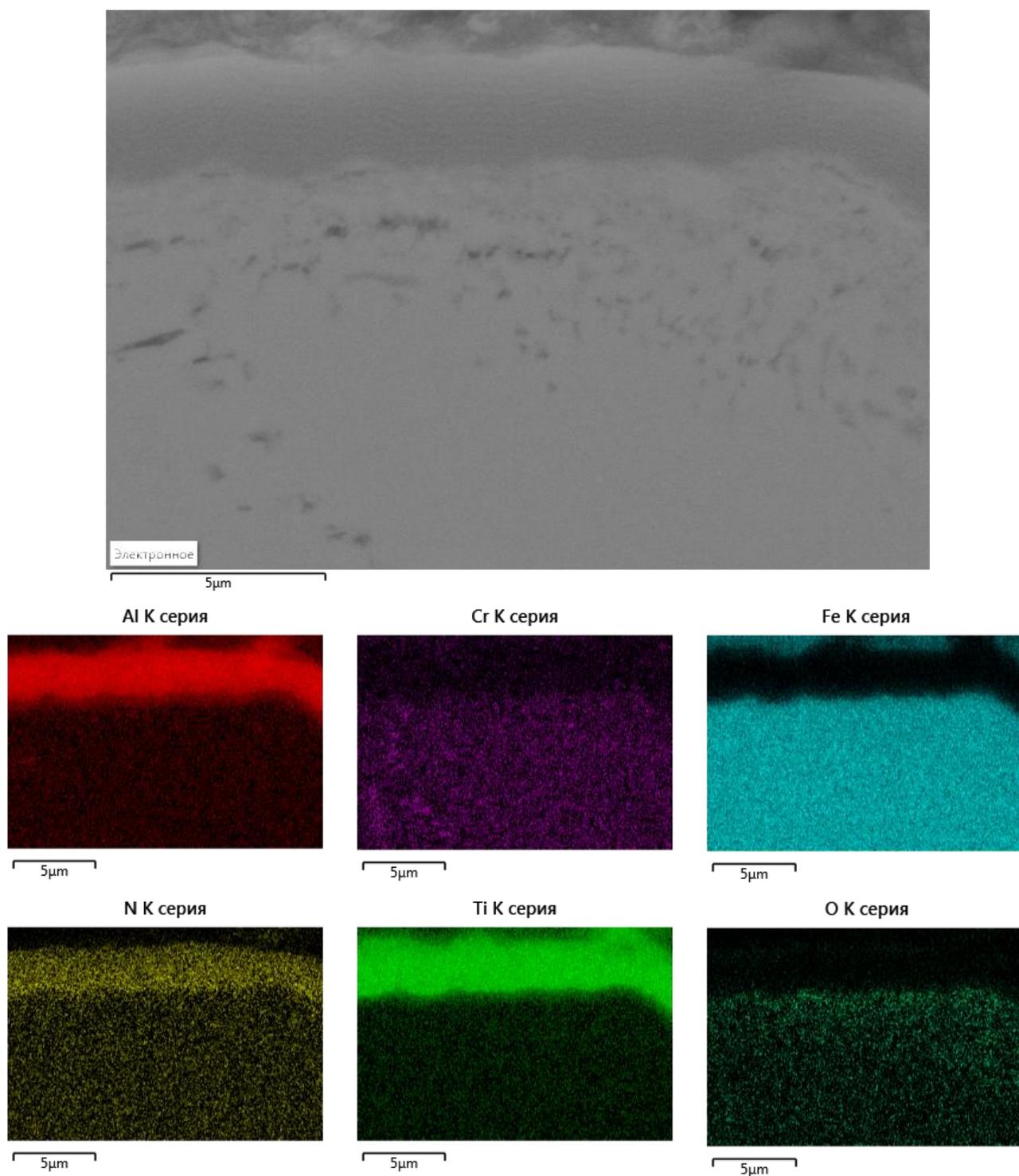


Рисунок 3.8 – Цветовая карта распределения химических элементов в поперечном сечении многослойного покрытия TiAlN с «толстыми» слоями (EDAX)

3) при формировании покрытий с монослойной структурой распыление проводилось одновременно с двух катодов; для получения многослойных покрытий распыление производилось путем поочередного переключения катодов; в этом

случае каждый слой покрытия TiAlN априорно должен состоять из разных нитридов TiN и AlN, однако, в силу малой толщины слоев и наличия между ними переходных зон, получение точного послойного распределения элементов весьма проблематично.

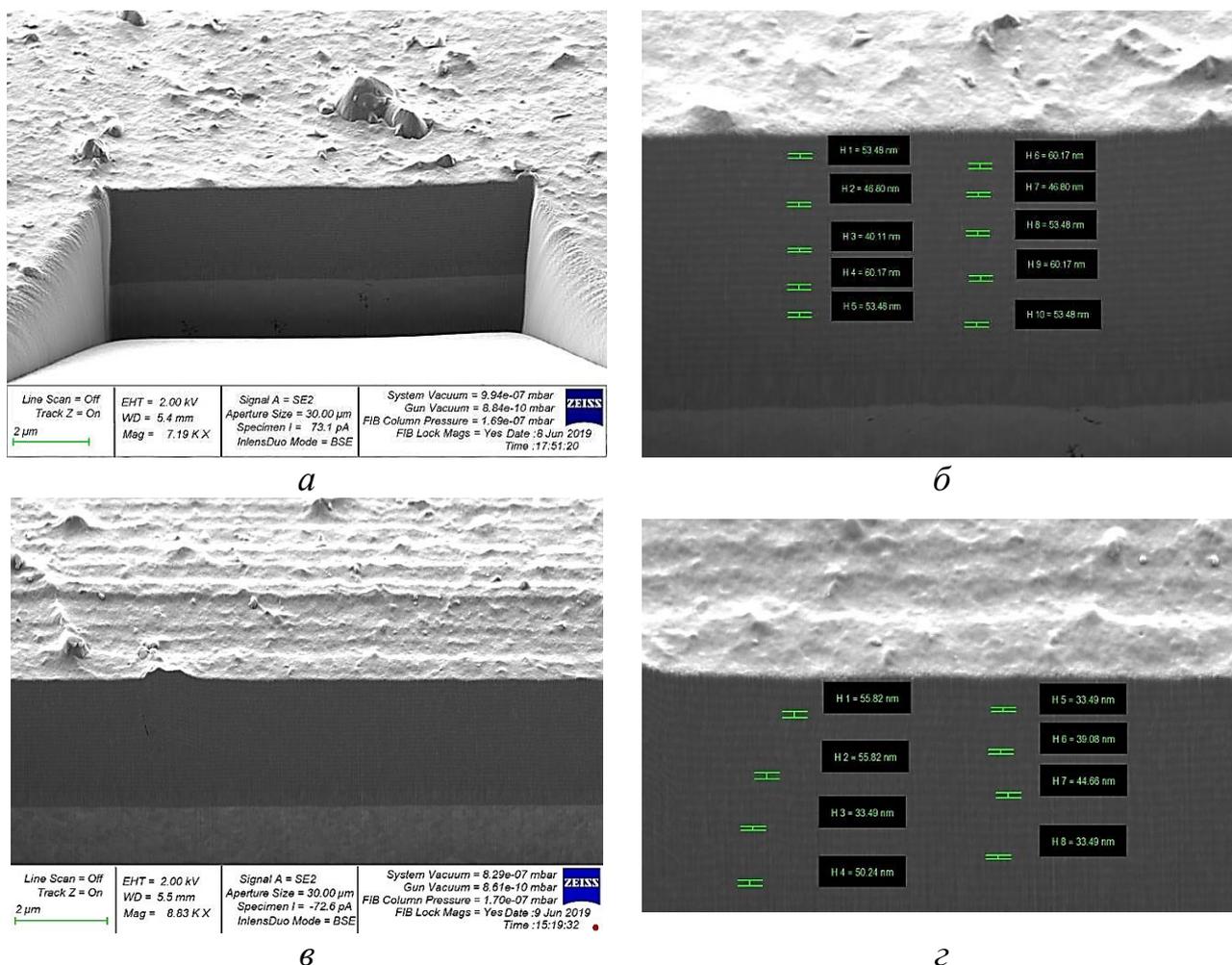
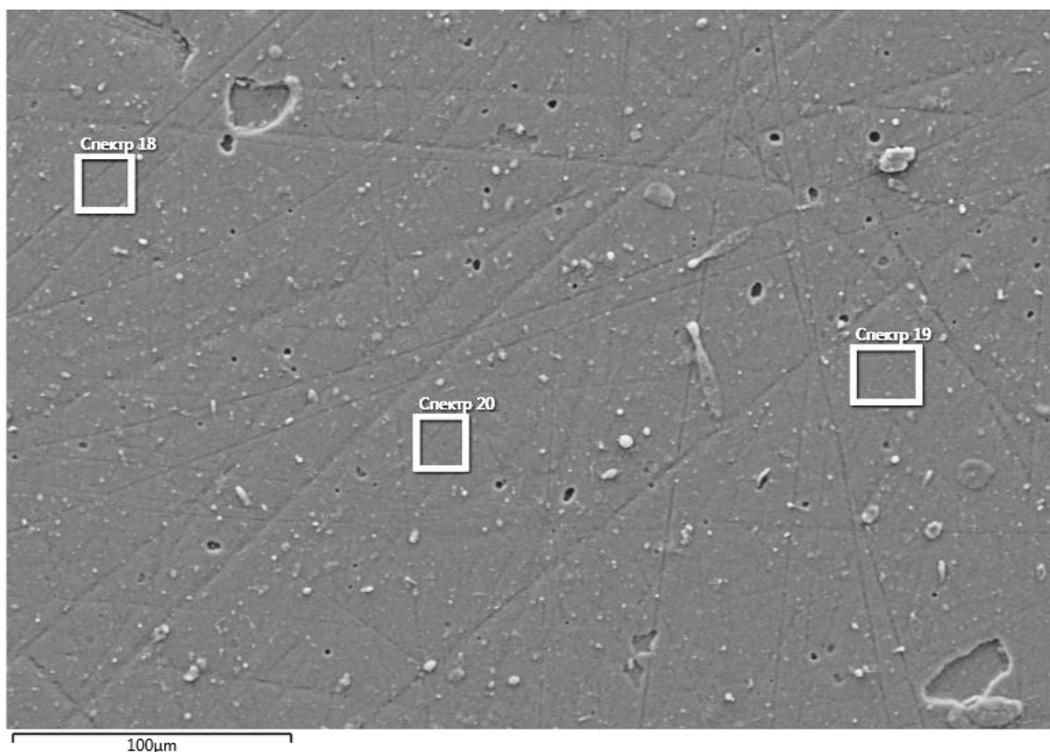


Рисунок 3.9 – Строение нитридного многослойного покрытия TiAlN с «тонкими» слоями (SEM, кросс-секции FIB с наклоном изображения в сторону детектора 15–28 град.):

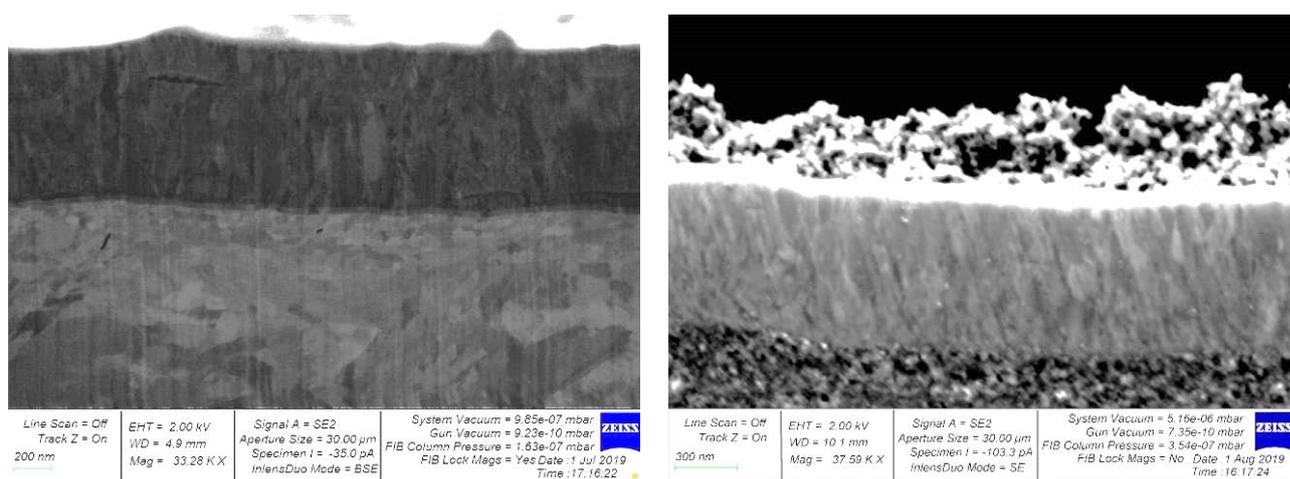
а, б – общий вид кросс-секции (*а*) и структура покрытия, наблюдаемая на стенке кросс-секции (*б*); *в, г* – структура покрытия, наблюдаемая на стенке кросс-секции образца



Название спектра	Спектр 20	Спектр 18	Спектр 19
N	46.90	45.51	45.57
O		1.61	1.46
Al	25.57	25.61	25.51
Si			0.07
Ti	26.98	26.79	26.94
Fe	0.46	0.47	0.44
Ni	0.10		
Сумма	100.00	100.00	100.00

Рисунок 3.10 – Распределение химических элементов по поверхности многослойного покрытия TiAlN (EDAX)

Характерной структурной особенностью покрытий системы CrAlSiN, помимо гетерофазной пространственной неоднородности, является наличие определенной кристаллографической ориентации структуры, хорошо видимой на рисунке 3.11. Кристаллиты в покрытии имеют волокнистую форму, несколько разориентированы относительно друг друга и имеют плотное (беспористое) прилегание. Такое строение покрытия соответствует зоне T на известной диаграмме Мовчана – Демчишина – Торнтонна [176, 177], которая формируется при сравнительно низкой гомологической температуре $T^* = T/T_{пл} \leq 0,5$ (где T – температура нанесения покрытия, а $T_{пл}$ – температура плавления, °К) и характеризуется сжимающими напряжениями.



a

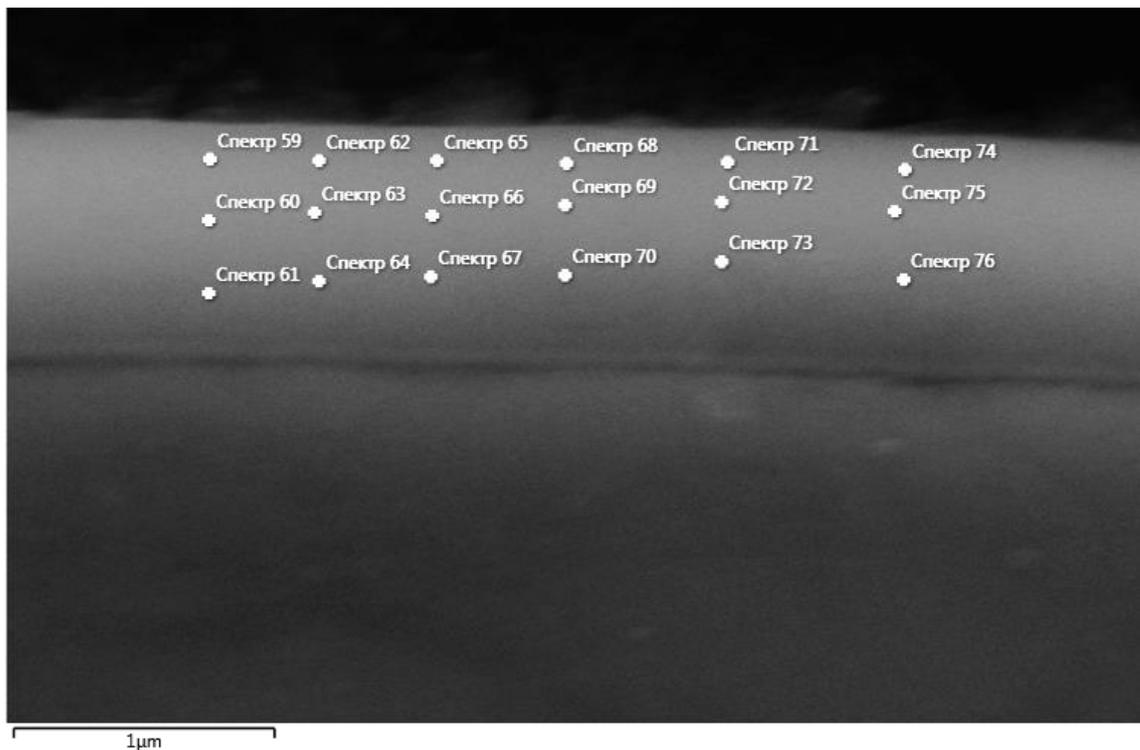
б

Рисунок 3.11 – Строение нитридного покрытия системы CrAlSiN с монослойной гетерогенной структурой (SEM, поперечное сечение):

a – кросс-секция FIB покрытия; *б* – микрошлиф покрытия

Химический состав покрытия CrAlSiN по сечению стабилен в отношении Cr, Al и Si (рисунок 3.12). Содержание же N и O изменяется по глубине в противоположных направлениях: азот от поверхности в глубину покрытия возрастает (в 1,5–2,0 раза), а кислород убывает (в 2,0–3,0 раза). Эти данные, так же как и наличие в покрытии Fe, свидетельствуют о насыщении покрытия как из окружающей среды (кислород), так и из основного металла (железо). Причем кислород, по-видимому, замещает азот в кристаллической решетке фаз, формирующих структуру покрытия. Это может происходить во время пробоподготовки образцов, поскольку в атмосфере рабочей камеры кислород не присутствует. Железо же диффундирует в покрытие в процессе нанесения. С теоретической точки зрения образование диффузионной зоны железа, равной толщине покрытия, при условии, что Fe не образует в покрытии или на границе «покрытие – подложка» новых фаз, должно благоприятно сказываться на адгезии покрытия.

В целом же исследованные ионно-плазменные покрытия нитридных систем TiAlN и CrAlSiN по составу и строению соответствуют заявленным техническим требованиям.



Название спектра	Спектр																	
	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76
N	50.21	48.51	45.41	31.57	50.56	48.05	25.69	50.39	49.53	41.86	50.51	49.87	28.07	38.71	51.13	24.22	31.08	51.21
O	15.18	10.92	8.13	29.63	13.32	8.79	27.96	14.21	9.51	21.18	15.07	8.43	26.16	23.85	9.91	28.15	26.86	8.97
Al	13.22	14.90	15.88	13.58	13.64	15.39	15.93	13.16	14.82	12.44	12.68	15.04	15.57	12.52	14.28	17.09	13.99	14.45
Si	3.06	3.47	3.53	3.90	3.22	3.60	4.70	3.10	3.46	3.72	3.00	3.45	4.34	3.62	3.35	4.43	4.09	3.37
Ti		0.07	0.09															
Cr	15.13	18.79	21.51	15.64	16.19	20.28	19.00	15.47	19.18	15.97	15.03	19.62	18.23	15.68	17.76	18.59	16.76	18.25
Fe	1.48	2.19	4.53	2.95	1.63	3.11	3.13	1.55	2.48	1.91	1.53	2.53	2.96	2.30	1.90	2.67	2.98	1.90
Ni	0.19	0.20	0.12					0.21										
Cu	1.52	0.96	0.66	2.72	1.44	0.79	3.58	1.92	1.01	2.93	2.18	1.06	4.67	3.32	1.67	4.85	4.22	1.86
Сумма	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Рисунок 3.12 – Распределение химических элементов (EDAX, % атом.) в поперечном сечении монослойного гетерогенного покрытия системы CrAlSiN

Исследование влияния структуры покрытий на механические и трибологические свойства трибоконтакта является одной из задач диссертационной работы. Поэтому в настоящем разделе 3.2 представлено морфологическое многообразие структур исследуемых покрытий. Целевое назначение раздела состоит в аттестации покрытий, которая является логическим дополнением раздела 3.1, где была представлена аттестация образцов-подложек до нанесения покрытий.

3.3 Анализ образцов с вакуумными ионно-плазменными покрытиями методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

В разделе 3.2 приведены данные исследований состава и строения ионно-плазменных покрытий металлокерамических нитридных систем. Если в покрытиях системы TiAlN с наноразмерными слоями распределение элементов в покрытии вполне предсказуемо и в пределах слоя может считаться однородным, то в гетерофазном покрытии системы CrAlSiN степень неоднородности состава по толщине покрытия пока нам неизвестна. А её наличие может оказывать существенное влияние на триботехнические характеристики покрытия. Поэтому в настоящем разделе представлены результаты исследований покрытия CrAlSiN методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (далее – РФЭС) с помощью системы анализа поверхности SPECS (Германия).

В качестве возбуждающего излучения была выбрана AlK α – рентгеновская монохроматизированная линия с энергией 1486,6 эВ. Энергетическое разрешение анализатора при постоянной энергии пропускания составило 0,45 эВ на линии Ag 3d_{3/2}. Вакуум при съемке спектров поддерживался на уровне 8·10⁻¹⁰ мбар.

С поверхности образцов, содержащих покрытие, были записаны обзорные спектры. По обзорным спектрам был исследован как качественный, так и количественный состав поверхности покрытия. Помимо этого, по электронным линиям спектра РФЭС позволяет атрибутировать химические связи элементов, находящихся на поверхности покрытия. Экспериментально было установлено, что эта связь изменяется по глубине. Для анализа информации об этих изменениях были получены электронные спектры на разной глубине от исследуемой поверхности покрытия. Аналитическая система SPECS обеспечивает возможность послойного распыления поверхности и получения спектров на каждой глубине. Полученные экспериментальные спектры при помощи встроенного программного обеспечения системы SPECS могут быть

разложены на составляющие, каждая из которых характеризует индивидуальную специфическую химическую связь атомов элемента, обнаруженного на исследуемой поверхности.

На рисунке 3.13 представлены обзорные спектры как с поверхности образца 1, содержащего многослойное покрытие, так и электронные спектры 2–5, полученные с поверхности того же образца после ионного профилирования аргоном. Ионное профилирование необходимо для исследования строения поверхности, сформированной в результате вакуумного ионно-плазменного нанесения, так как на поверхности металлического образца после его нахождения в воздушной среде обычно находятся углеводородные загрязнения, которые уменьшают интенсивность спектров и их контрастность. С сильно развитой поверхности образцов за счет её шероховатости также получают слабоинтенсивные рентгеновские фотоэлектронные спектры. В исследуемых образцах на интенсивность электронных линий образцов влияют оба фактора. Чтобы отделить эти факторы друг от друга, вначале снимали рентгеновские фотоэлектронные спектры с исходной поверхности, а затем осуществляли травление поверхности ионами аргона.

На рисунке 3.14, отдельно, в большем масштабе, в диапазоне энергий 200–0 эВ приведены электронные спектры с исходной поверхности, а также с поверхностей после профилирования. Как следует из спектров рисунков 3.13 и 3.14, сформированное покрытие вплоть до 60 мин травления состоит из атомов хрома, алюминия, кремния, азота, кислорода и углерода (до 20 мин) с различным концентрационным составом. Особенности различного их концентрационного распределения будут обсуждаться ниже. Скорость травления при ускоряющей разнице потенциала 3 кВ составила около $1,85 \text{ \AA}/\text{с}$. Поверхность покрытия стравливалась довольно быстро, толщина покрытия составляла примерно 1 мкм. Ионное профилирование продолжалось до появления атомов железа, т. е. до достижения поверхности стальной подложки.

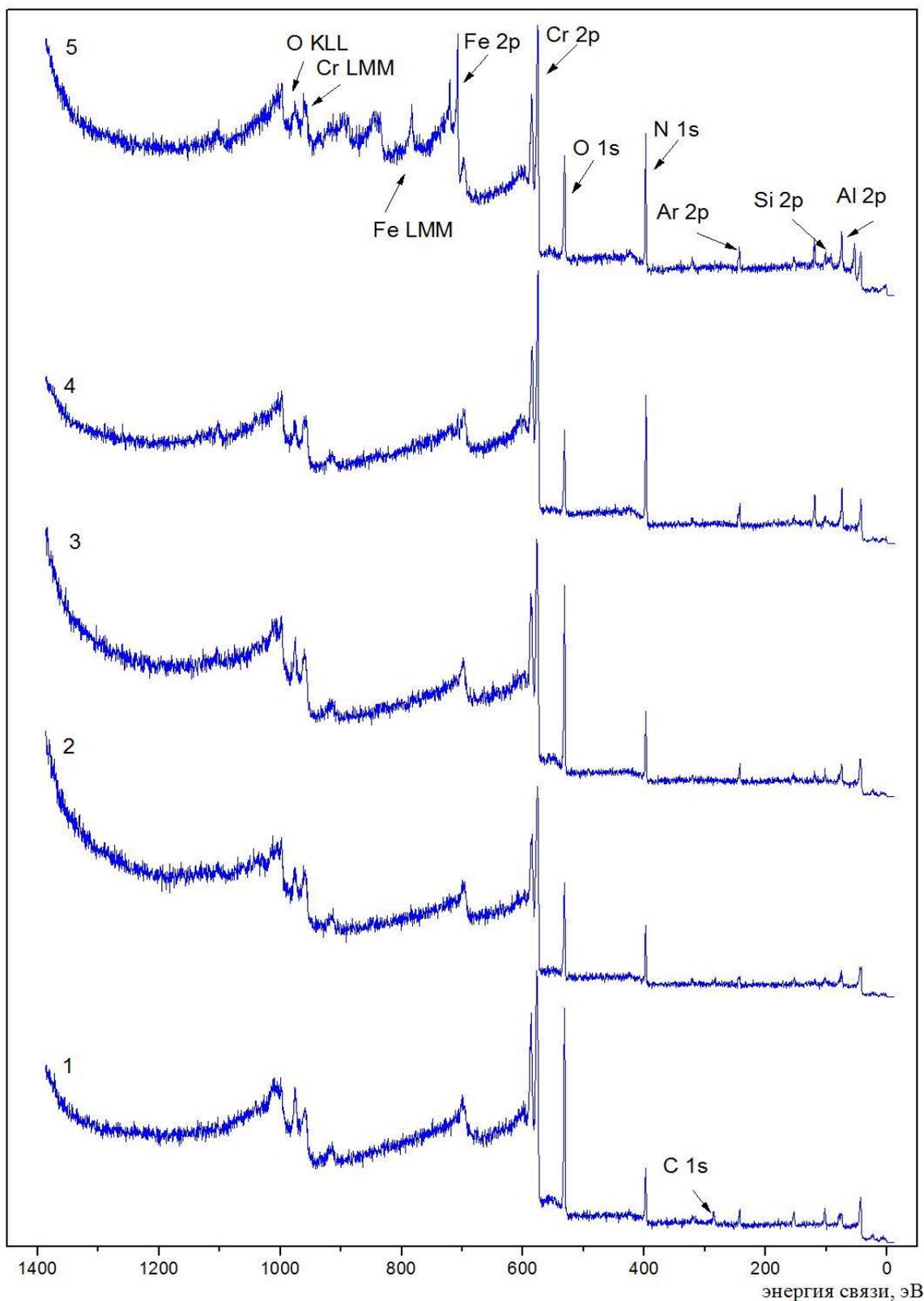


Рисунок 3.13 – Обзорный спектр РФЭС с поверхности покрытия CrAlSiN: исходная поверхность покрытия (1), поверхность после профилирования ионами аргона в течение: 10 минут (2), 30 минут (3), 60 минут (4), 90 минут (5) в диапазоне энергий 1400–0 эВ

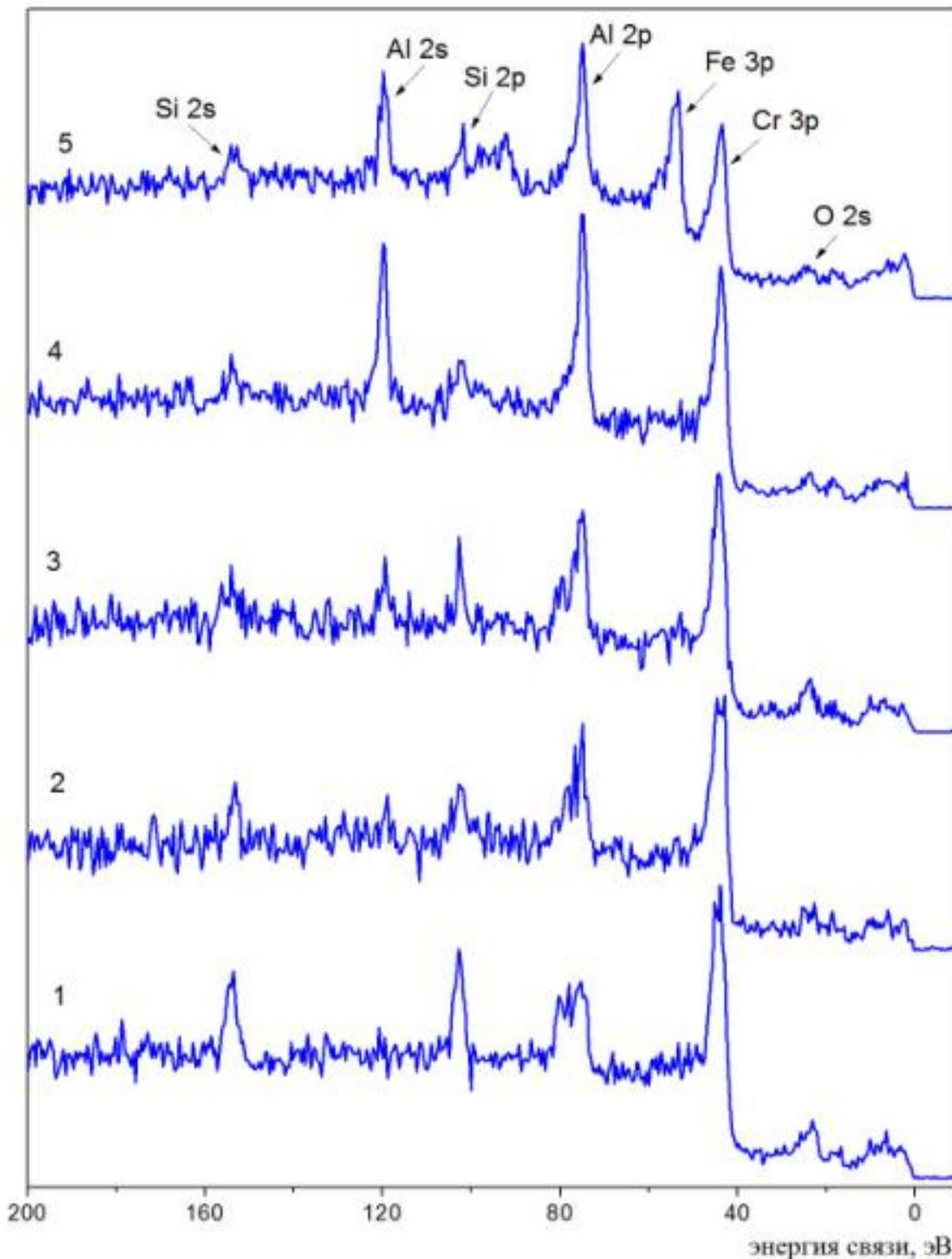


Рисунок 3.14 – Обзорный спектр РФЭС с поверхности покрытия CrAlSiN: исходная поверхность покрытия (1), поверхность после профилирования ионами аргона в течение: 10 минут (2), 30 минут (3), 60 минут (4), 90 минут (5) в диапазоне энергий 200–0 эВ

На рисунке 3.15 приведены РФЭС-спектры атомов хрома. Компоненты А ($\text{Cr } 2p_{3/2}$) и A_1 ($\text{Cr } 2p_{1/2}$) в электронном спектре $\text{Cr } 2p$ относятся к состоянию хрома в соединении CrN (энергия связи 575,7 эВ) соответственно. За счет $2p$ -спин-орбитального расщепления для спинового состояния соединений хрома происходит дублирование информации о его химическом состоянии по электронным линиям компоненты А ($\text{Cr } 2p_{3/2}$) и A_1 ($\text{Cr } 2p_{1/2}$), поэтому в дальнейшем компоненты с индексом «1» мы рассматривать не будем. Компонента В с энергетическим положением 577 эВ относится к оксиду хрома.

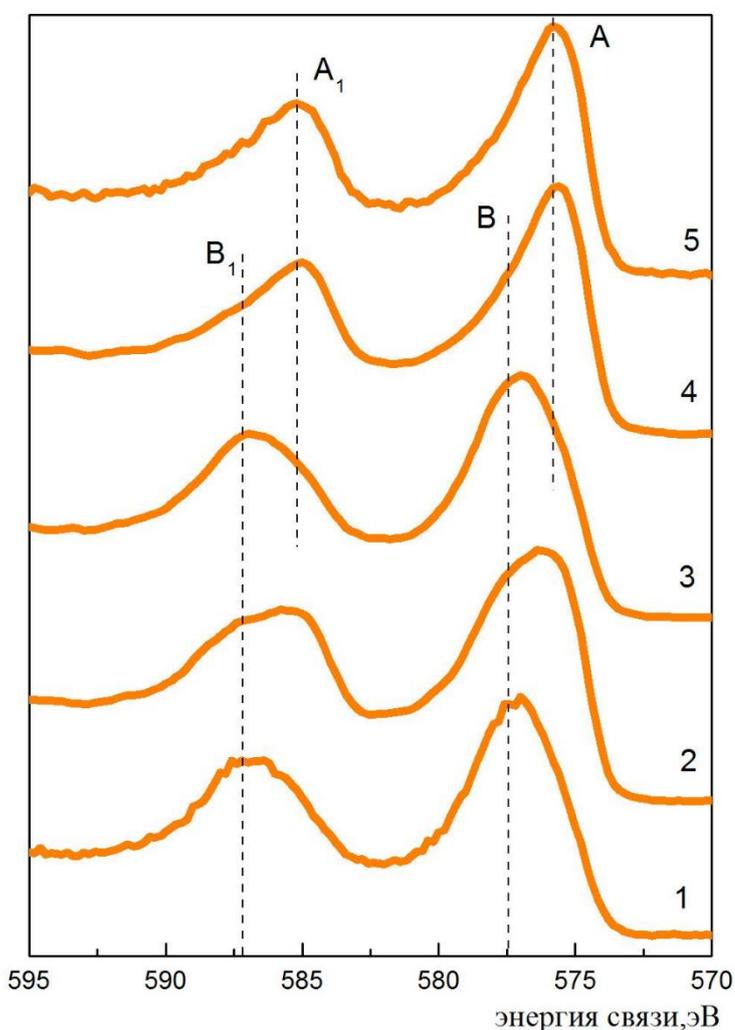


Рисунок 3.15 – $\text{Cr } 2p$ – рентгеновский фотоэлектронный спектр с поверхности образца с покрытием CrAlSiN : исходная поверхность покрытия (1), поверхность после профилирования ионами Ar^+ в течение: 10 минут (2), 30 минут (3), 60 минут (4), 90 минут (5) в диапазоне энергий 570–595 эВ

Распределение элементов по глубине покрытия системы CrAlSiN весьма неоднородно, это следует из данных рисунка 3.16. В слое толщиной около 300–600 нм происходит перераспределение концентраций кислорода, азота и алюминия. Начиная со времени травления 30 мин концентрации атомов кислорода и азота ведут себя антибатно: содержание атомов кислорода уменьшается от поверхности в глубь, а азота – увеличивается. Содержание атомов хрома на поверхности составляет около 23 ат.%, в течение первых десяти минут травления их концентрация увеличивается до 30 ат.%. Особенность такого обогащения поверхности, с одной стороны, объясняется удалением слоя углеводородного загрязнения, и, с другой – процессами при формировании покрытия в среде азота и аргона. В слое толщиной около 200 нм, что соответствует времени травления 10–30 мин ионного профилирования, концентрация атомов хрома уменьшается (рисунок 3.16) и происходят изменения в форме тонкой структуры электронной линии хрома. Уширение формы спектра на рисунке 3.15 произошло как за счет групп (–ОН), так и из-за несовершенства поликристаллического материала стальной подложки. Начиная с этого времени хром находится в соединении с азотом. Причем исходя из распределения Cr, Al и N по глубине покрытия количество нитрида Cr по глубине убывает, а количество нитрида Al в той же пропорции возрастает (рисунок 3.16). Поверхностный же слой покрытия (до глубины 100–200 нм) насыщен оксидами (преимущественно Cr₂O₃), а также имеются артефакты с участием углерода. Повышенное содержание атомов хрома на поверхности может способствовать повышению твердости, прочности и коррозионной стойкости покрытия, но при этом пластичность может быть незначительно снижена. Единственный элемент, содержание которого по глубине покрытия остается достаточно стабильным, – это кремний. В равновесной системе CrAlSiN он обычно находится в виде нитридной фазы Si₃N₄. При работе покрытия системы CrAlSiN в нагруженном трибосопряжении поверхностный слой в процессе приработки, скорее всего, деградирует, а триботехнические характеристики и показатели износа покрытия будут определяться его глубинными слоями.

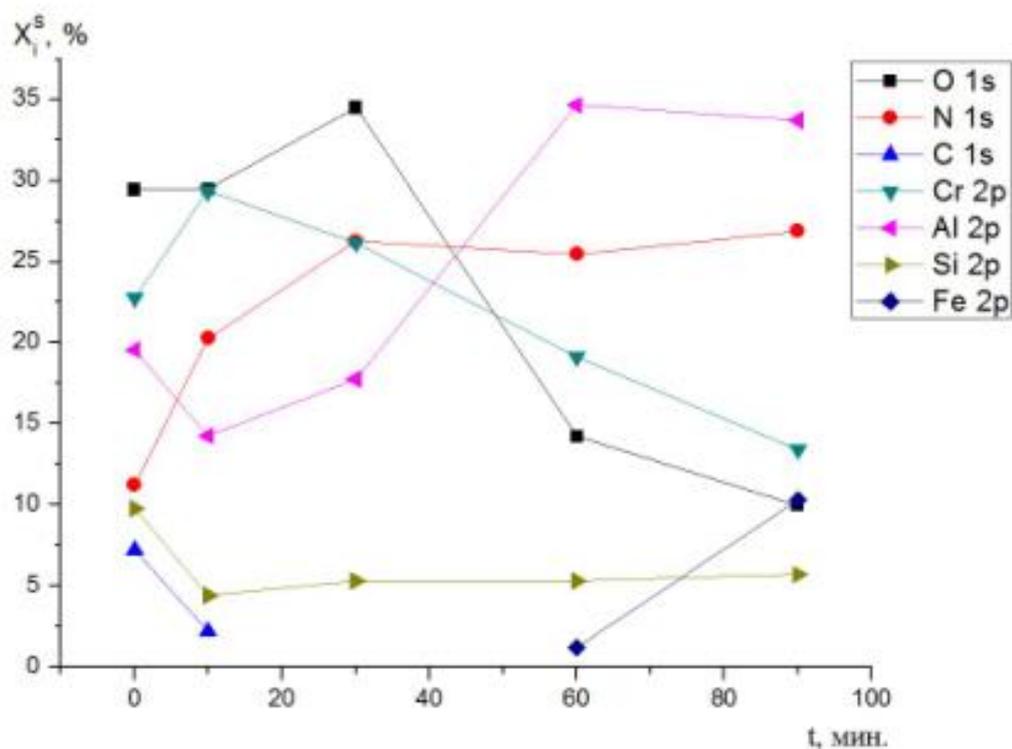


Рисунок 3.16 – Концентрационные кривые в зависимости от ионного профилирования ионами Ag^+

Таким образом, полученные результаты РФЭС показывают, что распределение элементов (Cr, Al, N, O) и фаз (CrN, AlN) по глубине покрытия CrAlSiN неоднородно. Такое покрытие по характеру распределения может быть отнесено к типу *градиентных*. Поскольку неоднородность химического и фазового состава по толщине всегда сказывается и на свойствах покрытия, то характер этого влияния нуждается в экспериментальном исследовании, которое выполнено в следующем разделе настоящей главы.

3.4 Методика и результаты физико-механических и трибологических испытаний вакуумных ионно-плазменных покрытий

3.4.1 Физико-механические свойства вакуумных ионно-плазменных покрытий

Физико-механические характеристики покрытий (модуль упругости E и твердость H) определялись с использованием установки Nanotest-600, работающей

по принципу непрерывного индентирования как в микро-, так и в нанодиапазоне измерений [178]. В основе разделения диапазонов измерений лежит «размерный эффект», связанный с зависимостью упругой реакции материала (т. е. величины отпечатка индентора) от прикладываемой нагрузки. Микродиапазон измерений предусматривает использование четырехгранного индентора Виккерса и глубину отпечатка более 0,2 мкм. При измерениях в нанодиапазоне используется трехгранный индентор Берковича, а глубина отпечатка не должна превышать 0,2 мкм. Измерения проводились в соответствии с рекомендациями нормативных документов ГОСТ 8.748-2011, ГОСТ Р 50779.25-2005 и ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017. В экспериментах каждое представленное значение параметров было получено на основе статистической обработки 3–7 измерений. Профилограммы рельефа поверхности образцов и покрытий получали с помощью зондового микроскопа NanoEducator, который дает возможность сканировать поверхность как в атомно-силовом, так и в туннельном режиме.

Для ионно-плазменных покрытий и тонких пленок параметры H и E являются общепринятым минимумом физико-механических свойств. На основе полученных их экспериментальных значений в работе также выполнялся расчет соотношений H/E и H^3/E^2 . Величина H/E характеризует сопротивление упругой деформации, а H^3/E^2 – пластической [31]. Кроме того, отношение H/E является трибологическим индикатором износостойкости при некоторых видах трения [14, 179].

Полученные экспериментальные данные физико-механических свойств исследованных вакуумных ионно-плазменных покрытий для различных типов их структуры сведены в таблицу 3.1. В качестве эталона для сравнительного анализа полученных данных использованы аналогичные физико-механические свойства поверхностных слоев подложек (без покрытий):

– сталь 38Х2МЮА, азотированный слой:

$$E = 241 \text{ ГПа}; H = 12 \text{ ГПа}; H/E = 0,0498; H^3/E^2 = 0,02975 \text{ ГПа};$$

– сталь 12Х2Н4А, цементованный слой:

$$E = 200 \text{ ГПа}; H = 6,42 \text{ ГПа}; H/E = 0,0321; H^3/E^2 = 0,0066 \text{ ГПа}.$$

Результаты, приведенные в таблице 3.1, свидетельствуют о целесообразности выбора покрытий TiAlN и CrAlSiN, поскольку их прочностные характеристики существенно выше, чем аналогичные свойства подложек. Необходимость использования двух значений нагрузок при индентировании 10 и 100 мН обусловлена потребностью выделения из массива полученных данных влияния подложки на свойства покрытий. При нагрузке 100 мН условие корректности измерения свойств покрытий $h_c \leq h/10$ не выполнялось, поскольку глубина отпечатка h_c находилась на уровне 500 нм, а толщина покрытий h составляла 1–4 мкм. Поэтому данные, полученные при такой нагрузке, характеризуют влияние подложки, которое наиболее существенно в случае покрытий малой толщины. В этом отношении показательны данные для тонкого покрытия CrAlSiN на подложке из стали 12Х2Н4А. Нанесение покрытий этой системы осуществлялось при температуре 350–450 °С, что для закаленного на мартенсит цементованного слоя стали 12Х2Н4А является температурой среднего отпуска и снижает его твердость до значений HRC 40–45 (структура троостита). В результате индентирования тонкой твердой пленки CrAlSiN на мягкой подложке стали 12Х2Н4А при высокой нагрузке (100 мН) покрытие разрушается (лопается при изгибе). Поэтому в таблице 3.1 такое сочетание покрытия и подложки имеет минимальные значения всех механических свойств. Данные, полученные при нагрузке 10 мН, удовлетворяют условию $h_c \leq h/10$, поэтому их можно рассматривать как характеристику состава и структуры покрытий (безотносительно подложки). Здесь вызывает интерес влияние на механические свойства покрытия таких структурных параметров, как его толщина и толщина отдельных его слоев.

Специального исследования по выявлению зависимости физико-механических свойств покрытий от его толщины не проводилось. Полученные данные измерений, представленные в таблице 3.1, такой зависимости не выявляют. Этот результат вполне ожидаем и объясним тем, что методика индентирования (в частности, выбор нагрузки 10 мН) целенаправленно локализует результат измерения в малом объеме, чтобы как раз исключить влияние объема образца (или толщины

покрытия) на результат измерения. При несоблюдении требований методики, т. е. при большой нагрузке – 100 мН, вклад подложки, как уже говорилось, доминирует и не позволяет определить вклад толщины покрытия в результаты измерений.

Таблица 3.1 – Обобщенные данные механических характеристик образцов с вакуумными ионно-плазменными покрытиями нитридных систем

Образец	Нагрузка P , мН	Твердость H , ГПа	Модуль упругости E , ГПа	H / E	H^3 / E^2
38X2MЮА + TiAlN (монослойное)	100	26,0	281,4	0,0920	0,2555
	10	24,7	314,3	0,0802	0,1935
38X2MЮА + TiAlN (многослойное с «толстыми» слоями)	100	26,3	287,0	0,0943	0,2854
	10	25,0	261,1	0,0958	0,2022
38X2MЮА + TiAlN (многослойное с «тонкими» слоями)	100	24,9	247,0	0,1007	0,2548
	10	28,8	288,1	0,1067	0,2773
38X2MЮА + CrAlSiN (гетерогенная)	100	20,4	225,5	0,0913	0,1719
	10	22,8	259,7	0,0878	0,2863
12X2H4А + TiAlN (монослойное)	100	14,2	219,5	0,064	0,0697
	10	25,5	316,1	0,081	0,1660
12X2H4А + TiAlN (многослойное с «толстыми» слоями)	100	14,2	207,9	0,0683	0,0681
	10	25,3	257,7	0,0982	0,2438
12X2H4А + TiAlN (многослойное с «тонкими» слоями)	100	22,2	229,6	0,0940	0,2273
	10	25,2	291,0	0,0860	0,1918
12X2H4А + CrAlSiN (гетерогенная)	100	12,4	203,1	0,0620	0,0505
	10	24,1	251,3	0,0959	0,2885

Анализ данных таблицы 3.1 с точки зрения влияния толщины слоев покрытия показывает, что многослойное покрытие в целом имеет более высокий комплекс механических характеристик. При этом снижение толщины отдельных слоев в покрытии TiAlN в целом ведет к повышению его прочности (при условии расположения покрытия на твердой подложке). Наиболее сильную зависимость от толщины слоев проявляет величина сопротивления пластической деформации H^3/E^2 , что характеризует её как наиболее структурно чувствительную механическую характеристику. Следует подчеркнуть, что максимальных значений H^3/E^2 достигает

при наноразмерной толщине слоев (<100 нм). Известно, что наноструктурные механизмы деформации отличаются от микроструктурных тем, что при переходе на наноуровень из-за ограничения размеров свободного пробега носителями деформации становятся уже не полные решеточные дислокации, а частичные дислокации, генерируемые на границах нанозерен. Их наличие всегда связано с дефектами упаковки, которые существенно тормозят деформационные процессы. С. Ченг с коллегами [180], например, проводят разграничение между микро- и наномеханизмами деформации на уровне размера структурных элементов материала около 30 нм. Концепции доминирования нанодеформационной моды при нагружении тонкослойных покрытий системы TiAlN соответствуют и другие данные таблицы 3.1 о том, что самые высокие значения сопротивления пластической деформации H^3/E^2 имеет именно наноструктурированное гетерофазное покрытие CrAlSiN.

3.4.2 Трибологических свойства вакуумных ионно-плазменных покрытий

Для определения трибологических характеристик исследуемых вакуумных ионно-плазменных покрытий была использована машина трения TRB компании Anton Paar TriTec, входящей в концерн CSM Instruments (Швейцария). Методическое обеспечение трибологических испытаний составили рекомендации стандартов ASTM G99 и DIN 50324. Основные технические характеристики испытательного процесса: схема испытаний – «штифт – пластина»; движение испытуемого образца с покрытием – возвратно-поступательное с амплитудой 800 мкм и частотой 10 Гц; штифт перпендикулярен пластине (т.е. поверхности покрытия); контртело – шарик из твердого сплава WC–Co диаметром 6,35 мм, неподвижно закрепленный в торце штифта; нагрузка на штифт (шарик) – постоянная, равная 10 Н. В силу того, что шарик неподвижен в штифте, испытания *относятся к типу трения скольжения*. Продолжительность испытания составляла 50 000 циклов. Основные определяемые трибологические параметры – коэффициент трения μ , интенсивность объемного износа образца J и контртела J_K . Полученные результаты в обобщенном

виде представлены в таблице 3.2. Они сгруппированы по структурным признакам покрытий.

Таблица 3.2 – Обобщенные данные трибологических испытаний образцов с вакуумными ионно-плазменными покрытиями

Образец	Коэффициент трения μ	Интенсивность изнашивания образца J , 10^{-7} мм ³ /Н/м	Интенсивность изнашивания контртела J_K , 10^{-7} мм ³ /Н/м
38X2MЮА (азотирование)	0,528	4,50	3,96
38X2MЮА + TiAlN (монослойное)	0,634	16,00	6,87
38X2MЮА + TiAlN (многослойное с «толстыми» слоями)	0,690	13,84	7,70
38X2MЮА + TiAlN (многослойное с «тонкими» слоями)	0,742	13,83	6,19
38X2MЮА + CrAlSiN (гетерогенная)	0,602	1,68	1,27
12X2H4А (цементация)	0,901	12,30	4,46
12X2H4А + TiAlN (монослойное)	0,756	12,91	4,79
12X2H4А + TiAlN (многослойное с «толстыми» слоями)	0,722	10,60	4,64
12X2H4А + TiAlN (многослойное с «тонкими» слоями)	0,754	15,65	7,38
12X2H4А + CrAlSiN (гетерогенная)	0,820	0,79	1,66

Приведенные данные показывают, что установить однозначные корреляции трибологических свойств покрытий с их структурными характеристиками весьма затруднительно. Поэтому по полученным результатам, ориентируясь прежде всего на основной показатель износа J , могут быть сделаны следующие качественные обобщения:

- 1) нанесение покрытий системы TiAlN на поверхность образцов азотированной стали 38X2MЮА увеличивает износ независимо от структурного типа покрытия;
- 2) при нанесении покрытий системы TiAlN на поверхность образцов из

цементованной стали 12Х2Н4А величина износа практически не изменяется, при этом происходит некоторое снижение коэффициента трения μ ;

3) наиболее важным (и очевидным) выводом по результатам испытаний, приведенным в таблице 3.2, является значительное уменьшение износа J и J_K при использовании покрытий CrAlSiN с гетерогенной структурой на подложке любого типа, при этом коэффициент трения μ у покрытий системы CrAlSiN остается достаточно высоким.

3.5 Исследование особенностей изнашивания поверхности трибоконтakta образцов с ионно-плазменными покрытиями

Результаты триботехнических испытаний, приведенные в разделе 3.4, показывают, что в рамках полученных экспериментальных данных не удается установить простые взаимозависимости трибологических свойств покрытий с их механическими и структурными характеристиками. В наименьшей степени склонен к проявлению каких-либо корреляций коэффициент трения μ . По значениям других триботехнических характеристик покрытий (прежде всего, по величине J) можно лишь констатировать, что значительное уменьшение износа J и J_K достигается при использовании покрытий CrAlSiN с гетерогенной структурой на подложке любого типа, при этом снижение коэффициента трения μ путем применения таких покрытий не обеспечивается. Отсюда может быть сделан вывод о том, что структурный тип исследованных покрытий не определяет их износ в условиях выполненных трибологических испытаний. Таким образом, покрытия нитридных систем TiAlN и CrAlSiN показали при испытаниях принципиально разные количественные результаты износа. Для более глубокого изучения причин получения таких экспериментальных данных обратимся к *исследованию механизмов износа покрытий* с использованием методик сканирующей электронной микроскопии (SEM). С этой целью проведено сравнительное *исследование дорожек трения* покрытий TiAlN и CrAlSiN, нанесенных на азотированную поверхность образцов стали 38Х2МЮА.

Дорожки трения, полученные после полного цикла трибологических испытаний образцов с покрытиями систем TiAlN и CrAlSiN, приведены на рисунке 3.17. Дорожка трения на рисунке 3.17, *а* получена при испытании образца с многослойным покрытием TiAlN, толщина слоев которого составляла 30–60 нм. Морфологические различия дорожек разных покрытий на рисунках 3.17, *а*, *б* очевидны, что свидетельствует о различном характере износа покрытий. Рассмотрим этот вопрос более подробно. Для этого необходимо изучить распределение химических элементов в различных зонах дорожек трения (рисунки 3.18 и 3.20) и исследовать особенности деградации покрытий в процессе трения (рисунки 3.19 и 3.21), которые позволят определить механизмы износа покрытий.

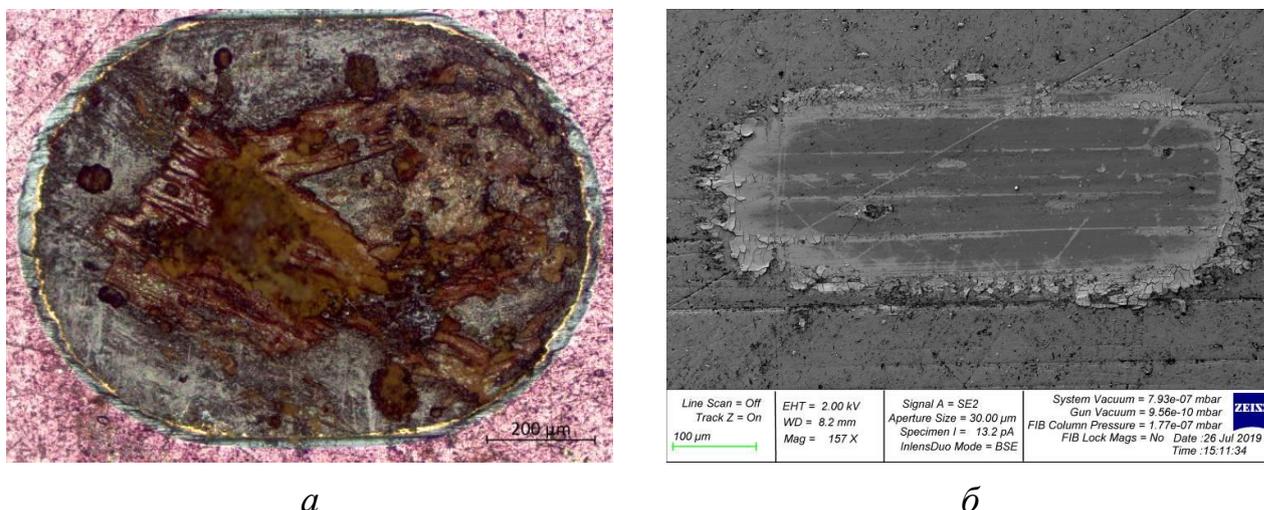


Рисунок 3.17 – Оптическая (*а*) и сканирующая электронная (*б*) микроскопия дорожек трения на поверхности образцов с покрытиями TiAlN (*а*) и CrAlSiN (*б*)

Об окислительном износе покрытия TiAlN свидетельствует распределение химических элементов в зоне дорожки трения на рисунке 3.18. В его правой части рентгеноспектральный анализ (РСА) показывает примерно по 50 ат.% Fe и O (плюс фоновое содержание 1,5–2,0 % Cr, которое при сканировании «захватывается» из подложки), тогда как основные элементы покрытия Ti и Al в этой части дорожки отсутствуют. Они доминируют в левой части рисунка 3.18, где покрытие еще сохранилось, но уже насыщено кислородом примерно до 25 ат.%. Зона полностью изношенного покрытия на рисунке 3.17, *а* (например, в центре дорожки трения) соответствует данным РСА на рисунке 3.18 об отсутствии покрытия и наличии

здесь оксида железа, поскольку эта зона имеет характерный бурый цвет закиси железа FeO (II).

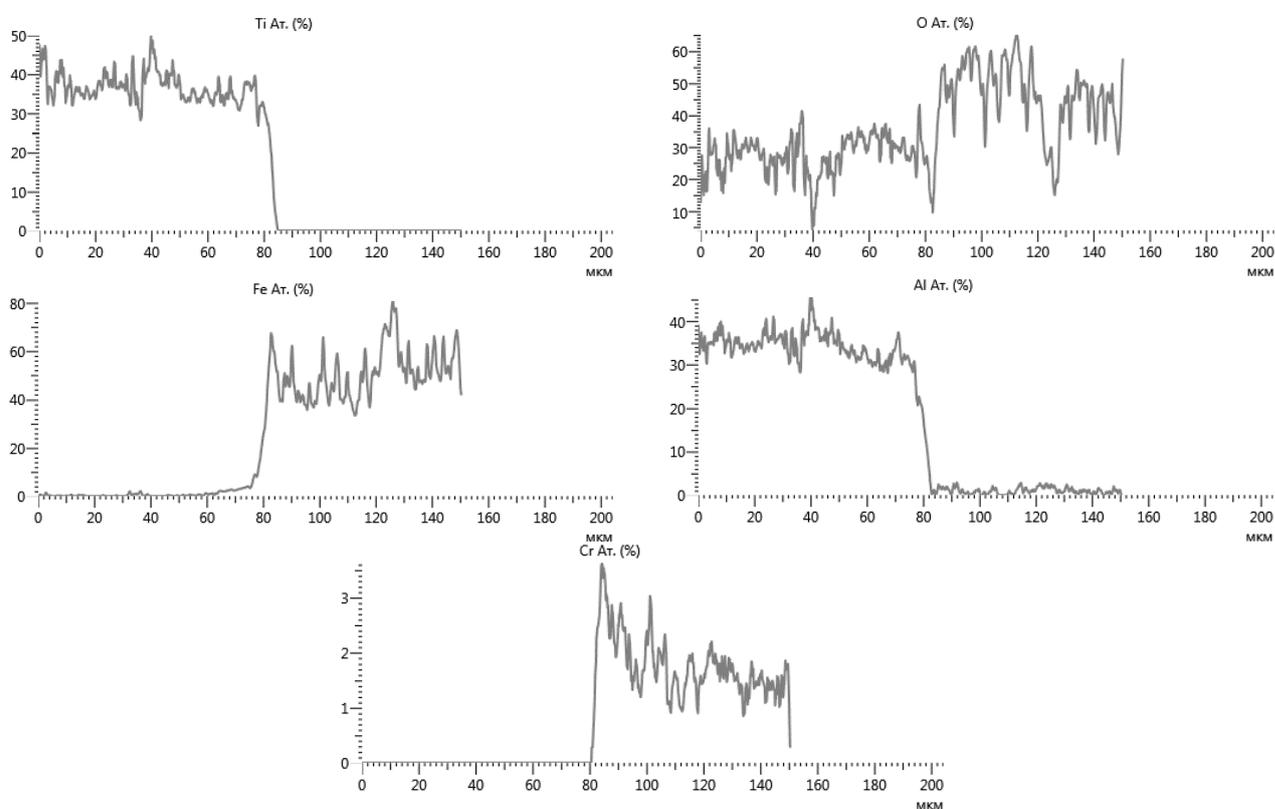
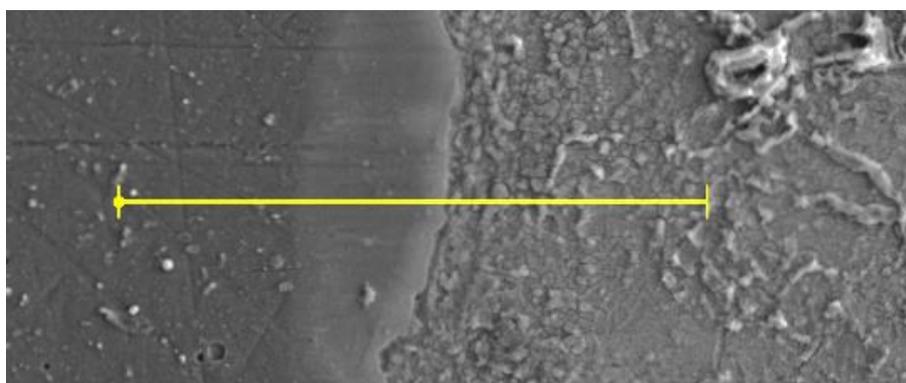


Рисунок 3.18 – Элементный состав зоны износа покрытия TiAlN: микро-рентгеноспектральное сканирование вдоль секущей (слева – фрагмент покрытия)

При более детальном изучении отдельных зон дорожки трения образцов с покрытием TiAlN при помощи электронной микроскопии присутствие оксидной пленки FeO (II) легко идентифицируется по её характерной рыхлой морфологии на

рисунках 3.19, а (в правой части) и 3.19, з (в левой части). Причем по этим микро- снимкам видно, что пленка FeO (II) имеет достаточно большую толщину – более 1 мкм. Наличие закиси Fe на поверхности стали указывает на высокий уровень «температуры вспышки», достигнутый в процессе выполненных трибологических испытаний.

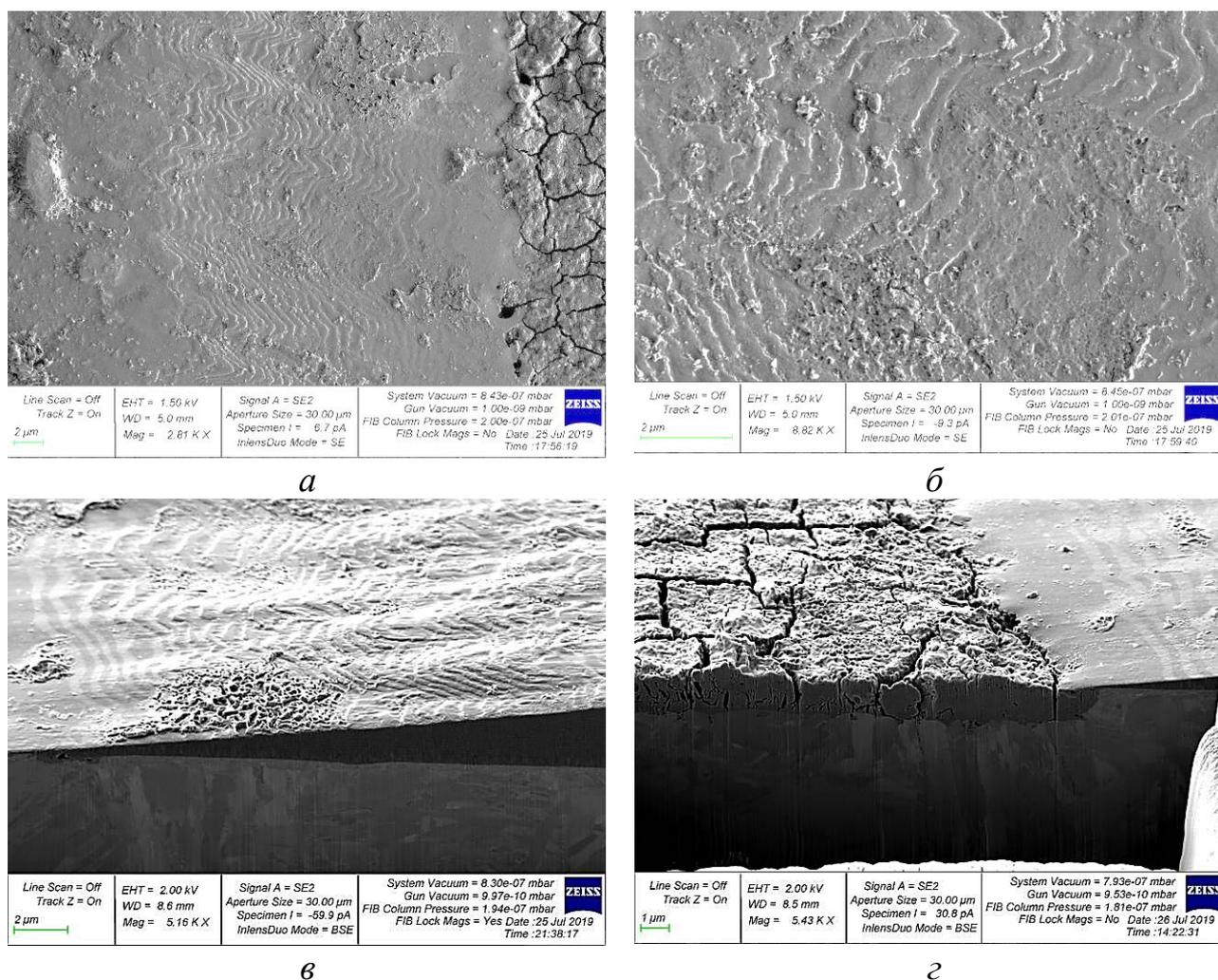


Рисунок 3.19 – Строение дорожки трения покрытия TiAlN:

а, б – поверхность склонов кратера дорожки трения; в, з – сечения (кросс-секции FIB) склона кратера дорожки трения (в) и дна кратера на границе с покрытием (з)

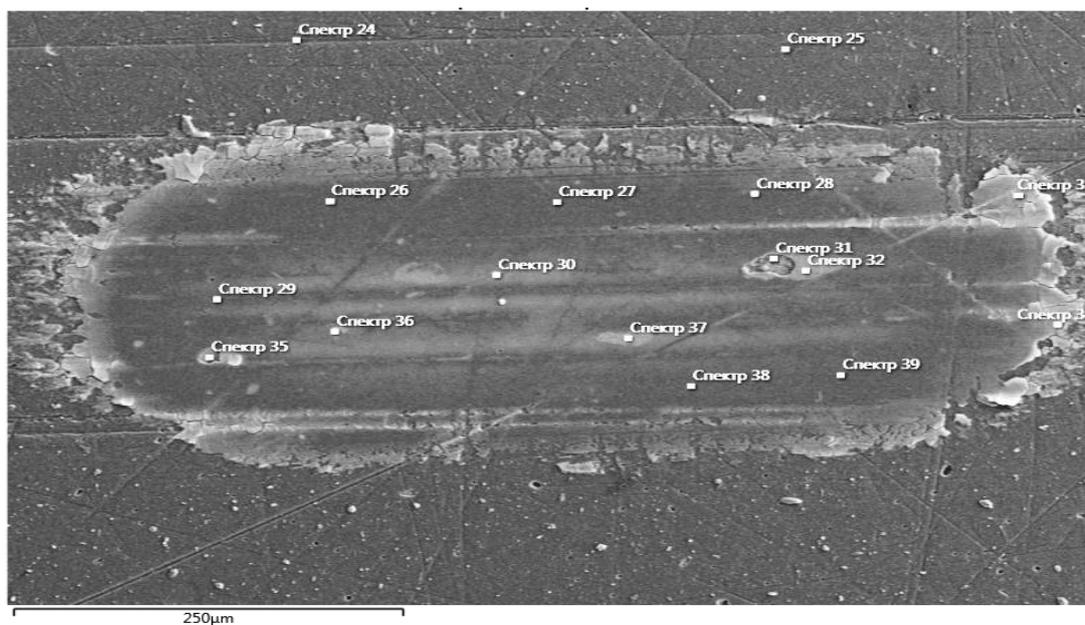
Уровень температурного воздействия может быть примерно оценен исходя из известных данных о том, что пленка закиси железа начинает формироваться на

стали при температурах, превышающих 580 °С, а стойкость к окислению нитридных покрытий систем TiN и TiAlN составляет около 600 °С и 800 °С соответственно [31]. Следы термического воздействия имеются не только на поверхности основного металла в виде толстой пленки FeO (II), но и на оставшихся в дорожке трения фрагментах покрытия. Они присутствуют на рисунках 3.19, б, в в виде специфических зон деградации – «прижогов» покрытия, имеющих разветвленный пористый рельеф, характерный для окисленных областей. Эти «прижоги» хорошо видны на рисунках 3.19, б, в на фоне наклонного ступенчатого рельефа, характерного для чисто механического истирания слоистого покрытия.

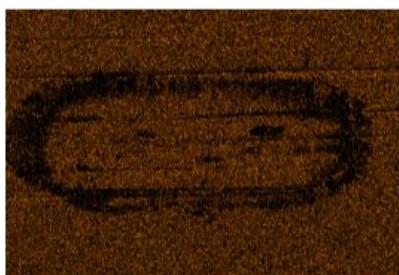
Следствием высокотемпературного воздействия и образования «прижогов» может являться рост значений коэффициента трения μ при испытаниях покрытий TiAlN, поскольку наличие таких зон с разветвленным рельефом будет оказывать дополнительное тормозящее действие на контртело (шарик). Этот тезис согласуется с литературными данными, в которых приводятся экспериментальная (для покрытия TiSiN) [181] и расчетная [182] линейные зависимости роста величины μ от температуры вспышки.

Таким образом, представленные экспериментальные результаты (рисунки 3.17–3.19) дают основание для определения механизма изнашивания покрытия TiAlN как *окислительно-механического*. Принимая во внимание сравнительно невысокое сопротивление этого покрытия окислению, его низкая износостойкость, зафиксированная в таблице 3.2, при таком механизме износа является закономерной.

Дорожка трения образца с покрытием CrAlSiN принципиально отличается от рассмотренной выше дорожки покрытия TiAlN практически полной сохранностью покрытия (при идентичных условиях испытаний) – ср. рисунок 3.17. После испытаний покрытия CrAlSiN его износ выражается в небольшом числе отдельных малых сколов, а также в виде слайдеров на периферии дорожки (в виде «бахромы») – см. рисунок 3.17, б. Химический анализ дорожки трения покрытия CrAlSiN, выполненный в виде отдельных зондирований (спектров) и карт распределения некоторых элементов, приведен на рисунке 3.20.

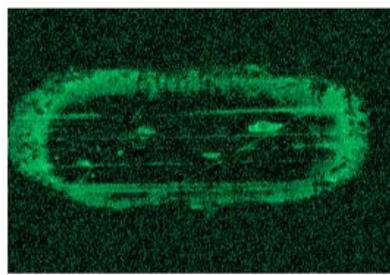


N K серия



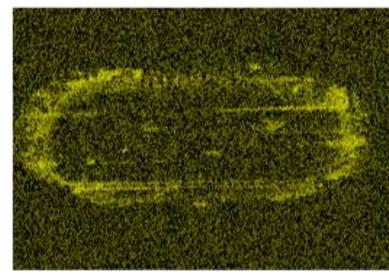
250µm

O K серия



250µm

W L серия



250µm

Название спектра	Спектр															
	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
N	33,99	41,51	42,78	42,84	38,87	42,98	39,02				12,86				42,27	40,20
O					3,08			44,28	53,83	48,93	36,15	12,93	57,75	29,03		
Na													0,01			
Al	15,89	16,37	17,15	16,50	16,66	16,34	9,94	2,53	4,90	9,04	9,81	2,49	5,47	3,64	17,05	18,80
Si	4,38	4,33	3,65	3,82	4,24	3,42	1,98	1,09		1,57	1,99	1,06			3,60	4,10
K													0,55			
Cr	32,97	31,10	28,18	29,45	30,40	24,34	11,37	2,09	5,31	26,33	28,55	2,96	8,51	3,34	25,98	27,82
Mn								0,47				0,54		0,43		
Fe	6,77	6,69	8,23	7,38	6,75	12,91	37,69	49,22	31,76	3,18	3,07	80,03	14,93	60,56	11,09	9,08
Co										1,61	1,09		1,86			
Ni								0,32								
W										4,18	9,34	6,48		9,93	3,00	
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Рисунок 3.20 – Элементный состав дорожки трения покрытия CrAlSiN, показанной на рисунке 3.17, б; представлены цветные карты распределения некоторых элементов (N, O, W) и полные спектры из различных точек дорожки, полученные методом EDAX

Из представленных данных следует, что указанные дефекты покрытия, сколы и слайдеры, являются продуктами износа покрытия. Они содержат некоторое (остаточное) количество элементов покрытия (хром, алюминий, кремний), имеют повышенное содержание кислорода, обеднены азотом (по сравнению с покрытием), а также насыщены вольфрамом. Наиболее характерен в этом плане спектр 33 рисунка 3.20. На участках микросколов также присутствуют продукты износа, включающие все перечисленные характерные элементы (Cr, Al, Si, O, N, W) в тех зонах сколов, которые еще сохранились на подложке – см., например, рисунок 3.21, *а* (левая расщепившаяся зона скола). В открытых частях микросколов (рисунок 3.21, *а* (правая зона скола), где покрытие не сохранилось, отмечены высокое содержание железа из стальной подложки и рост содержания кислорода (спектры 31, 35, 37 рисунка 3.20), что свидетельствует о начале окислительных процессов.

Наличие вольфрама в продуктах износа указывает на одновременное протекание изнашивания контртела и покрытия, поскольку контртело представляло собой шарик из кобальтового твердого сплава системы WC-Co (типа BK8). По всей остальной площади дорожки трения (за исключением микросколов и слайдеров, на которые приходится не более 10 % площади дорожки) покрытие CrAlSiN сохранило свой состав – см. спектры 26, 27, 38, 39 рисунка 3.20. Толщина покрытия сократилась с 860 до 670 нм (рисунок 3.21, *в*), т. е. износ по толщине составил 22 %. По всем этим показателям покрытие CrAlSiN может считаться работоспособным.

Механизм и стадии изнашивания покрытия CrAlSiN при трении наиболее наглядно характеризует рисунок 3.21, *б*. В процессе трения происходит насыщение верхнего слоя покрытия кислородом (из воздуха) и вольфрамом (из шарика контртела), при этом возможно замещение кислородом азота в покрытии, что ведет к его разупрочнению. По-видимому, насыщение происходит в относительно небольшом по глубине слое, который теряет прочность (охрупчивается) и скалывается. Определенную трудность для диффузии элементов в покрытие создает наноструктурированное состояние покрытия. На рисунке 3.21, *б* справа налево хорошо видны четыре ступеньки с различной морфологией поверхности. Первая справа ступень характерна для большей площади дорожки трения на рисунке 3.17, *б*. Эта часть покрытия,

скорее всего, уже в некоторой степени насыщена кислородом и вольфрамом, но еще далека от потери прочности и является работоспособной. Вторая справа ступень на рисунке 3.21, б – результат свежего скола охрупченной части покрытия, под которым обнажена ювенильная гетерофазная структура покрытия CrAlSiN, аналогичная рисунку 3.11, б. Третья справа ступень на рисунке 3.21, б – обнажившийся после скола покрытие адгезионный подслои чистого хрома. И наконец, четвертая ступень (крайняя слева зона на рисунке 3.21, б) представляет собой окисленную подложку. Все описанные стадии разрушения покрытия видны в его поперечном сечении, выполненном ионным пучком FIB и показанном на рисунке 3.21, в.

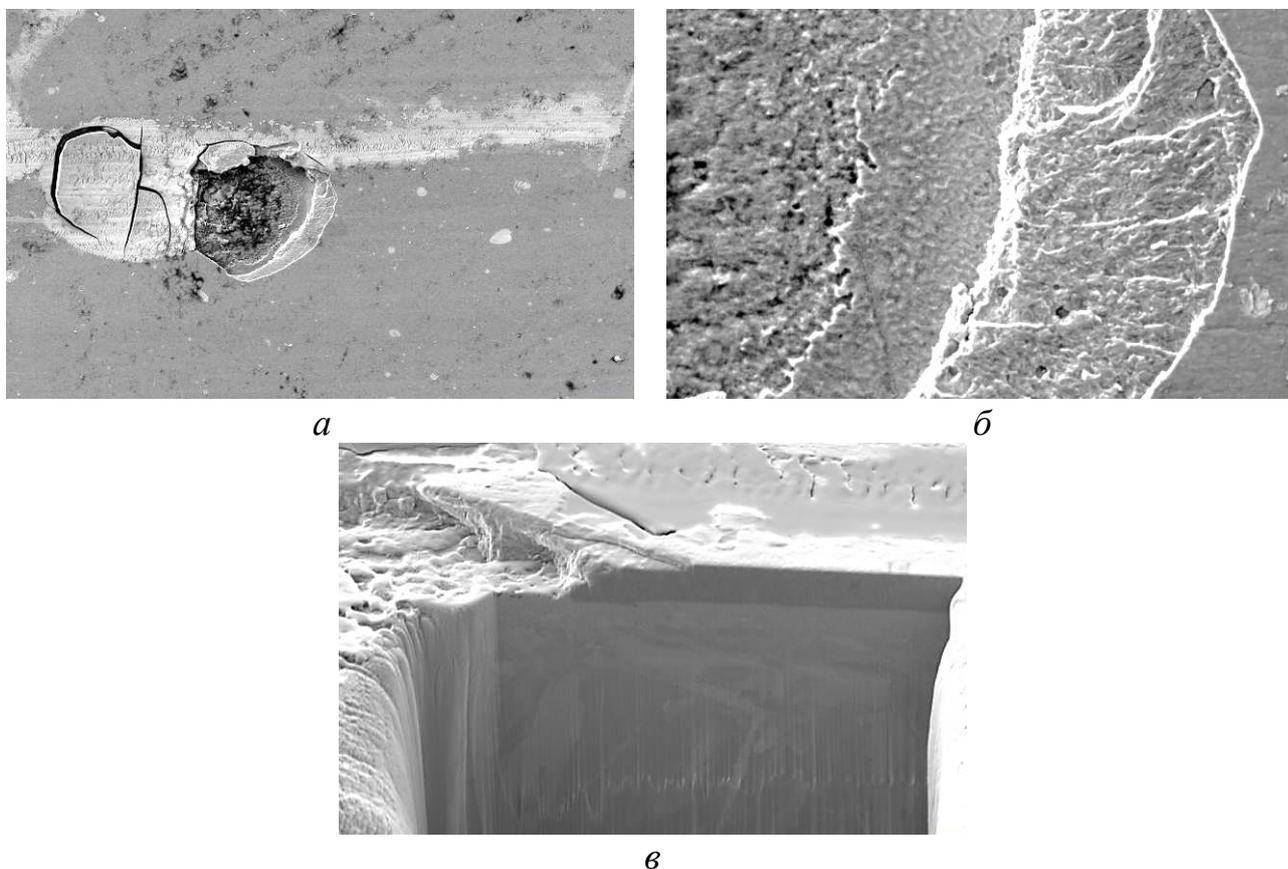


Рисунок 3.21 – Стадии трибологического износа покрытия CrAlSiN (пояснения см. в тексте): *а* – общий вид микроскола в покрытии внутри дорожки трения; *б* – строение периферийной части микроскола; *в* – кросс-секция FIB области микроскола покрытия

Представленные результаты испытаний образцов с покрытиями системы CrAlSiN, а также данные электронно-микроскопического и спектрального анализа

позволяют сделать заключение об *усталостном механизме* износа этого типа покрытий. Разрушение покрытия происходит в результате насыщения его небольшого поверхностного слоя элементами контртела (W) и окружающей среды (O) и замещения ими элементов покрытия с последующим скалыванием этого слоя.

Такой механизм, а также высокая устойчивость к окислению, которая для покрытий с хромом составляет 850–900 °С [31], обеспечивают покрытиям системы CrAlSiN существенно большую износостойкость в условиях проведенных испытаний по сравнению с покрытиями системы TiAlN (см. таблицу 3.2). Полученные в работе результаты исследования износостойкости покрытий при трении подтверждаются также результатами оже-электронной спектроскопии и квантово-химических расчетов, выполненных в работах [169, 183]. Из последних следует, что для распада поверхностных сегрегационных комплексов на базе хрома требуются большие затраты энергии, нежели для распада аналогичных комплексов на базе титана.

Итак, сканирующая электронная микроскопия поверхности трибоконтакта образцов с ионно-плазменными покрытиями дает основание для заключения о том, что определяющее значение для работоспособности покрытий TiAlN и CrAlSiN в условиях сухого трения имеют механизмы изнашивания. Физико-механические свойства и структура покрытий также имеют определенное влияние на износостойкость, как, например, в случае наноструктурированного покрытия системы CrAlSiN. Но при определенных условиях это влияние может полностью подавляться доминированием других факторов, например, при окислительном износе покрытий системы TiAlN.

3.6 Изучение адсорбционных свойств ионно-плазменных покрытий методом ИК-фурье-спектроскопии

Экспериментальные данные, представленные в разделах 3.4 и 3.5, показывают, что применение износостойких ионно-плазменных покрытий нитридных си-

стем, независимо от их состава и структуры, не обеспечивает снижение коэффициента трения в условиях сухого трения. Эта проблема может быть решена, например, путем использования различного рода смазок или антифрикционных трибокомпозиций, в состав которых входит покрытие. Для этого необходимы данные об адсорбционных свойствах покрытий. Поэтому настоящий раздел диссертационной работы посвящен изучению адсорбционных свойств ионно-плазменного покрытия CrAlSiN (нанесенного на азотированную поверхность стали 38ХМЮА) по отношению к различным адсорбатам. Выявление специфики протекания адсорбционных процессов на той или иной модифицированной поверхности (в том числе на поверхности покрытий) позволит произвести целенаправленный подбор наиболее эффективных присадок к смазочному материалу.

Исследования лабораторных образцов с покрытиями проведены методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье по методу нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-фурье-спектроскопии НПВО, или attenuated total reflection – ATR). ИК-спектроскопия НПВО является удобным методом исследования явлений на границе раздела двух сред с разной оптической плотностью, например образцов с покрытиями. С его помощью широко изучают адсорбционные процессы на твердых адсорбентах [184], идентифицируют образование пленок переноса и вторичных поверхностных структур при трении [162, 185, 186].

Применение ИК-спектроскопии в исследовании поверхности металлов ограничено ввиду сильного поглощения твердым телом инфракрасного излучения.

Модификация поверхности металлов сопровождается увеличением активности и изменением селективности вследствие роста числа активных центров при увеличении энергии активации. Рост активности связан с изменением состояния поверхности – изменением структурных характеристик частиц металла [187].

Изучение особенности идентификации состояния оксидных пленок некоторых металлов Be, Al, Fe, Cu, Zr на поверхности поликристаллических образцов методом инфракрасной спектроскопии предложено в работах [188–190]. Для определения резонансных частот на основе полос излучения был разработан и реализован

алгоритм обработки ИК-спектров. Авторами показана принципиальная возможность выявления оксидных пленок на металлическом субстрате при помощи ИК-спектроскопии.

При модификации поверхности металла формируются новый химический состав и структура поверхностных слоев материала и, как следствие, изменяются его физико-механические свойства. Покрытия влияют на многие процессы взаимодействия в трибоконтакте, изменяют адсорбционные свойства поверхностных слоев.

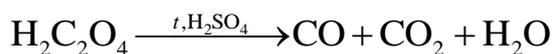
Исследование адсорбционных процессов на твердых адсорбентах методом инфракрасной спектроскопии позволяет получить новые, уникальные данные о природе взаимодействия на границе раздела фаз и состоянии адсорбированных молекул, существенно расширяя картину строения исследуемой поверхности.

Исследование лабораторных образцов с модифицированными покрытиями поверхности проводили на инфракрасном фурье-спектрометре Nicolet Series 380 с программным обеспечением EZ OMNIC 7.

С целью подбора наиболее эффективных присадок к смазочному материалу при использовании в трибоконтакте ионно-плазменных покрытий в качестве адсорбатов изучены электронодонорные, электроноакцепторные и слабополярные молекулы. Исследование позволило выявить природу присадок к модифицированному смазочному материалу, которые показывали бы наибольшую эффективность совместно с данным покрытием. Электроноакцепторным адсорбатов является монооксид углерода CO, электронодонорным – аммиак NH₃, слабополярным – этиловый спирт CH₃CH₂OH.

Монооксид углерода образует координационные соединения с атомами переходных металлов, в которых молекула связывается с металлом через атом углерода. Изучение адсорбции молекул CO интересно тем, что позволяет выявить имеется ли переход электронов с *d*-орбитали металла на вакантную разрыхляющую орбиталь адсорбата, т. е. происходит ли образование связей за счет переноса электронов с металла.

Монооксид углерода CO получали по реакции термического разложения щавелевой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты:



От диоксида углерода газ очищали пропусканием смеси через раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Затем в герметично закрывающуюся емкость помещали лабораторные образцы с покрытиями, заполняли ее монооксидом углерода, закупоривали, помещали в суховоздушный шкаф и выдерживали при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. После окончания эксперимента давали образцам остыть и проводили изучение их поверхности методом ИК-спектроскопии НПВО.

Было установлено, что адсорбции монооксида углерода на поверхностях исследованных образцов с покрытием системы CrAlSiN не наблюдается (рисунок 3.22). Спектр, приведенный на рисунке 3.22, полностью соответствует спектру исходной поверхности образцов (рисунок 3.13). То есть переноса электронов с атомов, присутствующих в поверхностном слое покрытий, на адсорбат не происходит, что характеризует отсутствие электронодонорных свойств поверхности исследованных образцов.

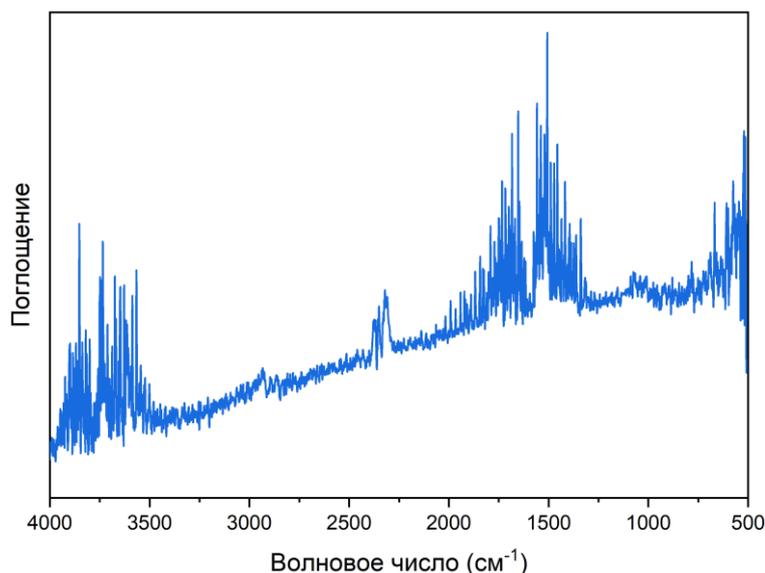


Рисунок 3.22 – ИК-спектр поверхности образца с покрытием CrAlSiN

после адсорбции молекул CO

Следующим соединением, адсорбция которого на модифицированных поверхностях была изучена, является аммиак. Молекула аммиака имеет неподелённую электронную пару и обладает электронодонорными свойствами. Изучение ад-

сорбции аммиака дает возможность обнаружения на поверхности кислотных центров, которые отличаются склонностью к формированию координационных связей со свободными электронами азота [191].

Аммиак получали при нагревании водного раствора гидроксида аммония NH_4OH . Для удаления воды полученный газ пропускали через трубку, заполненную безводным хлоридом кальция. Далее в герметично закрывающуюся емкость помещали лабораторные образцы с модифицированными покрытиями поверхности, заполняли ее аммиаком, закупоривали, помещали в суховоздушный шкаф и выдерживали при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. После окончания эксперимента давали образцам остыть и проводили изучение их поверхности методом ИК-спектроскопии НПВО (рисунок 3.23).

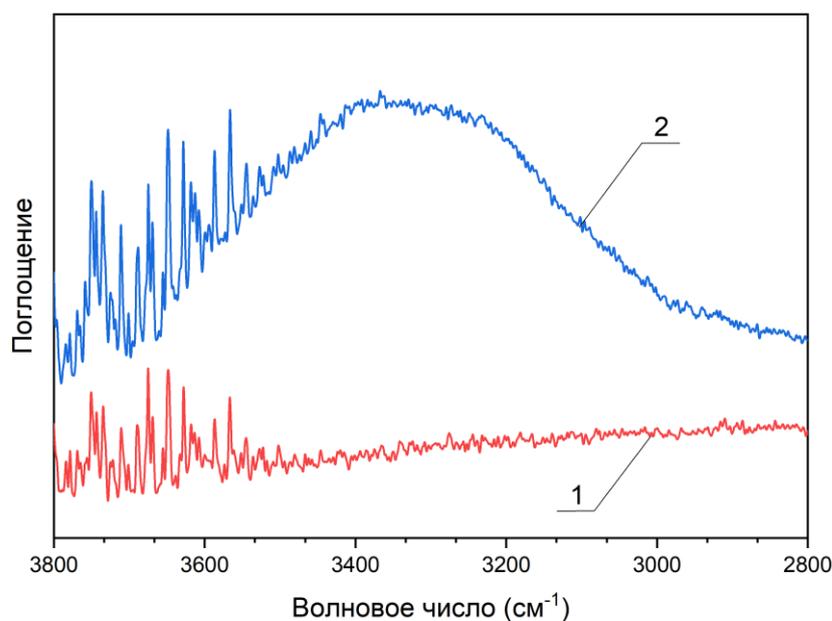


Рисунок 3.23 – ИК- спектр исходной поверхности образца с покрытием CrAlSiN (1) и после обработки в среде NH_3 в течение 12 ч (2)

Полученные спектральные данные указывают на то, что частицы, обладающие электронодонорными свойствами, способны адсорбироваться на поверхностях образцов с покрытием системы CrAlSiN .

Наиболее распространенными электронодонорными соединениями являются серосодержащие вещества. Применение таких присадок для модифицирования трансмиссионного масла позволит добиться наибольшего взаимодействия между

покрытием на поверхности трибоконтакта и смазочным материалом, образования наиболее прочных граничных слоев и повышения эксплуатационных свойств трибосопряжения.

Подавляющее большинство антифрикционных присадок являются поверхностно активными веществами. Они содержат в своей структуре полярную группу, которая хорошо адсорбируется на поверхности металла, за счет чего удерживает молекулу в непосредственной близости от поверхности, и неполярную часть, которая создает граничный смазывающий слой, предотвращающий поверхности трибоконтакта от схватывания.

Нами изучена адсорбция слабополярного соединения – этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Для этого образцы с покрытием системы CrAlSiN выдерживали в парах этанола в течение 5, 10, 20, 30 и 60 минут. Из приведенных на рисунке 3.24 спектров видно, что на поверхности образца с покрытием CrAlSiN наблюдается образование полимолекулярного слоя спиртового адсорбата.

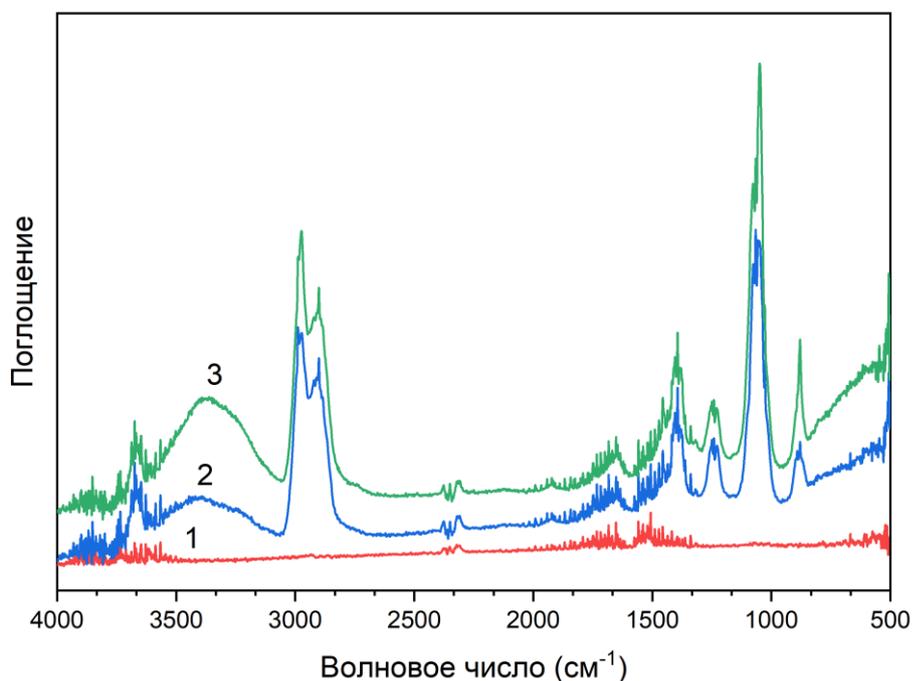


Рисунок 3.24 – ИК-спектр исходной поверхности образца с покрытием CrAlSiN (1) и после выдержки в парах этанола в течение 10 минут (2), 20 минут (3)

Об этом свидетельствуют водородные связи между молекулами спирта, которые проявляются в виде широкой полосы поглощения при $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Увеличение времени выдержки в среде адсорбата приводит к росту величины адсорбции.

Таким образом, выполненные исследования показали, что ионно-плазменные покрытия системы CrAlSiN способны адсорбировать электронодонорные соединения. Поэтому можно утверждать, что применение серосодержащих присадок для модифицирования трансмиссионного масла позволит добиться эффективного взаимодействия между покрытием на поверхности трибоконтакта и смазочным материалом, образования наиболее прочных граничных слоев и повышения эксплуатационных свойств трибосопряжения. Также экспериментально показано, что адсорбирование полярных молекул антифрикционных присадок на поверхности покрытия CrAlSiN происходит по механизму многослойной адсорбции.

Выводы по главе 3

Рассматривая исследованные ионно-плазменные покрытия как часть металлополимерной трибосистемы, следует прежде всего обратить внимание на условия их использования. Применение таких покрытий требует высокого уровня чистоты поверхности основного металла (подложки). Только поверхность с шероховатостью $R_a \leq 0,12\text{ мкм}$ и $R_z \leq 0,6\text{ мкм}$ (не ниже 10-го класса чистоты) обеспечивает качественное осаждение тонких вакуумных ионно-плазменных покрытий, поскольку существование относительно грубого рельефа в трибосопряжении запускает такие механизмы износа (например, абразивное изнашивание), при которых тонкая пленка в процессе трения фактически не принимает участия.

В главе 3 выполнены комплексные металлофизические и трибологические исследования нитридных ионно-плазменных покрытий с различной архитектурой: моно- и многослойные покрытия системы TiAlN с различной толщиной как всего покрытия, так и его отдельных слоев, а также гетерофазные градиентные покрытия системы CrAlSiN. Установлено, что из всех исследованных физико-механических

свойств покрытий, определяемых методом индентирования, наиболее *структурно зависимым* является сопротивление пластической деформации H^3/E^2 , которое возрастает с уменьшением толщины слоя покрытия (раздел 3.4.1, таблица 3.1). Причем покрытие CrAlSiN, по полученным экспериментальным данным, обладает максимальным сопротивлением пластической деформации H^3/E^2 . Это один из показателей высокой износостойкости покрытия этой системы в условиях проведенных трибоиспытаний.

При использованной методике трибологических испытаний покрытия системы TiAlN независимо от структурной морфологии не дают увеличения износостойкости, несмотря на более высокий уровень механических свойств, чем у эталонных образцов без покрытий (разделы 3.4.1–2, таблицы 3.1 и 3.2). А максимальную износостойкость при трибологических испытаниях обеспечивает градиентное покрытие CrAlSiN с гетерогенной структурой. Однако коэффициент трения μ этого покрытия остается высоким (на уровне эталонных образцов без покрытия). Выполненные в главе 3 трибоиспытания позволили связать износостойкость исследованных нитридных покрытий с механизмами их изнашивания. Так, методами электронно-микроскопического и энерго-дисперсионного анализа показано, что покрытие системы TiAlN при использованном режиме трения испытывает окислительный механизм износа, а покрытие системы CrAlSiN – усталостный. В свою очередь механизм износа зависит от природы покрытия и его свойств. Как было показано в проведенных исследованиях, окислительный механизм проявляется в покрытиях с недостаточной теплостойкостью; усталостный механизм развивается в покрытиях с высоким уровнем механических свойств (прежде всего, твердости и прочности).

Экспериментально показано также, что толщина покрытия оказывает влияние на его износостойкость. Для гетерофазных покрытий системы CrAlSiN в качестве оптимальной толщины при использовании в нагруженных трибосопряжениях принято эмпирическое значение $1,0 \pm 0,2$ мкм. Износостойкость покрытия при малой его толщине объясняется пассивацией границы раздела «покрытие – подложка» сегментами краевых дислокаций, которые в тонкой пленке играют роль

дислокаций несоответствия. При таком граничном механизме связывания (торможения) дислокаций для их скольжения вдоль покрытия требуются напряжения, обратно пропорциональные толщине пленки [192, 193].

Таким образом, общим итогом экспериментальных исследований, выполненных в главе 3, является вывод о перспективности применения тонкого ионно-плазменного градиентного покрытия системы CrAlSiN в качестве износостойкой основы металлополимерной трибосистемы для использования в нагруженных контактных поверхностях трения. Недостаток такого покрытия в виде высокого коэффициента трения может быть минимизирован путем применения, например, серо-содержащих присадок для модифицирования смазочных материалов, так как проведенными исследованиями показано (раздел 3.6), что ионно-плазменные покрытия системы CrAlSiN способны хорошо адсорбировать электронодонорные соединения [194, 195].

Глава 4. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОВЫШЕНИЮ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ТРИБОСИСТЕМ И УПРАВЛЕНИЮ ИХ ФРИКЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

На основе установленных в главе 2 закономерностей раскрытия кинетики и механизма образования пленки фрикционного переноса (ПФП) на трибоконтактной поверхности металлического контртела были разработаны полимерные композиционные материалы, позволившие решить актуальную задачу, связанную с повышением работоспособности такого весьма ответственного и тяжелонагруженного узла трения подвижного состава, как «пятник – подпятник», и прошедшие стендовые испытания.

Практические результаты работы включают также разработку стенда и методики проведения испытаний материалов и режимов технологии нанесения износостойких ионно-плазменных покрытий системы CrAlSiN с гетерофазной наноструктурой для использования в целях повышения износостойкости и надежности шлицевого соединения хвостовой трансмиссии вертолета МИ-26М с учетом совместимости смазочного материала с нанодобавками и модифицированных поверхностных слоев трибоконтакта «металл – металл».

4.1 Стендовые испытания трибологических свойств модифицированных полимерных композитов с нанодобавками в трибосопряжении «пятник – подпятник» грузового подвижного состава

Устройства опирания кузова на тележку, включающие узел «пятник – подпятник» и разнесенные по сторонам вагона боковые опоры (скользуну), являются важнейшими элементами тележки, оказывающими значительное влияние на динамические показатели грузового вагона и его воздействие на путь. С момента начала

эксплуатации подвижного состава большое внимание в работах российских и зарубежных авторов уделяется вопросам повышения устойчивости движения вагона на прямых и кривых участках пути, а также снижения сопротивления движению вагона, и как следствие, значительного бокового износа гребней колес и головок рельсов при движении по кривым участкам пути.

При движении вагона гашение возникающих колебаний достигается за счет сил трения в узлах «пятник – подпятник» и скользунах. В случае движения вагона в кривых тележка поворачивается относительно кузова в плане, чему препятствуют моменты сил трения в трибосистемах «пятник – подпятник» и в скользунах. Вхождение тележек в кривые происходит за счет трибовзаимодействия между боковой поверхностью головок рельсов и гребнями колес, на преодоление которого затрачивается сила тяги локомотива. Вопрос о снижении работы сил трения является актуальным с точки зрения не только безопасности, но и энергоэффективности. При этом коэффициент трения в узле «пятник – подпятник» должен быть малым, чтобы, с одной стороны, тележка легко поворачивалась относительно кузова при движении в кривых и тем самым обеспечивалось снижение интенсивности износа колес и рельсов, а с другой стороны, не допускалось влияние в прямых, особенно на больших скоростях движения, при недостаточной величине момента сил трения между пятой и подпятником [196]. В результате многочисленных испытаний было рекомендовано оптимальное значение коэффициента трения в узле «пятник – подпятник» в пределах $0,1-0,18$.

Для достижения приемлемых значений коэффициента трения использовались различные типы смазок – от жидкой до твердой, а также различные прокладки между пятой и подпятником из металла и полимеров, и тем не менее на сегодняшний день данная проблема по-прежнему требует своего решения. Острота этой проблемы представлена в проведенных исследованиях [197, 198], где наглядно показано, что основной причиной схода колеса с рельса в кривой является возникновение значительных боковых сил между колесом и рельсом от действия момента сил сопротивления между кузовом и тележкой, препятствующего свободному повороту тележки в колее.

Узел «пятник – подпятник» расположен на надрессорной балке (рисунок 4.1), которая входит в конструкцию тележки грузового вагона. Основным показателем выбраковки надрессорных балок является износ опорной поверхности пятникового узла. Технология восстановления опорной поверхности в деповских условиях представляется трудозатратной.

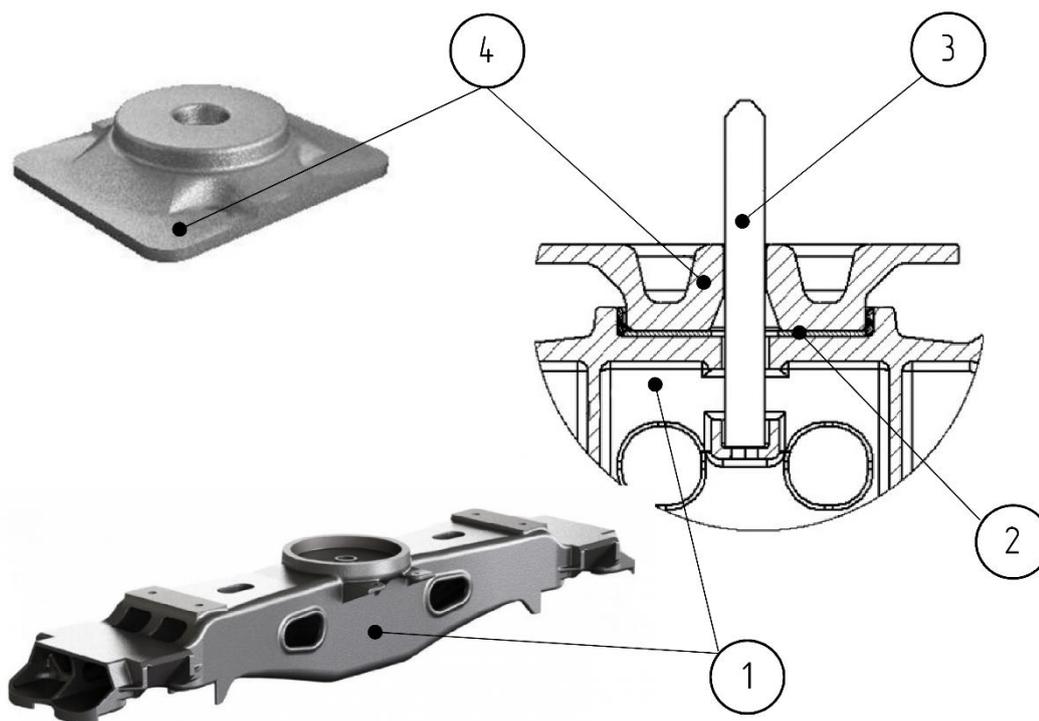


Рисунок 4.1 – Узел «пятник – подпятник» тележки грузового вагона:

1 – надрессорная балка; 2 – прокладка подпятника; 3 – шкворень; 4 – пятник

Износ элементов пятникового узла вызван возвратно-поступательным характером движения тележки относительно кузова вагона и высокими контактными давлениями. Амплитуда поворота пятника непостоянна и зависит от ряда параметров эксплуатации вагона: профиля пути, скорости движения, загруженности вагона.

Износ опорных поверхностей пятникового узла имеет усталостный и абразивный характер.

Повышение износостойкости узлов при таком роде эксплуатации и характере износа возможно за счет:

- 1) изменения конструкции;
- 2) изменения свойств сопрягаемых поверхностей трибосопряжения;
- 3) применения трибологических материалов с высокими эксплуатационными свойствами.

Улучшение эксплуатационных свойств пятникового узла рассматривается за счет применения композиционного материала на основе полимера в составе пластины укладываемой в пятник надрессорной балки и без изменения его конструкции и свойств сопрягаемых поверхностей.

В результате проведенных исследований в главе 2 было показано, что введение гибридных наполнителей – арамида-Т, шпинели, фторопласта – в матрицу фенилона С-2 не только значительно улучшает трибологические характеристики металлополимерного сопряжения, но и позволяет за счет варьирования концентрации гибридных наполнителей получить требуемое значение коэффициента трения. Для исследования нами был выбран композит: фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + арамид-Т (5 %) + шпинель (3 %), трибологические характеристики которого представлены на рисунке 2.6, *e*; состав поверхности пленки фрикционного переноса на стальном диске после трибологических испытаний – в таблице 2.10; спектр с поверхности пленки фрикционного переноса на стальном диске после трибоиспытаний с композицией представлен на рисунке 2.15.

Стендовые испытания выбранных полимерных композитов с нанодобавками осуществлялись на стенде, имитирующем условия груженого вагона при прохождении кривых участков пути. Данный режим реализован за счет создания возвратно-вращательного движения пятника при жестко закрепленной надрессорной балке.

Стенд состоит из надрессорной балки 1, жестко закрепленной в станине 2 сварной конструкции, подпятника 3 с гидравлическим приводом 4 возвратно-вращательного движения и устройства нагружения 5 с использованием гидравлического домкрата. Контроль амплитуды поворота подпятника осуществляется концевыми датчиками 6, 7, закрепленными на кронштейнах станины (рисунок 4.2).

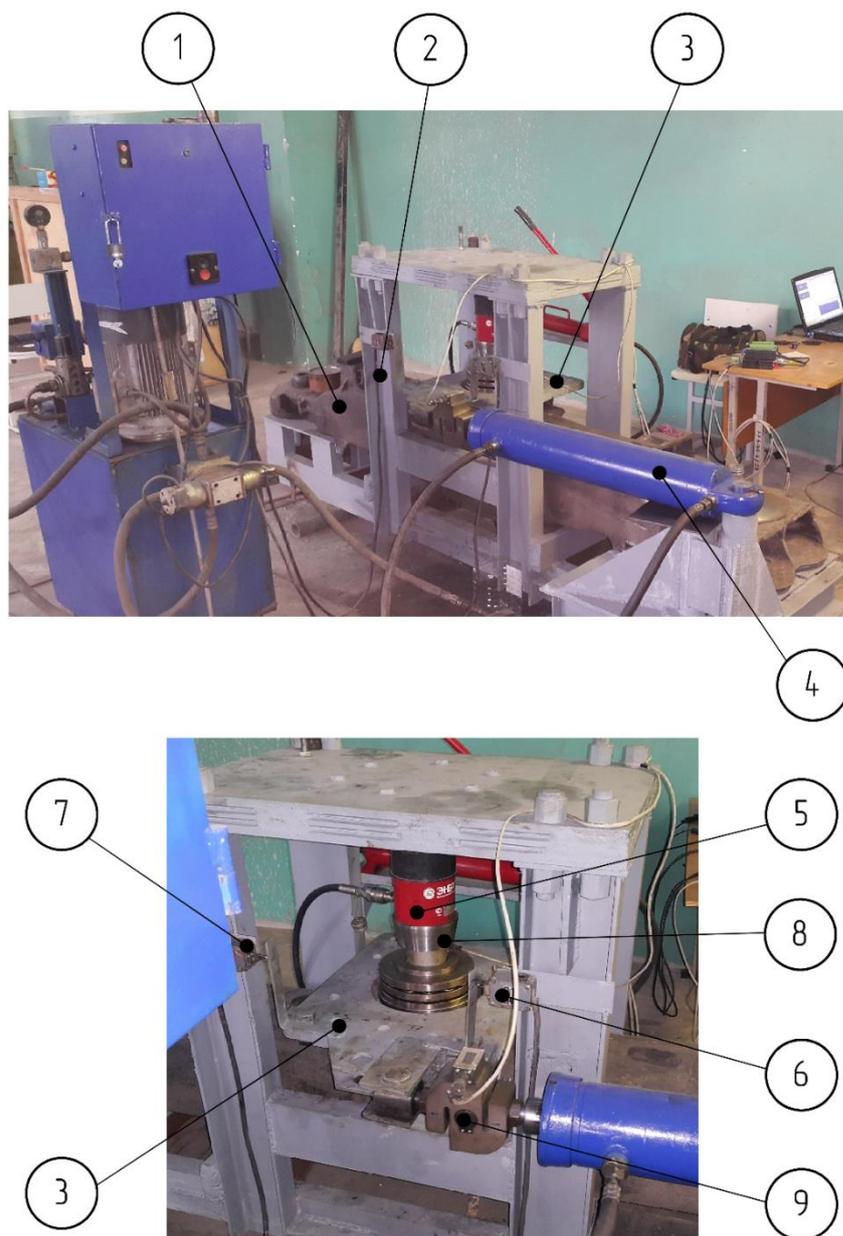


Рисунок 4.2 – Стенд «пятник – подпятник»:

1 – надрессорная балка; 2 – станина; 3 – пятник; 4 – гидроцилиндр перемещения пятника; 5 – гидравлический домкрат; 6, 7 – концевые датчики; 8 – тензорезисторный датчик UU; 9 – S-образный тензорезисторный датчик

Образец (прокладка) устанавливается в подпятник и прижимается пятником. Усилие прижима пятника создается домкратом и контролируется тензорезисторным датчиком UU (8). Сила сопротивления, развиваемая в пятниковом узле при перемещении пятника по образцу, измеряется S-образным тензорезисторным датчиком (9). Регистрация значений нагрузки и силы трения осуществляется при помощи предусилителя ZET 410 и модуля АЦП ЦАП ZET 210.

На испытательном стенде трибосопряжения «пятник – подпятник» грузового вагона были проведены испытания с исходными стальными и модифицированными разработанными композитами прокладками.

Для исследования полимерных композитов были изготовлены оснастки в виде дисков диаметром 300 мм и толщиной 8 мм. В диске выточены отверстия по трем спиральям со сдвигом 60° по 8 шт в спирали. Отверстия выполнялись диаметром 10 мм и глубиной 4 мм. В подготовленные технологические отверстия запрессовывались исследуемые полимеры и композиции на их основе (рисунок 4.3).



Рисунок 4.3 – Прокладка узла «пятник – подпятник»

Сравнительные испытания проводились на следующих образцах-дисках:

- стальной диск;
- стальной диск с впрессованными образцами фенилона С-2;
- стальной диск с впрессованными образцами фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) + ариimid-Т (5 %) + шпинель (3 %).

Для проведения стендовых испытаний пятникового узла были выбраны следующие режимы:

- нагрузка на пятник 50 кН;
- частота приложения горизонтальной силы 1 Гц.

В процессе испытания фиксировались значения усилия прижима и силы сопротивления с интервалом в 1 ч. На основании зарегистрированных данных были построены графики зависимости коэффициента трения во времени (рисунок 4.4).

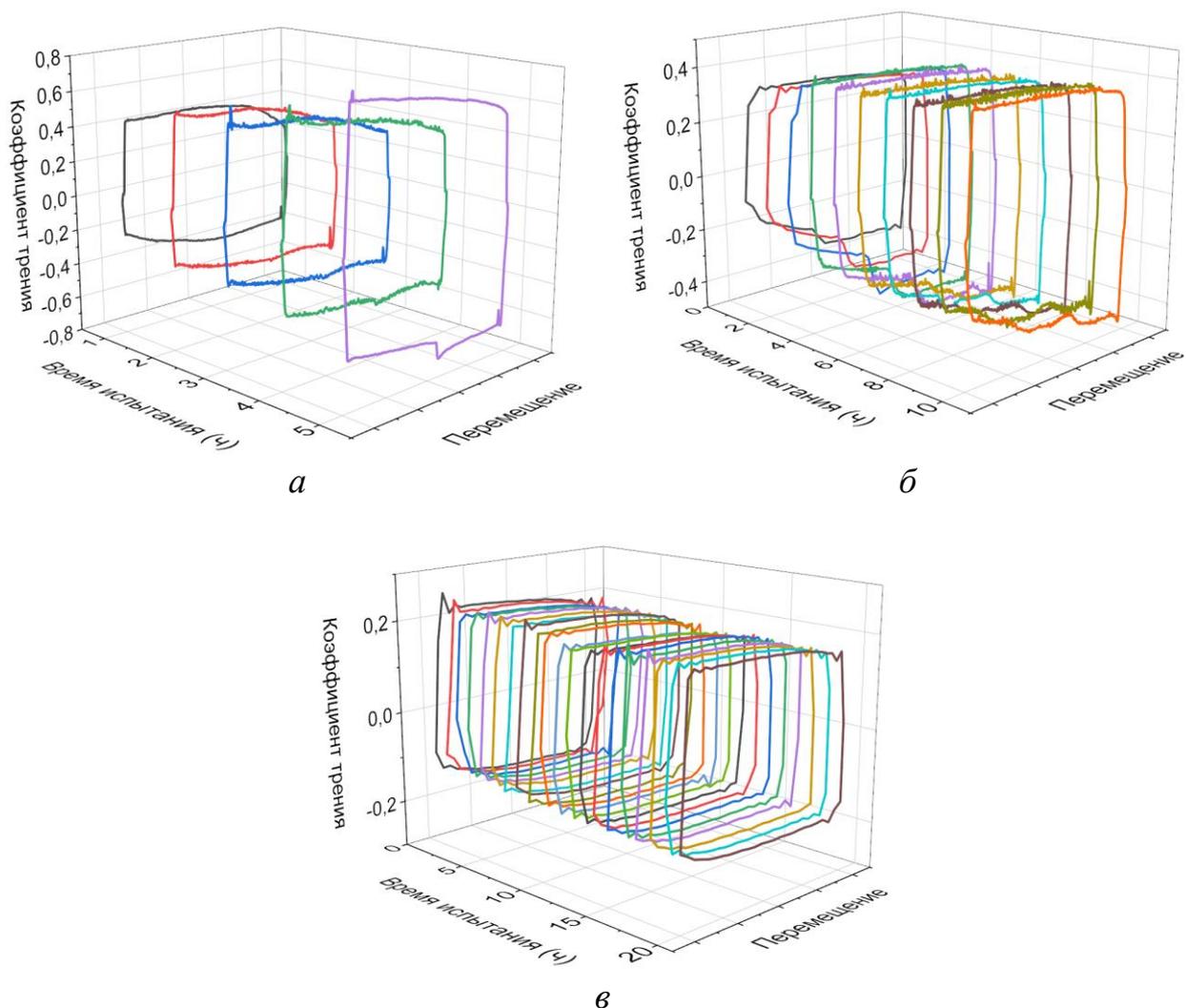


Рисунок 4.4 – Графики изменения коэффициента трения со временем при стендовых испытаниях пятникового узла с применением прокладки:
а – стальная прокладка; *б* – стальная прокладка со вставками фенилона С-2;
в – стальная прокладка со вставками фенилона С-2 + фторопласт-4МБ (10 %) +
 + арамид-Г (5 %) + шпинель (3%)

По результатам проведенных стендовых испытаний и оценки коэффициента трения результаты, полученные при проведении лабораторных исследований, подтверждаются. При использовании полимерных композитов с нанодобавками коэффициент трения остается равным 0,2 в течение 20 часов эксперимента.

4.2 Оценка трибологических свойств ионно-плазменного покрытия шлицевого соединения муфты трансмиссии вертолета МИ-26, работающей в режиме граничного трения

Хвостовой вал является одним из основных узлов вертолета. Согласно ГОСТ 21892-76 «Винты и трансмиссия вертолетов» [199] хвостовой вал трансмиссии – это вал трансмиссии вертолета, передающий крутящий момент от главного редуктора к хвостовому редуктору вертолета. В соединениях валов трансмиссии применяются муфты, состоящие из наружного стакана, на внутренней поверхности которого нарезаны длинные шлицы, и внутреннего наконечника, имеющего короткие внешние шлицы, и заполненные маслом для гипоидных передач (рисунок 4.5). Основной причиной выхода из строя шлицевых соединений является износ рабочих поверхностей зубьев.

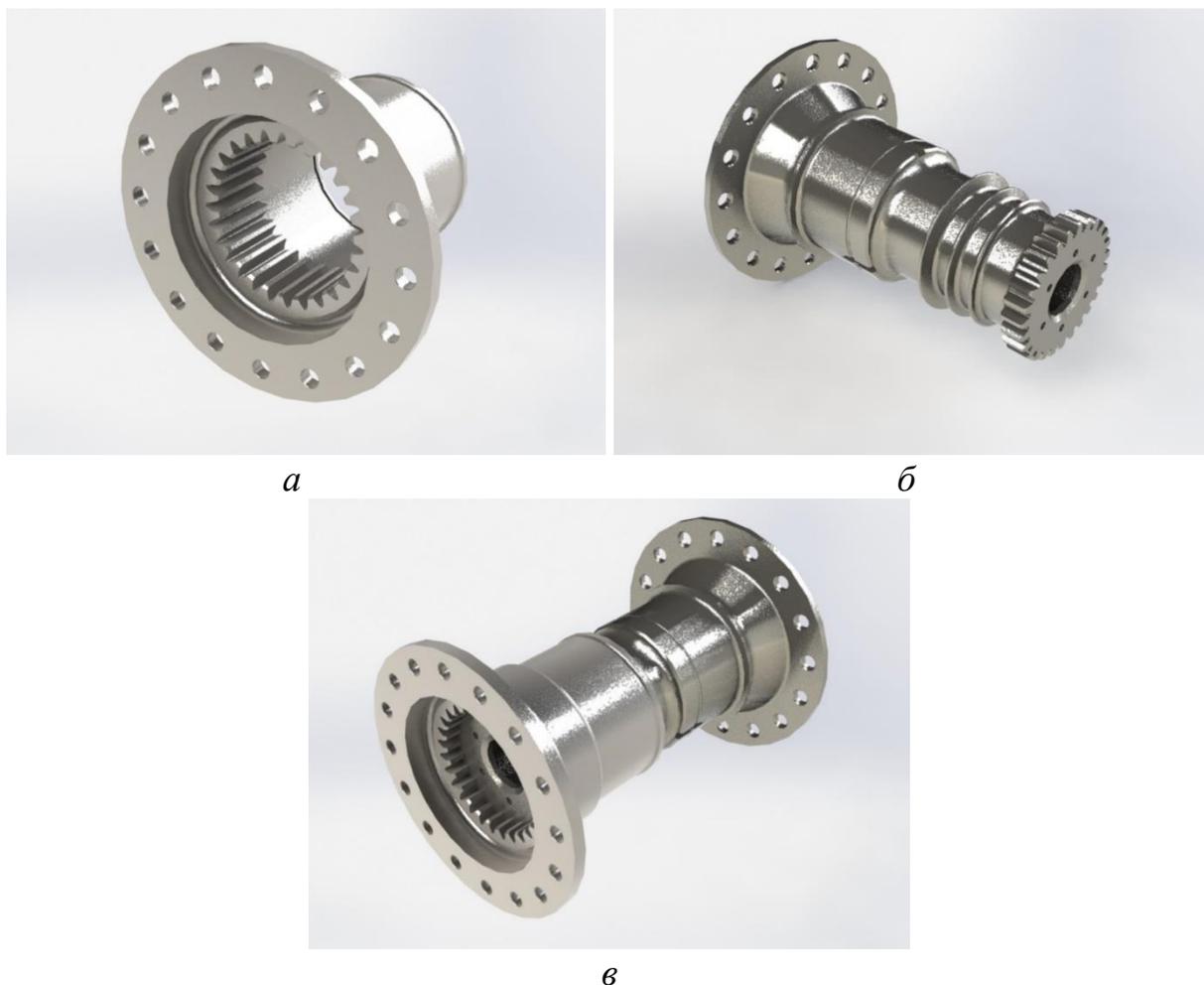


Рисунок 4.5 – Шлицевое соединение:

а – стакан; *б* – наконечник; *в* – соединение в сборе

Процессы взаимодействия в зоне фрикционного контакта шлицевого соединения хвостовой трансмиссии вертолета характеризуются малыми по амплитуде относительными перемещениями и значительными по величине динамическими нагрузками, действующими в сопряжении в эксплуатационных условиях. В зоне контакта протекают такие процессы, как фреттинг-коррозия, схватывание, усталостный и абразивный износ. Их вклад в совокупный износ узла трения различен и обусловлен как условиями нагружения, так и свойствами материалов и окружающей среды. Кроме динамических нагрузок в шлицевом соединении трансмиссии вертолета возникают значительные циклические нагрузки от взаимного смещения хвостовика муфты и стакана, связанные с изгибами хвоста вертолета. Повышение эксплуатационных характеристик шлицевого соединения трансмиссии вертолета может идти по трем направлениям: 1) конструкционные изменения элементов узла; 2) подбор материалов и модификация поверхностей трибосопряжения; 3) оптимизация состава смазочного материала.

Нами будут рассмотрены только последние два направления, применяющие физико-химические методы инженерии поверхности и конструирования смазок. Традиционно среди средств борьбы с усталостным разрушением и фреттинг-коррозией используются две группы методов [200, 201]: конструктивно-технологические методы и методы защиты от основных процессов разрушения. Анализ этих методов показывает, что большинство из них, такие как упрочнение контактирующих поверхностей, защита их от воздействия окислительной среды, защита от абразивного разрушения, применение в качестве промежуточных слоев материалов с высокими трибологическими характеристиками, могут быть реализованы путем модификации поверхности и нанесения функциональных покрытий.

Для проведения стендовых испытаний были выбраны наиболее износостойкие ионно-плазменные покрытия CrAlSiN на основании результатов, полученных в главе 3, а также предложены модификации смазочных материалов, которые способны адсорбироваться на поверхностях выбранного покрытия.

Обработка образцов стакана и наконечника покрытием системы CrAlSiN проводилась в соответствии с технологическим процессом:

- очистка деталей электроимпульсным полированием в водном растворе солей аммония низкой концентрации (3–6 %) в течение 2–8 мин;
- сушка деталей в сушильном шкафу в течение 5–10 мин;
- монтаж детали на оснастку и загрузка в камеру вакуумной установки;
- откачка камеры до давления $5 \cdot 10^{-4}$ Па;
- нанесение многослойного покрытия:
- нанесение подслоя Cr. Время – 90 с. Опорное напряжение – 200 В. Поток аргона $450 \text{ см}^3/\text{мин}$, давление в камере – 1,2 Па. Ток дуги на хромовом испарителе – 80 А;
- нанесение градиентного покрытия Cr. Время – 90 с. Опорное напряжение $100 \rightarrow 65$ В. Поток азота $250 \rightarrow 400 \text{ см}^3/\text{мин}$, давление в камере 1,2 Па. Ток дуги на хромовом испарителе $80 \rightarrow 90$ А;
- нанесение покрытия Cr. Время – 180 с. Опорное напряжение 65 В. Поток азота $500 \text{ см}^3/\text{мин}$, давление в камере 1,2 Па. Ток дуги на хромовом испарителе 80 А;
- нанесение градиентного покрытия Al-Si. Время – 20 мин. Опорное напряжение 75 В. Поток азота $500 \text{ см}^3/\text{мин}$, давление в камере $1,2 \rightarrow 4$ Па. Ток дуги на хромовом испарителе $90 \rightarrow 80$ А. Ток дуги на испарителе Al-Si $90 \rightarrow 100$ А;
- нанесение покрытия Al-Si. Время – 1 ч. Опорное напряжение 65 В. Поток азота $500 \text{ см}^3/\text{мин}$, давление в камере 4 Па. Ток дуги на хромовом испарителе 80 А. Ток дуги на испарителе Al-Si 85 А;
- нанесение градиентного покрытия Al-Si. Время – 90 с. Опорное напряжение $45 \rightarrow 30$ В. Поток азота $500 \text{ см}^3/\text{мин}$, давление в камере $4 \rightarrow 2,5$ Па. Ток дуги на хромовом испарителе $85 \rightarrow 80$ А. Ток дуги на испарителе Al-Si $100 \rightarrow 90$ А;
- нанесение градиентного покрытия Cr. Время – 8 мин. Опорное напряжение $30 \rightarrow 110$ В. Поток азота $400 \text{ см}^3/\text{мин}$, давление в камере $2,5 \rightarrow 1$ Па. Ток дуги на хромовом испарителе 90 А;
- остывание изделий в течение 30 мин.

Процес нанесения покрытия сопровождается многократным прохождением подложки вблизи плазменного источника при вращении карусельного механизма. Использование карусельно-планетарного механизма вращения позволяет получать однородные покрытия на всей поверхности обрабатываемых деталей и уменьшать их нагрев.

Применяемым в шлицевом соединении трансмиссии вертолета смазочным материалом является авиационное масло ТСгип. Данное масло обладает не лучшими физико-химическими показателями, а именно температурой застывания и диаметром пятна износа, что не удовлетворяет требованиям безотказной работы узла трения, защиты от абразивного изнашивания, а также применения техники в северных широтах.

На основе анализа и сравнения различных типов современных масел наиболее перспективными для использования в тяжелонагруженных трансмиссионных сопряжениях являются масла на основе сложных эфиров и полиорганосилоксановых жидкостей, которые хорошо адсорбируются на трущихся поверхностях, чем способствуют снижению коэффициента трения.

Для проведения стендовых испытаний были подготовлены масла следующего состава: синтетический смазочный материал «Турбоникойл 98» (Castrol 98) с добавлением осерненного касторового масла и модифицированное трансмиссионное масло на основе полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-3, авиационного масла ТСгип и присадки Irgalube 353.

Образец № 1 – авиационное масло «Турбоникойл 98» (85 %) + касторовое масло (15 %),

Образец № 2 – Турбоникойл 98 (85 %) + осерненное касторовое масло (15 %), содержащее 5 % серы,

Образец № 3 – Турбоникойл 98 (70 %) + осерненное касторовое масло (30 %), содержащее 5 % серы,

Образец № 4 – Турбоникойл 98 (85 %) + осерненное касторовое масло (15 %), содержащее 10 % серы.

Образец № 5 – авиационное масло ТСгип (40 %) + полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-3 (60 %).

Образец № 6 – ТСгип (50 %) + ПЭС-3 (50 %).

Образец № 7 – ТСгип (60 %) + ПЭС-3 (40 %).

Образец № 8 – ТСгип (39,8 %) + ПЭС-3 (59,7 %) + присадка Irgalube 353 (0,5 %).

Для выбора оптимальной композиции были проведены лабораторные физико-химические исследования по следующим показателям: температура застывания (в соответствии с ГОСТ 20287-91); кинематическая вязкость (в соответствии с ГОСТ 33-2016); диаметр пятна износа, нагрузка сваривания (в соответствии с ГОСТ 9490-75). Результаты испытаний представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты физико-химических исследований исходного и модифицированных смазочных материалов

Показатель	Смазочный материал										
	Турбоникойл 98	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	ТСгип	ПЭС-3	Образец 5	Образец 6	Образец 7	Образец 8
Температура застывания, °С	-66	-55	-53	-45	-59	-20	-109	-77	-71	-62	-77
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	7	9,53	10,27	13,21	14,71	20,61	3,57	5,74	6,63	8,45	5,74
Диаметр пятна износа, мм	0,61	0,68	0,33	0,44	0,36	0,61	2,6	0,63	0,61	0,61	0,45
Нагрузка сваривания, кгс	168	178	335	447	335	400	22	400	400	400	400

Из таблицы 4.1 видно, что присадка к основе «Турбоникойл 98», содержащая серу, оказывает эффективное влияние на повышение трибологических свойств и кинематической вязкости, но при этом влияет на температуру застывания.

Для композиций на основе ПЭС-3 и ТСгип образец № 5 обладает высокими низкотемпературными свойствами и нагрузкой сваривания. В то же время показатель «диаметр пятна износа» выше. Для повышения триботехнических свойств смазочной композиции использовали антифрикционную присадку Irgalube 3.5.3. Добавление присадки Irgalube 3.5.3 в смазочный материал, состоящий из 40 % ТСгип и 60 % ПЭС-3, позволило понизить показатель «диаметр пятна износа» до 0,45 мм.

Таким образом, для проведения стендовых испытаний по физико-химическим показателям были выбраны образцы модифицированного трансмиссионного масла № 4 и № 8.

Для оценки эффективности покрытия был спроектирован и создан испытательный стенд, на котором могли бы создаваться условия, максимально приближенные к условиям эксплуатации муфт трансмиссии вертолета.

При создании стенда необходимо было воспроизвести аналогичные по величине нормальные и касательные нагрузки в контактах зубьев и шлицев. Вместе с тем необходимо обеспечить продольное скольжение в паре «зуб-шлиц», соответствующее скольжению, возникающему при угловой несоосности ведущего и ведомого звеньев – наконечника с зубьями и стакана со шлицами.

Это достигается благодаря тому, что в стенде для усталостных испытаний шлицевых муфт хвостовой трансмиссии вертолета неподвижная муфта загружается статическим крутящим моментом, а скольжение во всех фрикционных парах «зуб-шлиц» обеспечивается управляемым гидроприводом, перемещающим наконечник относительно стакана (рисунок 4.6).

Величина изгибающего момента, а также амплитуда и частота осевой нагрузки в зубчатом зацеплении шлицевой муфты соответствует эксплуатационным нагрузкам. Это дает возможность использования созданного стенда для проведения сравнительных исследований покрытий в условиях форсированного режима испытаний.

Стенд состоит из станины 1, представляющей собой жесткую силовую конструкцию. С одной стороны на станине жестко закреплен винт. Винт через силоизмерительный датчик 2 соединен с рычагом 3, установленным в шпинделе 4. Стакан 5 шлицевой муфты с помощью элементов крепления закреплен на рычаге. Наконечник 6 шлицевой муфты закреплен на поводке 7, перемещение которого создается штоком гидроцилиндра 9, жестко закрепленного на верхней балке станины, через силоизмерительный датчик 8 и стяжную муфту. Управление гидроцилиндром осуществляется электрогидрораспределителем.

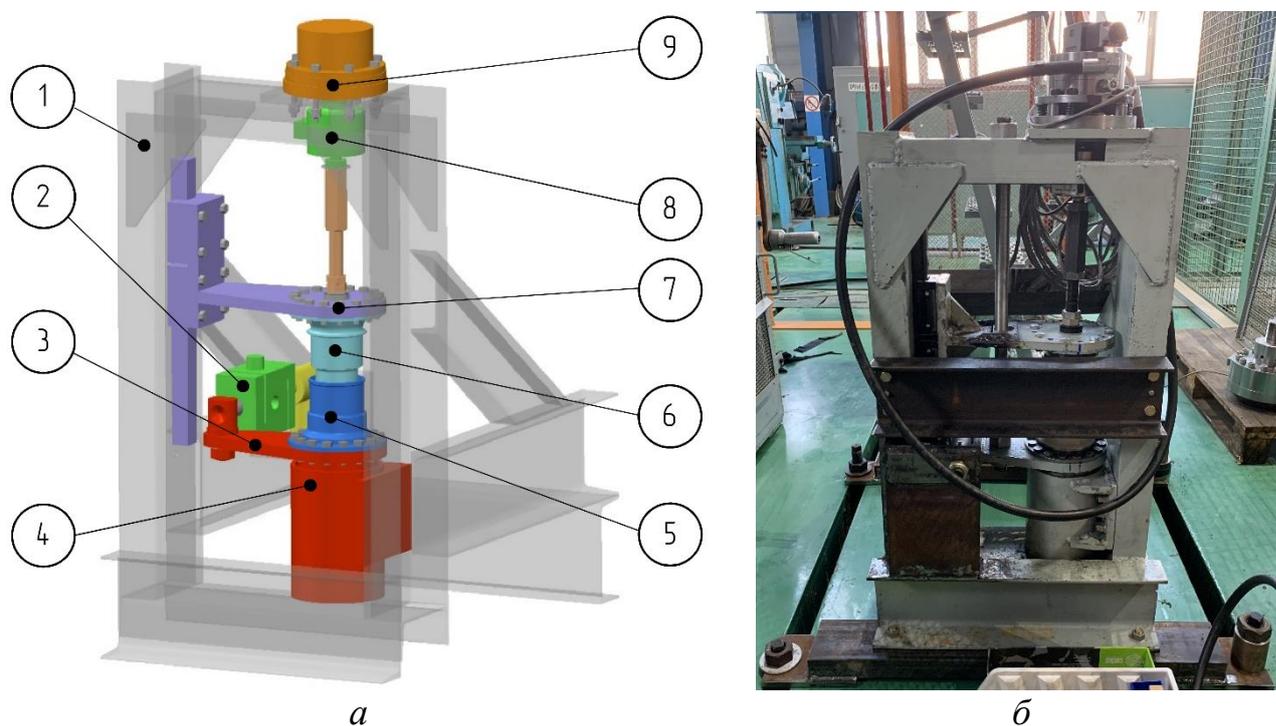


Рисунок 4.6 – Испытательный стенд, имитирующий работу трансмиссионного шлицевого соединения: *а* – схема; *б* – общий вид;

1 – станина; 2 – тензорезисторный датчик С2Н-10-С3; 3 – рычаг; 4 – шпиндель; 5 – образец-стакан; 6 – образец-наконечник; 7 – поводок; 8 – тензорезисторный датчик U2В/50KN; 9 – гидроцилиндр

Силоизмерительные датчики измеряют усилия, развиваемые гидроцилиндром и винтом, осевой нагрузки и изгибающего момента соответственно. Сигналы с датчиков поступают на тензометрическую станцию для контроля и записи параметров испытаний шлицевых муфт.

Стенд работает следующим образом.

После установки элементов шлицевой муфты соответственно на рычаг и поводок в рабочее положение осуществляется нагружение испытываемого изделия изгибающим моментом с помощью винта, элементы шлицевой муфты входят в зацепление. Далее распределителем задается возвратно-поступательное движение штока гидроцилиндра, который в свою очередь осуществляет возвратно-поступательное перемещение наконечника шлицевой муфты, с заданной амплитудой и частотой.

Работа стенда обеспечивает имитацию эксплуатационных условий работы шлицевых муфт хвостовой трансмиссии вертолета. В частности, воспроизведение динамических осевых нагрузок и передача крутящего момента, создаваемых силовыми элементами, аналогичны воспроизведению нагрузок, создаваемых приводом трансмиссии и отклонениями валов трансмиссии от оси вращения.

Стенд позволяет в лабораторных условиях моделировать динамику шлицевых муфт хвостовой трансмиссии вертолета, исследовать работоспособность элементов шлицевой муфты хвостовой трансмиссии вертолета.

Величина изгибающего момента измеряется тензорезисторным датчиком С2Н-10-С3, а осевой нагрузки – тензорезисторным датчиком U2В/50KN. Регистрация сигналов с датчиков осуществляется анализатором спектров ZET 017-Т8.

На испытательном стенде были проведены испытания исходных шлицевых муфт и муфт с покрытием системы CrAlSiN с использованием стандартного и модифицированных масел.

Испытания проводились при возвратно-поступательном движении наконечника относительно неподвижного стакана с частотой 50 Гц, амплитудой 100 мкм и при нормальной нагрузке 24 300 Н. Продолжительность испытаний составила 500 000 циклов.

В процессе испытаний фиксировались значения изгибающего момента и осевой нагрузки с интервалом в 15 минут. На основании зарегистрированных данных были построены графики зависимости коэффициента трения от количества циклов (рисунок 4.7).

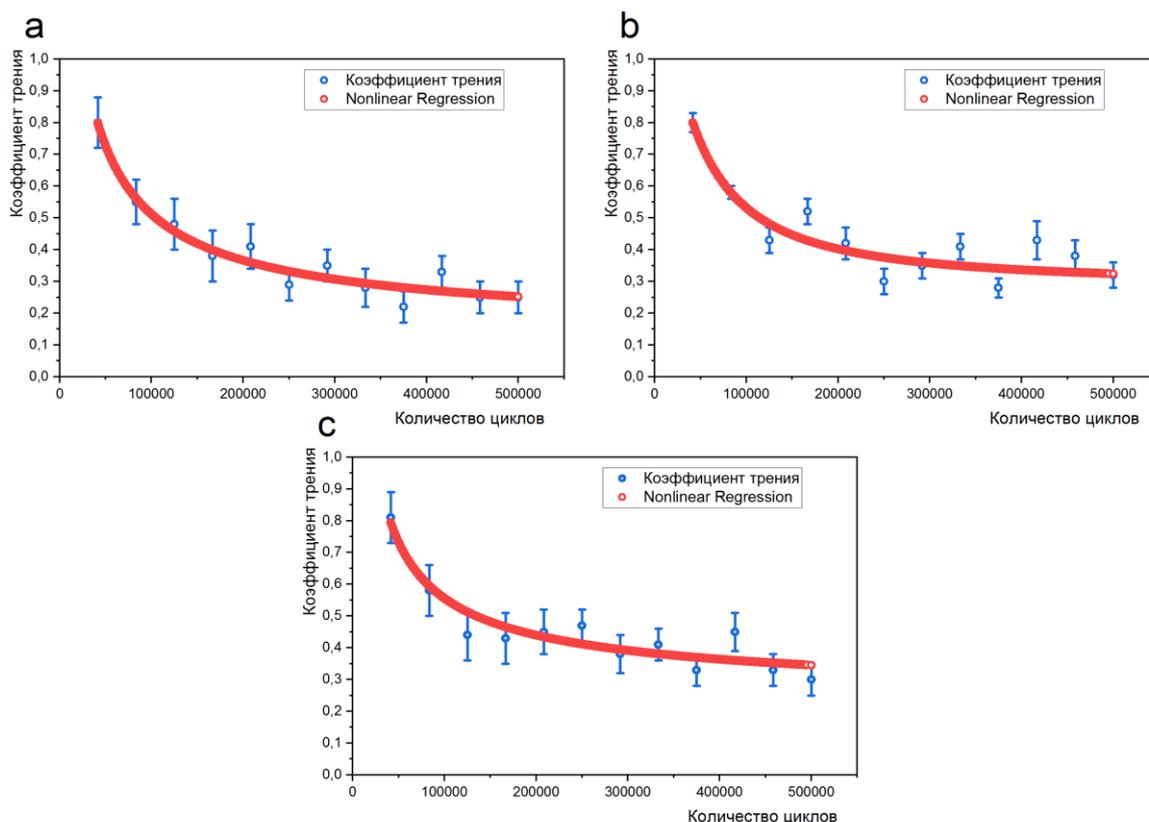


Рисунок 4.7 – Графики изменения коэффициента трения со временем при стендовых испытаниях шлицевой муфты с использованием смазочного материала:

а – стакан и наконечник муфты, прошедшие полный цикл заводских операций изготовления, с нанесенным на поверхность зубьев покрытием системы CrAlSiN при использовании смазочного материала № 4;

б – стакан и наконечник муфты, прошедшие полный цикл заводских операций изготовления, с нанесенным на поверхность зубьев покрытием системы CrAlSiN при использовании смазочного материала № 8;

с – стакан и наконечник муфты, прошедшие полный цикл заводских операций изготовления, при использовании смазочного материала ТСгип

Для определения параметров шероховатости и локальных дефектов поверхности неразрушающим методом был применен слепочный материал «компар-П», предназначенный для получения высокоточных твердых копий поверхности металлических изделий.

Морфологию поверхности исследовали с помощью лазерного конфокального микроскопа LEXT OLS5000 фирмы Olympus. Сканирование проводилось на объективе с увеличением $\times 10$ с последующей сшивкой (рисунок 4.8).

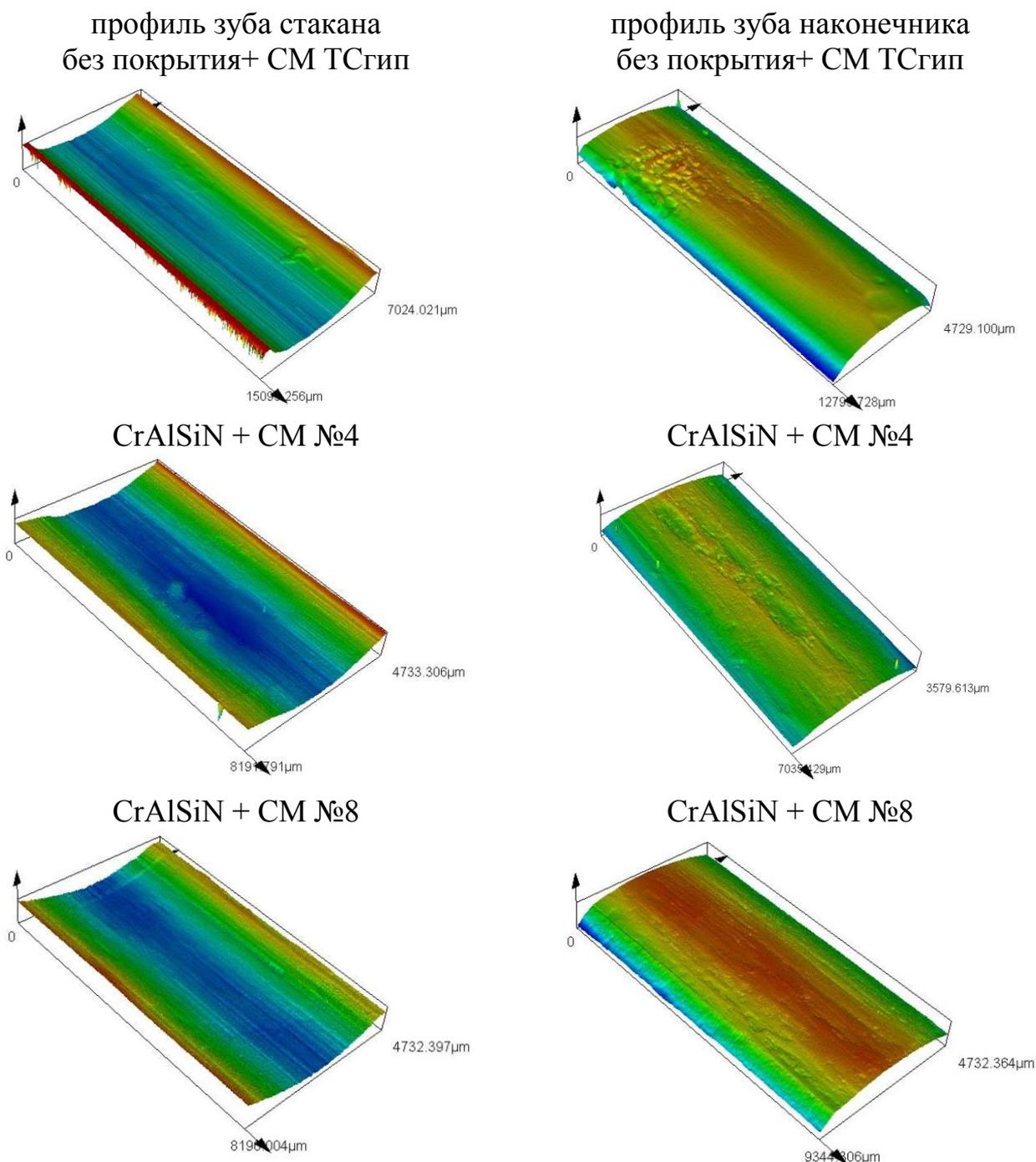


Рисунок 4.8 – Морфология поверхности зубьев после стендовых испытаний

В результате исследования морфологии поверхности определены объемы износа трущихся сопряжений (рисунок 4.9) и интенсивность их износа (таблица 4.2).

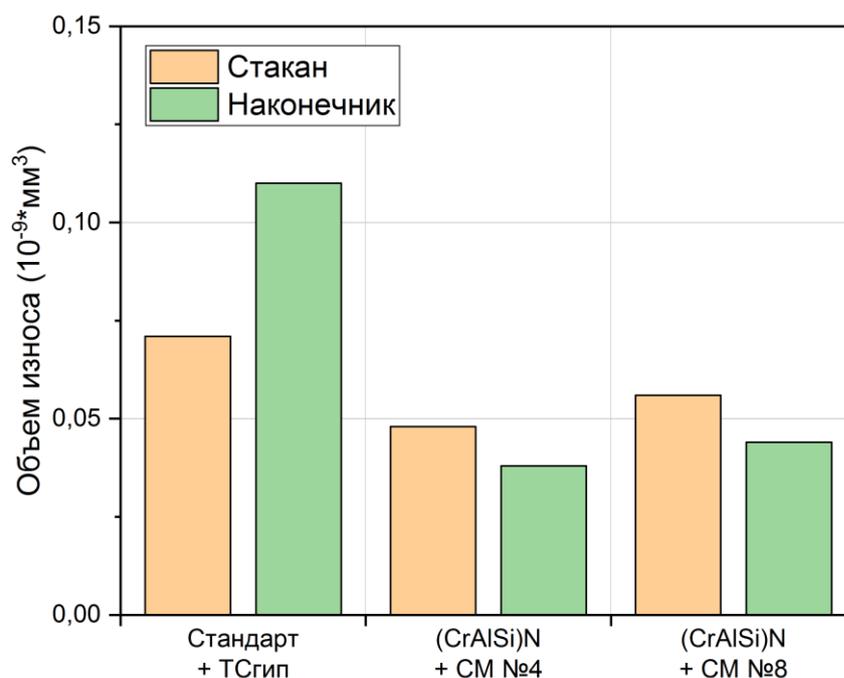


Рисунок 4.9 – Гистограмма распределения объема износа трущихся сопряжений шлицевой муфты при стендовых испытаниях

Таблица 4.2 – Результаты оценки износа деталей трущихся сопряжений при стендовых испытаниях

Материал покрытия	Смазочный материал	Объем износа зуба стакана, 10 ⁻⁹ *мм	Объем износа зуба наконечника, 10 ⁻⁹ *мм	Интенсивность изнашивания зуба стакана, 10 ⁻⁹ *мм ³ /Н/м	Интенсивность изнашивания зуба наконечника, 10 ⁻⁹ *мм ³ /Н/м
Стандарт	ТСГип	0,071	0,11	15,78	24,44
(CrAlSi)N	№4	0,048	0,038	10,67	8,44
(CrAlSi)N	№8	0,056	0,044	12,44	9,78

Результаты проведенных стендовых испытаний показывают эффективность применения покрытий системы CrAlSiN в тяжело нагруженных трибосопряжениях. Применение модификации смазочного материала подтверждает результаты физико-химических исследований. Совместное использование смазочного материала с добавлением осерненного касторового масла способствует снижению объема износа в 2 раза.

Выводы по главе 4

1. Результаты стендовых испытаний модифицированных полимерных композитов с нанодобавками в трибосо-пряжении «пятник – подпятник» грузового подвижного состава показывают целесообразность применения гибридных композитов в тяжелонагруженных узлах трения.

2. Применение рассматриваемого PVD-покрытия системы CrAlSiN в сочетании с модифицированными смазочными материалами увеличивает износостойкость тяжелонагруженных трущихся сопряжений в 2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Основные выводы

I. На основе анализа проведенных исследований металлополимерных и металлических трибосистем с позиций структурной приспособляемости (СП) трущихся сопряжений с образованием вторичных структур, локализуемых в тонком поверхностном слое, разработаны научно-теоретические и практические перспективные технологические способы повышения износостойкости и долговечности тяжело нагруженных узлов трения:

- для металлополимерных трибосистем путем формирования вторичных структур на поверхности трения;
- для металлических трибосопряжений путем ионно-плазменного напыления с учетом совместимости этих покрытий и смазочных материалов с нанодобавками.

II. Установлен механизм формирования вторичных поверхностных структур в процессе трения «металл – полимер», и на этой основе разработаны методы модифицирования полимеров, наполнителей и наноразмерных добавок в них. Введение наполнителей – аримида-Т, фторопласта-4МБ, шпинели – в матрицу фенилона С-2 в определенных пропорциях значительно повышает износостойкость и способствует снижению коэффициента трения в 2 раза по сравнению с немодифицированным.

III. Показано, что только поверхности с шероховатостью $R_a \leq 0,12$ мкм и $R_z \leq 0,6$ мкм (не ниже 10-го класса шероховатости) обеспечивают качественное осаждение тонких вакуумных ионно-плазменных покрытий, обладающих высокой износостойкостью.

IV. Экспериментально доказано, что толщина покрытия оказывает влияние на его износостойкость. Для гетерофазных покрытий системы CrAlSiN в качестве оптимальной толщины при использовании в тяжело нагруженных трибосопряжениях принято эмпирическое значение $1,0 \pm 0,2$ мкм. Износостойкость покрытия при ма-

лой его толщине объясняется пассивацией границы раздела «покрытие – подложка» сегментами краевых дислокаций, которые в тонкой пленке играют роль дислокаций несоответствия. При таком граничном механизме связывания (торможения) дислокаций для их скольжения вдоль покрытия требуются напряжения, обратно пропорциональные толщине пленки.

V. Установлено, что при граничном трении покрытия системы CrAlSiN минимизация коэффициента трения достигается путем применения серосодержащих присадок для модифицирования смазочных материалов, так как ионно-плазменные покрытия системы CrAlSiN способны хорошо адсорбировать электронодонорные соединения.

VI. С учетом установленных закономерностей образования вторичных поверхностных структур на трибоконтактной поверхности металлополимерного трибосопряжения сформулированы рекомендации модифицирования полимеров, наполнителей и наноразмерных добавок в них. Осуществлена широкая стендовая проверка полученных полимерных композиционных материалов в тяжело нагруженном узле трения подвижного состава – «пятник – подпятник» и приняты решения к их внедрению на Северо-Кавказской железной дороге.

Практические результаты работы также включают проверку научных исследований по разработке технологий и новых материалов для формирования ионно-плазменных износостойких покрытий, совместимых с составом смазочного материала, работающих в шлицевом соединении хвостовой трансмиссии вертолета МИ-26М. На основе разработанной технической и нормативной документации осуществлена широкая опытно-стендовая проверка на заводе ПАО «Роствертол», получившая положительные рекомендации по повышению износостойкости и надежности работы данного сопряжения.

2. Рекомендации и перспективы дальнейших исследований по теме данной работы

1. Установленные закономерности кинетики и механизма формирования вторичных поверхностных структур не только открывают большие возможности по

созданию нового класса композиционных самосмазывающихся полимерных материалов, но и могут служить основой для разработки технических принципов повышения эффективности широкого класса смазочных материалов за счет формирования на поверхности трения вторичных поверхностных структур.

2. Разработанные в диссертации принципы совместимости компонентов нанесенных тонких износостойких ионно-плазменных покрытий трибоповерхности с составом смазочного материал, являются перспективной основой их применения в узлах трения подъемнотранспортных, строительных и других машин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гороховский, Г.А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов / Г.А. Гороховский. – Киев : Наукова думка, 1972. – 152 с.
2. Бутенко В.И. Структура и свойства поверхностного слоя деталей трибосистем / В.И. Бутенко. – Таганрог : ТТИ ЮФУ, 2012. – 367 с.
3. Многоцелевой подход в задачах компьютерного конструирования композиционных полимерных материалов / С.В. Панин [и др.] // Механика и наномеханика структурно-сложных и гетерогенных сред: успехи, проблемы, перспективы : тр. Всерос. конф., г. Москва, 30 ноября – 2 декабря 2009 г. – М. : АльянсТрансАтом, 2010. – С. 133–140.
4. Колесников, В.И. Теплофизические процессы в металлополимерных трибосистемах / В.И. Колесников ; РГУПС. – М. : Наука, 2003. – 279 с.
5. Горячева, И.Г. Механика фрикционного взаимодействия / И.Г. Горячева. – М. : Наука, 2001. – 478 с.
6. Федоров, С.В. Основы трибоэнергодинамики и физико-химические предпосылки теории совместимости / С.В. Федоров. – Калининград : КГТУ, 2003 – 409 с.
7. Самоорганизация и структурное модифицирование в металлополимерных трибосистемах : монография / Ю.К. Машков, О.В. Кропотин, С.В. Шилько, Ю.М. Плескачевский. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 232 с.
8. Белый, В.А. Деформация и адгезия при трении полимеров / В.А. Белый, А.И. Свириденко // Теория трения, износа и проблемы стандартизации : матер. Всесоюз. науч. конф. – Брянск : Приок. кн. изд-во. Брян. отд-ние, 1978. – С. 28–44.
9. Кутьков, А. А. Исследование износостойкости некоторых композиций на основе фторопласта / А. А. Кутьков, В. Е. Грищенко // Применение полимеров в качестве антифрикционных материалов. – Днепропетровск, 1971. – С. 49–56.
10. Гаркунов, Д.Н. Триботехника (пособие для конструктора) : учеб. для вузов / Д.Н. Гаркунов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1999. – 336 с.

11. Костецкий, Б.И. Поверхностная прочность материалов при трении / Б.И. Костецкий, М.Г. Носовский, Л.И. Бершадский. – Киев : Техника, 1976. – 26 с.
12. Klamecki В.Е. An entropy-based model of plastic deformation energy dissipation in sliding. *Wear*/ v. 96, №3, 1984, pp. 319...329.
13. Самоорганизация вторичных структур при трении / И.С. Гершман, Н.А. Буше, А.Е. Миронов, В.А. Никифоров // *Трение и износ*. – 2003. – Т. 24, № 3. – С. 329–334.
14. Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалейро, Д. Де Хоссона. – М. : Техносфера, 2011. – 752 с.
15. Structure characterization and tribological study of magnetron sputtered nanocomposite nc-TiAlV(N, C)/a-C coatings / Q. Luo, S.C. Wang, Zh. Zhou, L. Chen // *Journal of materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – P. 9746–9756.
16. Performance of nano-structured multilayer PVD coating TiAlN/VN in dry high speed milling of aerospace aluminium 7010-T7651 / Q. Luo, G. Robinson, M. Pittman, M. Howarth, W.M. Sim, M.R. Stalley, H. Leitner, R. Ebner, D. Caliskanoglu, P. Hovsepian // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – P. 123–127.
17. Hybrid HIPIMS and DC magnetron sputtering deposition of TiN coatings: Deposition rate, structure and tribological properties / Q. Luo, S. Yang and K.E. Cooke // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 236. – P. 13–21.
18. Luo, Q. Tribofilms in solid lubricants / Q. Luo // In: Wang, Q. Jane and Chung, Yip-Wah, (eds.) *Encyclopedia of Tribology*. – Springer, 2013.
19. Musil, J. Hard and superhard nanocomposite coatings / J. Musil // *Surface and coatings technology*. – 2000. – Vol. 125, No. 1–3. – P. 322–330.
20. Musil, J. Formate of nanocrystalline NiCr-N films by reactive dc magnetron sputtering / J. Musil, F. Regent // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. A16(6). – P. 3301–3304.
21. Musil, J. Relationship between structure and mechanical properties in hard Al-Si-Cu-N films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, H. Zeman, J. Kasl // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vols. 413–414. – P. 121–130.

22. Musil, J. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends, ch.1 / J. Musil, P. Baroch, P. Zeman // In : R. Wei (ed.), Plasma Surface Engineering and its Practical Applications. – Research Signpost Publisher, Kerala, India, 2007.

23. Veprek, S. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings / S. Veprek, Maritza J.G. Veprek-Heijman // Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202. – P. 5063–5073.

24. Superhard nanocomposites: origin of hardness enhancement, properties and applications / S. Veprek, R.F. Zhang, M.G.J. Veprek-Heijman [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 1898–1906.

25. Combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron grown C/Cr nanoscale multilayer coatings for tribological applications / P.E. Hovsepian, D.B. Lewis, C. Constable, Q. Luo, Y.N. Kok, and W.D. Munz // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 174. – P. 762–769.

26. Structure and wear mechanisms of nano-structured TiAlCN/VCN multilayer coatings / Q. Luo, C. Schimpf, A.P. Ehiasarian, L. Chen, P.E. Hovsepian // Plasma Process and Polymers. – 2007. – Vol. 4(51). – P. S916–S920.

27. Wear and friction of TiAlN/VN coatings against Al₂O₃ in air at room and elevated temperatures / Z. Zhou, W.M. Rainforth, Q. Luo, P.E. Hovsepian, J.J. Ojeda, M.E. Romero-Gonzalez // Acta Materialia. – 2010. – Vol. 58. – P. 2912–2925.

28. Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings J.J. Zhang, M.X. Wang, J. Yang, Q.X. Liu, D.J. Li // Surf. and Coat. Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5186–5189.

29. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Д.А. Колесников. – М. : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2012. – 368 с.

30. Защита образцов от трения и износа с помощью многокомпонентных нанокompозитных покрытий на основе титана / А.Д. Погребняк, А.В. Пшик, В.М. Береснев, Б.Р. Жоллыбеков // Трение и износ. – 2014. – Т. 35, № 1. – С. 72–86.

31. Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий / А.Д. Погребняк, А.А. Лозован, Г.В. Кирик, Н.Н. Щитов [и др.]. – М. : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 344 с.
32. Лозован, А.А. Оптимизация процесса разработки вакуумных наноградиентных покрытий / А.А. Лозован, Н.Н. Щитов // Технология машиностроения. – 2007. – № 9. – С. 36–39.
33. Матвеевский, Р.М. Противозадирная стойкость смазочных сред при трении в режиме граничной смазки / Р.М. Матвеевский, И.А. Буяновский, О.В. Лазовская. – М. : Наука. 1973. – 191 с.
34. Буяновский, И.А. Развитие температурного метода оценки смазочной способности масел / И.А. Буяновский, В.Л. Лашхи, В.Д. Самусенко // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – № 2. – С. 28–33.
35. Данилов, А.М. Основные тенденции в области присадок к топливам и маслам / А.М. Данилов, К.А. Овчинников, Р.В. Бартко // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – № 5. – С. 41–43.
36. Исследование влияния сложноэфирных основ на эксплуатационные свойства масел / Б.П. Тонконогов, Л.Н. Багдасаров, К.А. Попова, И.Р. Облащикова, А.Д. Тубельцева // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2017. – № 4. – С. 19–22.
37. Белый, В.А. Проблема создания композиционных материалов и управления их фрикционными свойствами / В.А. Белый // Трение и износ. – 1982. – Т. 3, № 3. – С. 389–395.
38. Костецкий, Б.И. О роли вторичных структур в формировании механизмов трения, смазочного действия и изнашивания / Б.И. Костецкий // Трение и износ. – 1980. – Т. 1, № 4. – С. 622–637.
39. Костецкий, Б. И. О явлении саморегулирования при износе металлов / Б.И. Костецкий, Л.И. Бершадский, Е.Н. Чукарев // Докл. АН СССР. – 1970. – Т. 191, № 6. – С. 1339–1342.
40. Бершадский Л.И. О самоорганизации и концепции износостойкости трибосистем / Л.И. Бершадский // Трение и износ. – 1992. – № 6. – С. 1078–1094.

41. Ребиндер, П.А. Взаимодействие поверхностей – адгезия и деформация поверхностных слоев при трении / П.А. Ребиндер. – Минск : Наука и техника, 1969. 208 с.
42. Ахматов, А.С. Молекулярная физика граничного трения / А.С. Ахматов. – М. : Физматгиз, 1963. – 472 с.
43. Трение и износ материалов на основе полимеров / В.А. Белый, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец [и др.]. – Минск : Наука и техника, 1976. – 430 с.
44. Lancaster, J.K. Relationships Between the Wear of Polymers and their Mechanical Properties / J.K. Lancaster // Proc. Inst. Mech. – 1968. – Vol. 183, pt. 3. – P. 98–106.
45. К вопросу выяснения природы структурных превращений фторопласта-4 в зоне фрикционного контакта / С.С. Пелишенко, О.В. Демченко, Л.И. Безрук [и др.] // Трение и износ. – 1983. – Т. 4, № 4. – С. 733–737.
46. Свириденко, А.И. Исследование молекулярных характеристик продуктов переноса полиэтилена на сталь в период приработки металло-полимерного узла трения / А.И. Свириденко, В.В. Невзоров, Ю.Е. Кирпиченко // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, № 3. – С. 417–423.
47. Bowers, R.G. Frictional Properties of Plastics / R.G. Bowers, W.C. Clinton, W.A. Zisman // Modern Plastics. – 1954. – Vol. 321, No. 6. – P. 131–144.
48. Stejin, R.P. The Sliding Surface of Polytetrafluoroethylene Investigation with the Electron Microscope / R.P. Stejin // Wear. – 1968. – Vol. 12. – P. 193–212.
49. Холодилов, О.В. Влияние скорости скольжения на особенности термопластов / О.В. Холодилов // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, № 3. – С. 431–437.
50. Влияние температуры трения на строение поверхностного слоя и износостойкость АСП на основе поливинилхиноксалина / В.В. Коршак, И.А. Грибора, А.П. Краснов [и др.] // Трение и износ. – 1986. – Т. 7, № 1. – С. 16–20.
51. Бакли, Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Д. Бакли. – М. : Мир, 1986. – 294 с.
52. Ланкастер, У.К. Образование третьего тела и износ сухих подшипников на основе ПТФЭ-волокон / У.К. Ланкастер // Проблемы трения и смазки. – 1980. –

№ 2. – С. 114–124.

53. Белый, В.А. О роли и механизме влияния полимерных наполнителей на несущую способность смазочного слоя / В.А. Белый, Н.Н. Михневич, В.А. Смуругов // Трение и износ. – 1986. – Т. 7, № 3. – С. 408–413.

54. Масс-спектрометрические исследования фрикционного переноса при трении металл-полимер / В.С. Дубровский, А.И. Свириденко, В.А. Смуругов [и др.] // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. – 1975. – № 2. – С. 126–127.

55. Jain, V.K. Surface Topography Changes in Polymer-Metal Sliding / V.K. Jain, S. Bahadur // Proc. Inter. Conf. on Wear of Materials. – New York, 1999. – P. 581–588.

56. Jain, V.K. Material Transfer in Polymer-Polymer Sliding / V.K. Jain, S. Bahadur // Wear. – 1998. – Vol. 46, No. 1. – P. 177–188.

57. Belyi, V.A. A.o. methods of Decreasing Wear in metal-Polymer Contacts / V.A. Belyi, I.V. Kragelski, V.G. Savkin // Proc. Inter. Conf. on Wear of Materials. – New York, 2004. – P. 532–537.

58. Машков, Ю.К. Структурно-энергетическая самоорганизация в процессах синтеза и трения композитов на основе политетрафторэтилена / Ю.К. Машков, О.Л. Манаев, В.И. Суриков // Трение и износ. – 2002. – Т. 23, № 6. – С. 661–665.

59. Погосян, А.К. Трение и износ наполненных полимерных материалов / А.К. Погосян. – М. : Наука, 1977. – 138 с.

60. Химические превращения при трении наполненного полимера фенолформальдегидного типа / В.В. Коршак, И.А. Грибова, А.П. Краснов [и др.] // Трение и износ. – 1985. – Т. 5, № 5. – С. 784–789.

61. Айнбиндер, С.Б. Антифрикционные свойства композиций на основе полимерных материалов, наполненных относительно твердыми наполнителями / С.Б. Айнбиндер // Трение и износ. – 1982. – Т. 3, № 4. – С. 610–620.

62. Холодилов, О.В. Роль эксплуатационного режима в механизме изнашивания и фрикционного переноса полимеров / О.В. Холодилов // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, № 4. – С. 637–643.

63. Заславский, Ю.С. Механизм действия противоизносных присадок / Ю.С. Заславский, Р.Н. Заславский. – М. : Химия, 1978. – 223 с.

64. Разработка наноструктурированного смазочного материала / Д.С. Мантуров, Е.А. Мантурова, В.В. Шаповалов, Е.С. Окулова // Механика и трибология транспортных систем (МехТрибоТранс-2011) : сб. докл. Междунар. конф. – Ростов н/Д. 2011.

65. Белый, В.А. О регулировании фрикционных свойств композиционных материалов / В.А. Белый, А.И. Свириденко, В.С. Дубровский // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 2, № 3 – С. 97–111.

66. Машков, Ю.К. Трибофизика металлов и полимеров / Ю.К. Машков. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 240 с.

67. Сравнение эффективности модифицирования СВМПЭ нановолокнами (C , Al_2O_3) и наночастицами (Cu , SiO_2) при получении антифрикционных композитов / С.В. Панин, Л.А. Корниенко [и др.] // Трение и износ. – 2010. – Т. 31, № 6. – С. 603–611.

68. Nakayama, K. Tribochemical reactions at and in the vicinity of a sliding contact / K. Nakayama, J.M. Martin // Wear. – 2006. – Vol. 261. – P. 235–240.

69. Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication, studied by XPS and XANES analyses / M.I. de Barros, J. Bouchet, I. Raoult, T. le Mogne, J.M. Martin, M. Kasrai, Y. Yamada // Wear. – 2003. – Vol. 254. – P. 863–870.

70. Тимошенко, В.В. Дисперсные наполнители для термопластов / В.В. Тимошенко, В.М. Шаповалов, М.Г. Таврогинская // Материалы. Технологии. Инструменты: Международный научно-технический журнал. – 2007. – Т. 12, № 3. – С. 16–26.

71. Перспективы применения композиционных материалов в подвижных сопряжениях рельсовых экипажей / А.И. Буря [и др.] // Вісник СНУ ім В. Даля. Науковий журнал. – 2006. – № 8. – С. 102.

72. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова. – М. : Машиностроение, 2005. – 240 с.

73. Композиционные материалы на основе совмещенных матриц для защитных покрытий : монография / Л.В. Ахмадиева [и др.] ; под науч. ред. В.А. Струка. – Гродно : ГГАУ, 2009. – 532 с.

74. Серафимович, В.В. Влияние плазмохимической обработки наполнителей в среде фторсодержащих газов на их поверхностные свойства / В.В. Серафимович, В.А. Шелестова, П.Н. Гракович // Полимерные композиты, покрытия, пленки : тез. Междунар. науч. конф. – Гомель, 2003. – С. 107–108.

75. Влияние нагрузки на коэффициент трения полиэтилена высокой плотности, облученного на воздухе / В.В. Смирнов, Ю.М. Плескачевский, В.Н. Адерица, А.В. Курац, В.М. Станкевич // О природе трения твердых тел : тез. докл. Междунар. симп. – Гомель, 2003. – С. 93–94.

76. Стухляк, П.Д. Исследование комплексного влияния ультрафиолетовой обработки и магнитной природы наполнителей на свойства эпоксикомпозитов / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов // Полимерные композиты, покрытия, пленки : тез. Междунар. науч. конф. – Гомель, 2003. – С. 15–16.

77. Мышкин, Н.К. Трибология полимеров: трение, изнашивание, адгезия и фрикционный перенос (обзор) / Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец, А.В. Ковалев // Трение и износ. – 2006. – Т. 17, № 4. – С. 429–431.

78. Klamecki, B.E. Wear – entropy production model / B.E.Klamecki // Wear. – 1980. – v.58. – № 2. – P. 325–330.

79. Gershman, I.S. Elements of Thermodynamics and Self-Organization during Friction / I.S. Gershman, N.A.Bushe // Self-Organization During Friction. Advanced Surface Engineered Materials and Systems Designed. Taylor & Francis Group. Boca Raton. London New York. – 2006. – Ch. 2. – P. 13–58

80. Gershman, I.S. Formation of Secondary Structures and the Self-Organization Process of Tribosystems during Friction with the Collection of Electric Current / I.S. Gershman // Self-Organization During Friction. Advanced Surface Engineered Materials and Systems Designed Taylor & Francis Group. Boca Raton. London New York. – 2006. – Ch. 8. P. 197-230

81. Fox-Rabinovich, G.S. Thin-Film PVD Coating Metamaterials Exhibiting Similarities to Natural Processes under Extreme Tribological Conditions / G.S. Fox-Rabinovich, I.S. Gershman, S. Veldhuis. // *Nanomaterials*. – 2020. – №10. – P. 1720

82. Relationship of Secondary Structures and Wear Resistance of Antifriction Aluminium Alloys for Journal Bearings from the Point of View of Self-Organization During Friction / I. Gershman, A. Mironov, P. Podrabinnik, E. Kuznetsova, E.I. Gershman, P. Peretyagin // *Entropy*. – 2019. – №21 – P.1048.

83. Кудряков, О.В. Феноменология мартенситного превращения и структуры стали / О.В. Кудряков, В.Н. Варавка. – Ростов н/Д : Изд. центр ДГТУ, 2004. – 200 с.

84. Исследование влияния лазерного упрочнения в режиме глубокого проплавления на физико-механические характеристики поверхностных слоев стальных деталей и их износостойкость при абразивном изнашивании / Г.И. Козлов [и др.] // *Трение и износ*. – 1984. – Т. 5, № 2. – С. 251–258.

85. Влияние лазерной обработки на изнашивание сталей в абразивно-масляной среде / В.М. Голубец [и др.] // *Физика и химия обраб. материалов*. – 1972. – № 4. – С. 114.

86. Дубняков, В.Н. Лазерное упрочнение конструкционных сталей / В.Н. Дубняков, О.Л. Кашук // *Вестник машиностроения*. – 1987. – № 9. – С. 59–62.

87. Бирюков, В.П. Лазерные комплексы для упрочнения деталей и точного раскрытия листового материала / В.П. Бирюков // *Вестник машиностроения*. – 2003. – № 2. – С. 31–33.

88. Hong, S. Study on mechanical properties after laser forming / S. Hong, Y. Zhenqiang // *Optics and Lasers in Engineering*. – 2009. – Vol. 47. – P. 111–117.

89. Остаточные напряжения в углеродистых сталях после поверхностного упрочнения CO₂-лазером / В.С. Великих [и др.] // *Металловедение и терм. обраб. металлов*. – 1985. – № 4. – С. 9–12.

90. Fast in situ phase and stress analysis during laser surface treatment: A synchrotron X-ray diffraction approach / V. Kostov [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2003. – Vol. 83. – P. 115101-1(10).

91. Повышение стойкости инструмента из быстрорежущих сталей методом лазерной обработки / А.Н. Сафонов [и др.] // СТИН. – 1995. – № 6. – С. 17–20.
92. Влияние лазерного отпуска на характеристики поверхностного слоя инструментальных сталей / Д.М. Гуреев [и др.] // Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17, № 8. – С. 1088–1090.
93. Памфилов, Е.А. Формирование качества поверхностей при лазерной обработке / Е.А. Памфилов, В.Д. Северин // Вестник машиностроения. – 1982. – № 4. – С. 46–48.
94. Агеева, В.Н. Влияние режимов термической обработки на параметры волнистости поверхности детали / В.Н. Агеева // Трение и смазка в машинах. – 2007. – № 12. – С. 12–14.
95. Лазерная обработка дереворежущего инструмента [Электронный ресурс] / С.А. Астапчик [и др.]. – Режим доступа : <http://laser-fti.narod.ru/wood.htm>.
96. Котляров, В.П. Поверхностная отделочно-упрочняющая обработка с лазерным излучением / В.П. Котляров // Электронная обработка материалов. – 1987. – № 1. – С. 16–20.
97. Бровер, Г.И. О возможности повышения эффективности лазерной закалки дополнительным пластическим деформированием / Г.И. Бровер, В.Н. Варавка, В.А. Блиновский // Электронная обработка материалов. – 1989. – № 3. – С. 16–18.
98. Получение керамических теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД магнетронным методом / С.А. Мубояджян, С.А. Будинковский, А.М. Гаямов, А.А. Смирнов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 4. – С. 3–8.
99. Мубояджян, С.А. Защитные покрытия для лопаток компрессора ГТД / С.А. Мубояджян, Я.А. Помелов // Авиационные материалы и технологии. Вып.: Высокожаропрочные материалы для современных и перспективных газотурбинных двигателей и прогрессивные технологии их производства. – М. : ВИАМ, 2003. – С. 116–131.

100. Александров, Д.А. Износостойкие покрытия для защиты деталей трения современных ГТД / Д.А. Александров, Н.И. Артёменко // Труды ВИАМ: Электронный научно-технический журнал. – 2016. – № 10. – С. 6.
101. Muratore, C. Smart tribological coating with wear sensing capability / C. Muratore, D.R. Jones, A.A. Voevodin // Wear. – Vol. 265, Iss. 5–6. – P. 913–920.
102. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // Acta materialia. – 2000. – Vol. 48, No. 1. – P. 1–29.
103. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М. : Академия, 2005. – 192 с.
104. Современная трибология: итоги и перспективы / отв. ред. К.В. Фролов. – М. : Изд-во ЛКИ, 2008. – 480 с.
105. Волосова, М.А. Технологические принципы осаждения износостойких нанопокровов для применения в инструментальном производстве / М.А. Волосова, С.Н. Григорьев // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 6. – С. 37–42.
106. Мубояджян, С.А. Промышленное ионно-плазменное оборудование для нанесения защитных покрытий / С.А. Мубояджян // Энциклопедия инженера-химика. – 2012. – № 5. – С. 34–41.
107. Каблов, Е.Н. Наноструктурные ионно-плазменные защитные и упрочняющие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей / Е.Н. Каблов, С.А. Мубояджян, А.Н. Луценко // Вопросы материаловедения. – 2008. – № 2. – С. 54.
108. Боева, Е.С. Оценка научно-технического потенциала технологий / Е.С. Боева, Н.А. Сухова // Инновационная экономика: перспективы развития и совершенствования. – 2016. – № 7 (17).
109. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / отв. ред. В.Е. Панин. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с.
110. Эффект «шахматной доски» в распределении напряжений и деформаций на интерфейсах в нагруженном твердом теле / В.Е. Панин, А.В. Панин, Д.Д. Моисеенко, Т.Ф. Елсукова, О.Ю. Кузина, П.В. Максимов // ДАН. – 2006. – Т. 409, № 5. – С. 606–610.

111. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М. : УРСС, 2003. – 280 с.
112. Рыбин, В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
113. Гарбар, И.И. Кинетика развития дислокационной структуры меди в процессе трения / И.И. Гарбар // Трение и износ. – 1982. – Т. 3. – № 5. – С. 880–889.
114. Garbar, I.I. Metal surface layer structure formation under sliding friction / I.I. Garbar, J.V. Skorinin // Wear – 1978 – № 51. – P. 327–336
115. Влияние ионной бомбардировки на структуру и трибомеханические свойства магнетронных покрытий на основе системы Ti-Al-N / В.П. Сергеев [и др.] // Перспективные материалы. – 2006. – № 1. – С. 73–79.
116. Пашенцев, В. Вакуумное ионно-плазменное нанесение наноструктурных покрытий / В. Пашенцев // Наноиндустрия. – 2010. – № 5. – С. 26–28.
117. Панин, В.Е. Физическая мезомеханика и неравновесная термодинамика как методологическая основа наноматериаловедения / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 7–26.
118. Панин, В.Е. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий / В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин. – Томск : Изд-во ТПУ, 2010. – 254 с.
119. Научные основы формирования теплозащитных и износостойких многослойных покрытий системы Si-Al-N/Zr-Y-O / В.Е. Панин, В.П. Сергеев, Д.Д. Моисеенко, Ю.И. Почивалов // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14, № 6. – С. 5–14.
120. Барвинок, В.А. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления / В.А. Барвинок, В.И. Богданович. – М. : Машиностроение. 1999. – 309 с.
121. Бобров, Г.В. Нанесение неорганических покрытий / Г.В. Бобров, А.А. Ильин. – М. : ИнтернетИнжиниринг, 2004. – 624 с.
122. Ильин, А.А. Вакуумная ионно-плазменная поверхностная обработка конструкционных материалов авиационной техники / А.А. Ильин // Авиационная промышленность. – 2007. – № 1. – С. 31–34.

123. Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings / A.A. Voevodin [et al.] (ed.). – Springer Science & Business Media, 2006. – Vol. 155.
124. Кузмичев, А.И. Магнетронные распылительные системы / А.И. Кузмичев. – Киев : Аверс, 2008. – 244 с.
125. Андреев, А.А. Вакуумно-дуговые покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2010. – 317 с.
126. Перспективные наноструктурные покрытия для машиностроения / Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко, Е.А. Левашов, Д.В. Штанский // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 2. – С. 187–201.
127. Амосов, А.П. Материалы и покрытия триботехнического назначения, получаемые по технологии СВС / А.П. Амосов // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2010. – № 1. – С. 15–20.
128. Zhang, Y. Electrodeposited MCrAlY Coatings for Gas Turbine Engine Applications / Y. Zhang // JOM. – 2015. – Vol. 67. – P. 2599–2607.
129. Sandeep, S. Analysis of liquid droplet erosion for steam turbine blades of composite material / Soni Sandeep // Int. J. Mech. Eng. & Rob. Res. – Vol. 1, No. 3. – 2012. – P. 214–226.
130. Strategy for tuning the average charge state of metal ions incident at the growing film during HIPIMS deposition / G. Greczynski, I. Petrov, J.E. Greene, L. Hultman // Vacuum. – 2015. – Vol. 116. – P. 36–41.
131. Persson, B.N.J. Sliding friction. Physical principles and applications / B.N.J. Persson. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2000.
132. Effect of additives on the thermomechanical stability of sulfonate plastic lubricants / A.A. Anisimova, B.P. Tonkonogov, L.N. Bagdasarov, A.A. Seleznev // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2018. – Vol. 53, Iss. 6. – P. 835–841.
133. Состав, свойства и структура низкотемпературных пластичных смазок на основе полимерного загустителя / В.А. Зайченко, Д.С. Колыбельский, П.С. Попов, С.А. Шувалов, Д.А. Петрова, Б.П. Тонконогов // Химия и технология топлив и масел. – 2018. – № 5(609). – С. 7–12.

134. Тонконогов, Б.П. Вопросы импортозамещения смазочных масел / Б.П. Тонконогов, Л. Станьковский, В.А. Дорогочинская // Промышленный сервис. – 2017. – № 2(63). – С. 8–13.

135. Рациональные пути использования восстановленных масел / Д.А. Чумаков, Б.П. Тонконогов, Л. Станьковский, В.А. Дорогочинская // Проблемы химмотологии: от эксперимента к математическим моделям высокого уровня : сб. избр. докл. VI Междунар. науч.-техн. конф.. – 2016. – С. 116–121.

136. Разработка и внедрение противоизносной присадки на основе жирных кислот из альтернативного растительного сырья / А.М. Данилов, И.И. Салахов, А.М. Сафиуллин, М.М. Аббасов, А.М. Безгина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – № 5. – С. 44–45.

137. Данилов, А.М. Задачи и практические результаты импортозамещения в области присадок к топливам и смазочным маслам / А.М. Данилов, К.А. Овчинников, Р.В. Бартко // Экспозиция Нефть Газ. – 2017. – № 1(54). – С. 17–19.

138. Данилов, А.М. Присадки к топливам как решение химмотологических проблем / А.М. Данилов // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 5(585). – С. 31–34.

139. Цветков, О.Н. Производство смазочных масел в России / О.Н. Цветков, В.М. Фиалко, А.М. Данилов // Бурение и нефть. – 2011. – № 5. – С. 24–26.

140. Levchenko, V.A. To the new concept of green tribology / V.A. Levchenko, I.A. Buyanovsky, V.N. Matveenکو // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 5, Iss. 1. – P. 175–187.

141. Буяновский, И.А. Температурная стойкость масел при трении и ее прогнозирование на основе положений химической кинетики / И.А. Буяновский // Механизация строительства. – 2015. – № 6(852). – С. 16–19.

142. Буяновский, И.А. Влияние мелкодисперсных порошков диселенидов вольфрама и молибдена на антифрикционные свойства некоторых промышленных масел / И.А. Буяновский, Т.А. Лобова, Е.А. Марченко // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2015. – № 3. – С. 18–23.

143. Sharma, B.K. Friction and wear behavior of thioether hydroxy vegetable oil / B.K. Sharma, A. Adhvaryu, S.Z. Erhan // Tribology International. – 2009. – Vol. 42, Iss. 2. – P. 353–358.

144. Adhvaryu, A. Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants / A. Adhvaryu, S.Z. Erhan, J.M. Perez // Wear. – 2004. – Vol. 257, Iss. 3–4. – P. 359–367

145. Black Phosphorus: Degradation Favors Lubrication / S. Wu, F. He, G. Xie, J. Luo, S. Wen // Nano Letters. – 2018. – Vol. 18, Iss. 9. – P. 5618–5627.

146. Taura, H. Behavior of acoustic emissions at the onset of sliding friction / H. Taura, K. Nakayama // Tribology International. – 2018. – Vol. 123. – P. 155–160.

147. Леденев, С.М. Синтез присадки к трансмиссионным маслам на основе амиленовой фракции / С.М. Леденев, Н.Ю. Токмачёва, Ю.В. Попов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург : Изд-во Уральского отделения РАН, 2016. – С. 119.

148. Synthesis of an antiscuff additive to gear oils from the amylene fraction / Yu.V. Popov, Ya.L. Uskach, S.M. Ledenev, N.Yu. Tokmacheva, O.N. Dontsova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85, № 8. – P. 1201–1203.

149. Противозадирные присадки для трансмиссионных масел на основе фракции α -олефинов C10 / Ю.В. Попов, С.М. Леденев, Н.Ю. Токмачёва, О.В. Анищенко, С.А. Спиричев, К.Ю. Эйфельд // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – № 4. – С. 16–17.

150. Буравкин, Р.В. Совершенствование процесса передачи мощности трансмиссией дорожно-строительных машин в условиях холодного климата: на примере автогрейдера ДЗ-98 : дис. ... канд. наук : 05.05.04 / Буравкин Руслан Валерьевич. – Омск, 2011. – 155 с.

151. Самойлова, О.В. Комплексное исследование противоизносных и противозадирных присадок в трансмиссионных маслах / О.В. Самойлова, Т.К. Тагиров, Н.В. Юдин. – М. : Изд-во Российского Федерального центра судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации, 2016. – 114 с.

152. Наглюк, И.С. Влияние скорости движения автомобиля на срок службы моторных и трансмиссионных масел / И.С. Наглюк // Автомобиль и электроника. Современные технологии. – 2012. – № 1(3). – С. 36–38.

153. Термоокислительная стабильность трансмиссионных масел / Ковальский Б.И., Ю.Н. Безбородов, Л.А. Фельдман, Н.Н. Малышева. – Красноярск : Изд-во Сибирского государственного университета, 2011. – 149 с.

154. Результаты контроля термоокислительной стабильности минеральных трансмиссионных масел / Б.И. Ковальский, В.С. Янович, О.Н. Петров, Е.Г. Кравцова, Н.Н. Малышева // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2014. – № 3. – С. 33–41.

155. Ковальский, Б.И. Метод контроля противоизносных свойств при окислении трансмиссионных масел / Б.И. Ковальский, В.С. Янович, В.Г. Шрам // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2013. – № 11. – С. 283–289.

156. Янович, В.С. Метод комплексного контроля трансмиссионных масел, применяемых в бронетехнике при их окислении и триботехнических испытаниях : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Янович Валерий Станиславович. – Томск : Библ.-изд. комплекс Сибирского федерального университета, 2015. – 22 с.

157. Вторая жизнь отработанных масел. Производство высококачественных трансмиссионных масел / Д.А. Чумаков, Л. Станьковски, В.А. Дорогочинская, Б.П. Тонконогов // НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА-2015 : матер. Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа : ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан», 2015. – С. 89–90.

158. Stojilković, M. Tribological properties of biodegradable universal tractor transmission oil / M. Stojilković, M. Kolb // Tribology in Industry. – 2016. – Vol. 38, Iss. 2. – P. 229–234.

159. Бутенко, В.И. Управление нанотрибологическими характеристиками поверхностей тяжело нагруженных опор и подшипников скольжения / В.И. Бутенко. – Таганрог : Изд-во ТГИ ЮФУ, 2011. – 385 с.

160. Ганиев, Р.Ф. Волновые технологии и машины – фундаментальная основа инновационного развития машиностроения / Р.Ф. Ганиев // Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении : науч. тр. II Междунар. науч. конф. – М. : ИМАШ РАН, 2012. – С. 11–18.

161. Экспериментальное изучение свойств смазочных композиций с присадками на основе фосфоровольфрамов / Н.А. Мясникова, К.С. Лебединский, Е.С. Новиков, Д.С. Мантуров // Вестник РГУПС. – 2018. – № 1(69). – С. 21–27.

162. Влияние физико-химических свойств и структуры наноприсадок на основе фосфоровольфрамов на формирование поверхностей трения / Д.С. Мантуров, С.Ф. Ермаков, Д.Н. Шишияну, К.И. Карпенко, Н.А. Мясникова // Вестник РГУПС. 2019. – № 1(73). – 21–27.

163. Сафонов, В.В. Повышение противоизносных свойств трансмиссионных масел и пластичных смазок / В.В. Сафонов, А.С. Азаров, Е.Ю. Халов // Известия Самарской государственной сельскохозяйственной академии. – 2015. – № 3. – С. 73–77.

164. Сафонов, В.В. Оценка эффективности модификации трансмиссионных масел наноразмерными порошками металлов / В.В. Сафонов, А.С. Азаров, А.Л. Кукушкин // Научная мысль. – 2015. – № 3. – С. 34–37.

165. Safonov, V.V. Evaluation of the antiwear properties of transmission oil with nanoscale powder additives / V.V. Safonov, V.V. Venskaitis, A.S. Azarov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2017. – Vol. 53, Iss. 4. – P. 311–321.

166. Определение оптимального состава нанокomпонентной добавки к трансмиссионному маслу с использованием метода математического планирования эксперимента / В.В. Сафонов, А.С. Азаров, В.В. Венскайтис, Е.Ю. Халов // Научная мысль. – 2015. – № 3. – С. 42–46.

167. Влияние добавок наноразмерных порошков металлов в трансмиссионное масло на ресурс силовых передач сельскохозяйственной техники / В.В. Сафонов, В.В. Венскайтис, Э.К. Добринский, Е.Ю. Халов // Научная мысль. – 2016. – № 2. – С. 6–21.

168. Tribological Studies of Transmission Oil Dispersed with Molybdenum Disulfide and Tungsten Disulfide Nanoparticles / V. Srinivas, R.N. Thakur, A.K. Jain, Saratchandra Babu Mukkamala // Journal of Tribology. – 2017. – Vol. 139, Iss. 4. – P. 041301.

169. Колесников, И.В. Системный анализ и синтез процессов, происходящих в металлополимерных узлах трения фрикционного и антифрикционного назначения / И.В. Колесников. – М. : ВИНТИ РАН, 2017. – 384 с.

170. Manturov, D.S. Frictional transfer and the self-organization phenomenon in the friction / D.S. Manturov, I.V. Kolesnikov (Фрикционный перенос и явления самоорганизации при трении / Д.С. Мантуров, И.В. Колесников) // 13th International Conference on Films and Coatings // Journal of Physics: Conf. Series 857. – Санкт-Петербург, 2017

171. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.-И. Шпис, З. Бемер. – М. : Metallurgiya, 1991. – 319 с. (С. 144).

172. Самсонов Г.В. Методы получения, свойства и применение нитридов / Г.В. Самсонов. – Киев : ИПМ АН УССР, 1972. – 381 с.

173. Gruner, R. Phase transformation of the Al-Si-N System / R. Gruner // ActaCrystal. – 1979. – Vol. 35, No. 3. – P. 800–804.

174. Hillert, M. Prediction of the Al-Si-N System / M. Hillert, S. Jonsson // CALPHAD. – 1992. – Vol. 4. – P. 199–205.

175. Диаграммы состояния двойных систем : справочник. Т. 3, Кн. 1 / под ред. Н.П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1999. – 872 с.

176. Thornton, A.J. The influence of bias sputter parameters on thick copper coatings deposited using a hollow cathode / A. J. Thornton // Thin Solid Films. – 1977. – Vol. 40. – P. 335–344.

177. Anders, A. A structure zone diagram including plasma based deposition and ion etching / A. Anders // Thin Solid Films: Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California. [Internet-resource with Local Identifier: LBNL Paper LBNL-2768E, 04-01-2010: <http://www.escholarship.org/uc/item/3261x4bm>]

178. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и его возможности / Ю.И. Головин. – М. : Машиностроение, 2009. – 312 с.
179. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering / C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews // Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 115. – P. 222–229.
180. Cheng, S. Strength and tension/compression asymmetry in nanostructured and ultrafine-grain metals / S. Cheng, J.A. Spencer, W.W. Milligan // Acta Mater. – 2003. – Vol. 51. – P. 4505–4518.
181. Mechanical and tribological properties of nanocomposite Ti: Si coatings / Y.H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E.L. Meletis // Surf. Coat. Technol. – 2010. – Vol. 204. – P. 2123–2129.
182. Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear / M. Roy (ed.). – Springer-Verlag, Wien, 2013. – DOI 10.1007/978-3-7091-0101-8_2.
183. Migal, Yu.F. Impurity and alloying elements on grain surface in iron: Periodic dependence of binding energy on atomic number and influence on wear resistance / Yu.F. Migal, V.I. Kolesnikov, I.V. Kolesnikov // Computational Material Science. – 2016. – Vol. 111. – P. 503–512.
184. Литтл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул : монография / Л. Литтл. – М. : Мир, 1969. – 514 с.
185. Myasnikova, N.A. The Formation and Functioning of Surface Nanostructures at Tribocontact / N.A. Myasnikova, A.V. Sidashov, Ph.V. Myasnikov // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 303–308.
186. Применение модификаторов полиизобутилена для повышения эффективности эксплуатации пластичных смазок / К.Н. Долгополов, Н.А. Мясникова, Д.С. Мантуров, К.С. Лебединский // Инженерный вестник Дона. – 2018. – № 1. – С. 14.
187. Yagodovskii, V.D. Modifying the catalytic and adsorption properties of metals and oxides / V.D. Yagodovskii // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 89. – P. 2022–2031.

188. Volkov, N.V. Oxide films state analysis by IR spectroscopy based on the simple oscillator approximation / N.V. Volkov, T.V. Yakutkina, V.V. Karpova // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – Vol. 830. – P. 012–140.

189. Identification of Emission Peaks in the Spectra of Oxide Films on a Metal Surface in the Infrared Wavelength Range / N.V. Volkov, B.A. Kalin, I.V. Oleynikov, R.A. Valikov, L.P. Nekrasova // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2014. – Vol. 8. – P. 932–936.

190. Volkov, N.V. Studies of the State of Oxide Films on a Metal Surface by IR Spectroscopy Methods / N.V. Volkov // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2012. – Vol. 6. – P. 764–767.

191. Эйшенс, Р. Катализ. Исследование поверхности катализаторов : пер. с англ. / Р. Эйшенс, В.А. Плискин. – М. : Изд-во иностр. лит., 1960. – 332 с.

192. Tompson, C.V. The yield stress of polycrystalline thin films / C.V. Tompson // J. Mater. Res. – 1993. – Vol. 8. – P. 237–238.

193. Nix, W.D. Yielding and strain hardening of thin metal films on substrates / W.D. Nix // Scr. Mater. – 1998. – Vol. 39. – P. 545–554.

194. Технология повышения износостойкости тяжело нагруженных трибосистем и их мониторинг / Д.С. Мантуров, В.И. Колесников, В.Д. Верескун, О.В. Кудряков, О.Н. Попов, Е.С. Новиков // ТРЕНИЕ И ИЗНОС. – 2020. – № 2. – С. 228–234 (Technologies for Improving the Wear Resistance of Heavily Loaded Tribosystems and Their Monitoring / D.S. Manturov, V.I. Kolesnikov, V.D. Vereskun, O.V. Kudryakov, O.N. Popov, E.S. Novikov // Journal of Friction and Wear. – March 2020. – Vol. 41, Iss. 2, 1. – P. 169–173).

195. Структурные аспекты износостойкости вакуумных ионно-плазменных покрытий / Д.С. Мантуров, В.И. Колесников, О.В. Кудряков, И.Ю. Забияка, Е.С. Новиков // Физ. мезомех. – 2020. – Т. 23, № 1. – С. 62–77.

196. Колесников, В.И. Влияние коэффициента трения в узле «пятник – подпятник» грузовых вагонов на работу сил трения при движении в кривой / В.И. Колесников, А.А. Зарифьян, А.П. Сычев // Трение и износ. – 2016. – Т. 37, № 5. – С. 614–622.

197. Исследование взаимодействия пути и подвижного состава в США // Железные дороги мира. – 1991. – № 9. – С. 45–48.

198. Мантуров, Д.С. Улучшение параметров фрикционного контакта «колесо – рельс» / Д.С. Мантуров // Проблемы и перспективы развития транспортного комплекса: образование, наука, производство : тр. Междунар. науч.-практ. конф. – Ростов н/Д, 2009.

199. ГОСТ 21892-76. Винты и трансмиссия вертолетов. – М. : Изд-во стандартов, 1977. – 18 с.

200. Трение, изнашивание и смазка. Справочник : в 2 кн. / под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. – М. : Машиностроение, 1978. – 400 с.

201. Дроздов, Ю.Н. Трение и износ в экстремальных условиях. Справочник / Ю.Н. Дроздов, В.Г. Павлов, В.Н. Пучков. – М. : Машиностроение, 1986. – 224 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акты об использовании результатов диссертационного исследования

СОГЛАСОВАНО:
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО РГУПС,
д.т.н., профессор



А.Н. Гудца

07 2020 г.

УТВЕРЖДАЮ:
Заместитель управляющего
директора
ПАО «Роствертол»,
д.т.н.



М.Б. Флек

07 2020 г.

АКТ

стендовых испытаний экспериментальных образцов трансмиссионного шлицевого соединения с модифицированным покрытием контактирующих поверхностей и модифицированного трансмиссионного масла

Настоящий акт составлен по результатам стендовых испытаний натуральных экспериментальных образцов трансмиссионного шлицевого соединения с модифицированным покрытием контактирующих поверхностей и модифицированного трансмиссионного масла в рамках совместных с ФГБОУ ВО РГУПС научно-исследовательских работ комиссией в составе:

от ПАО «Роствертол»

- начальник КБ ОГК Федяев А.С.;

- начальник ЛДИ Капранов О.И.;

от ФГБОУ ВО РГУПС

- заведующий НИЛ НиНМ, д.т.н., профессор РАН Колесников И.В.;

- директор НИЦ НТ НИЧ Воропаев А.И.;

- аспирант кафедры «Теоретическая механика» Мантуров Д.С.

Целью испытаний была оценка износа деталей трущихся сопряжений шлицевого соединения с модифицированным покрытием контактирующих поверхностей.

Предмет испытаний представляет собой трансмиссионного шлицевого соединения муфты вала хвостовой трансмиссии вертолета с модифицированным покрытием контактирующих поверхностей.

Методика испытаний. Испытания проводятся на испытательном стенде, разработанном Д.С. Мантуровым, обеспечивающий возвратно-поступательное перемещение в объекте исследования.

Объект испытаний устанавливался на испытательный стенд. Крепление осуществлялось болтовым соединением в шпинделе и поводке. Производилось наполнение стакана шлицевого соединения

модифицированным трансмиссионным маслом. Испытания проводились при возвратно-поступательном движении наконечника относительно неподвижного стакана с частотой 50 Гц, амплитудой 100 мкм и при нормальной нагрузке 24 300 Н. Продолжительность испытаний составила 500 000 циклов.

После окончания испытаний определяем величину износа путем измерения зоны профиля следа износа методом профилографирования с помощью лазерного конфокального микроскопа LEXT OLS5000.

Результаты испытаний позволили установить, что образцы трансмиссионного шлицевого соединения с модифицированным покрытием контактирующих поверхностей обладают повышенной износостойкостью по сравнению с существующим шлицевым соединением.

Результаты проведенных стендовых испытаний показывают эффективность применения покрытий системы CrAlSiN в тяжело нагруженных трибосопряжениях. Применение модификации смазочного материала подтверждают результаты физико-химических исследований. Совместное использование смазочного материала с добавлением осерненного касторового масла способствует снижению объема износа в 2 раза.

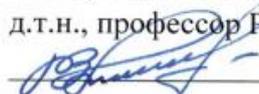
От ФГБОУ ВО РГУПС

От ПАО «Роствертол»

Заведующий НИЛ НиНМ

Начальник КБ ОГК

д.т.н., профессор РАН

 И.В. Колесников

 А.С. Федяев

Директор

Начальник ЛДИ

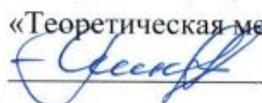
НИЦ НТ НИЧ

 А.И. Воропаев

 О.И. Капранов

Аспирант кафедры

«Теоретическая механика»

 Д.С. Мантуров

СОГЛАСОВАНО:

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО РГУПС,
д.т.н., профессор



А.Н. Гуда
2020 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Первый заместитель начальника
службы вагонного хозяйства
Северо-Кавказской дирекции
инфраструктуры СКДИ -
филиала ОАО "РЖД"



«15»

А.А. Шведов
2020 г.

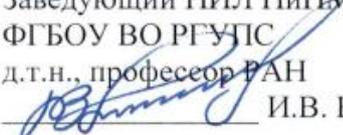
ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ИСПЫТАНИЙ

Настоящий акт составлен по результатам эксплуатационных испытаний пластины-прокладки с впрессованным композиционным материалом на основе полимера, укладываемой в пятник наддресорной балки грузового вагона разработанной Д.С. Мантуровым.

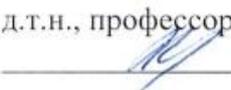
Состав композиционного материала: фенилон С-2 + фторопласт-4МБ (10%) + аримид-Т (5%) + шпинель (3%).

По итогам испытаний установлено следующее: снижено влияние тележки в прямых участках пути; за счет снижения коэффициента трения в узле «пятник-подпятник» тележка легко поворачивалась относительно кузова при движении в кривых, что в свою очередь приводит к снижению износа гребней колесных пар грузового вагона; применение разработанного композиционного материала позволяет снизить уровень шума трибоузла.

Результаты испытаний показали, что предложенный композиционный материал обеспечивает гашение возникающих колебаний за счет сил трения в узле «пятник – подпятник», что повышает эксплуатационные характеристики вагона.

Заведующий НИЛ НиНМ
ФГБОУ ВО РГУПС
д.т.н., профессор РАН
 И.В. Колесников

Начальник отдела безопасности и
сохранности вагонного парка
службы вагонного хозяйства СКДИ -
СП ЦДИ - филиала ОАО "РЖД"
 Р.С. Володин

Заведующий кафедрой «Основы
проектирования машин»
ФГБОУ ВО РГУПС
д.т.н., профессор
 А.Н. Чукарин

Аспирант кафедры
«Теоретическая механика»
ФГБОУ ВО РГУПС
 Д.С. Мантуров

СОГЛАСОВАНО:

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО РГУПС,
д.т.н., профессор



А.Н. Гуда
2020 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель начальника по
производству вагонного ремонтного
депо Батайск АО «ВРК-1»



С.М. Юдин
2020 г.

АКТ

использования в вагонном ремонтном депо Батайск АО «ВРК-1»
результатов диссертационной работы Д.С. Мантурова

Мы, нижеподписавшиеся, мастер тележечного участка депо Батайск АО «ВРК-1» П.С. Вершинин, д.т.н., профессор РАН И.В. Колесников, аспирант Д.С. Мантуров составили настоящий акт в том, что в условиях вагоноремонтного депо Батайск АО «ВРК-1» испытан композиционный материал на основе полимера в составе пластины-прокладки, укладываемой в пятник надрессорной балки тележки грузового вагона.

Результаты испытания показали, что пятниковый узел с применением композиционного материала на основе модифицированного фенолона с наполнителями и наноразмерными добавками в составе пластины-прокладки, разработанного аспирантом Д.С. Мантуровым под руководством доктора технических наук, профессора РАН И.В. Колесникова в сравнении с традиционным подходом, обладает демпфирующими свойствами и повышенной долговечностью. Наблюдается уменьшение износа опорных поверхностей пятникового узла надрессорной балки.

Разработанная конструкция пластины-прокладки рекомендуется к внедрению при модернизации пятникового узла грузового вагона.

Заведующий НИЛ «Нанотехнологии
и новые материалы»
ФГБОУ ВО РГУПС
д.т.н., профессор РАН
И.В. Колесников

Мастер тележечного участка
депо Батайск АО «ВРК-1»
П.С. Вершинин

Аспирант кафедры
«Теоретическая механика»
ФГБОУ ВО РГУПС
Д.С. Мантуров



РОСЖЕЛДОР
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Ростовский государственный университет путей сообщения»
(ФГБОУ ВО РГУПС)

пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д. 2, г. Ростов-на-Дону, 344038
Тел. (863) 245-06-13, Факс (863) 255-32-83, 245-06-13, E-mail: up_del@dep.rgups.ru
ОКПО 01116006, ОГРН 1026103709499, ИНН/КПП 6165009334/616501001

Утверждаю:

Проректор по научной работе

ФГБОУ ВО РГУПС,

д.т.н., профессор



А.Н. Гуда

2020 г.

АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертации
Дмитрия Сергеевича Мантурова

Комиссия в составе: председатель – директор НИЧ, к.т.н. Носков В.Н., декан Электромеханического факультета д.т.н., доц. Яицков И.А., зав. кафедрой «Основы проектирования машин» д.т.н., проф. Чукарин А.Н., профессор кафедры «Теоретическая механика» д.т.н., проф. Иваночкин П.Г. составили настоящий акт в том, что результаты диссертации Мантурова Д.С. на соискание ученой степени кандидата наук были использованы при выполнении грантов:

- Российского научного фонда (РНФ)

№ 14-29-00116 «Исследование механизма формирования и функционирования поверхностных наноструктур на трибоконтакте для создания антифрикционного слоя с заданными трибофизическими характеристиками»;

- Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ)

№ 16-58-00165 «Наноинженерия поверхностей мультимодальных покрытий на основе псевдосплавов с целью создания высокоэффективных материалов триботехнического назначения»;

№ 17-08-00777 «Оптимизация структуры поверхностных слоев износостойких покрытий и управление их триботехническими параметрами»;

№ 17-20-03176 «Обеспечение надежной и безопасной работы тяжело нагруженных трибосистем подвижного состава путем формирования поверхностных наноструктур на трибоконтакте»;

№ 18-08-00260 «Оптимизация физико-механических и трибологических свойств при конструировании полимерных композитов на основе математических моделей»;

– **Министерства науки и высшего образования России**

«Повышение износостойкости и долговечности тяжело нагруженных узлов трения транспортных средств, машин и механизмов путем формирования антифрикционного слоя поверхностных наноструктур на трибоконтакте и обеспечения динамического контроля за техническим состоянием трибосистемы» (идентификатор проекта RFMEFI60718X0203).

Мантуровым Д.С. были получены следующие научные результаты при выполнении указанных грантов:

1. Установлен механизм формирования вторичных поверхностных структур в процессе трения «металл – полимер», и на этой основе разработаны методы модифицирования полимеров, наполнителей и наноразмерных добавок в них. Введение наполнителей – аримида-Т, фторопласта-4МБ, шпинели – в матрицу фенилона С-2 в определенных пропорциях значительно повышает износостойкость и способствует снижению коэффициента трения.

2. Экспериментально доказано, что толщина покрытия оказывает влияние на его износостойкость. Для гетерофазных покрытий системы CrAlSiN в качестве оптимальной толщины при использовании в тяжело нагруженных трибосопряжениях принято эмпирическое значение $1,0 \pm 0,2$ мкм. Износостойкость покрытия при малой его толщине объясняется пассивацией границы раздела «покрытие – подложка» сегментами краевых дислокаций, которые в тонкой пленке играют роль дислокаций несоответствия. При таком граничном механизме связывания (торможения) дислокаций для их скольжения вдоль покрытия требуются напряжения, обратно пропорциональные толщине пленки.

3. Установлено, что при граничном трении покрытия системы CrAlSiN минимизация коэффициента трения достигается путем применения серосодержащих присадок для модифицирования смазочных материалов, так как ионно-плазменные покрытия системы CrAlSiN способны хорошо адсорбировать электронодонорные соединения.

4. С учетом установленных закономерностей образования вторичных поверхностных структур на трибоконтактной поверхности металлополимерного трибосопряжения сформулированы рекомендации модифицирования полимеров, наполнителей и наноразмерных добавок в них. Осуществлена широкая стендовая проверка полученных полимерных композиционных материалов в тяжело нагруженном узле трения подвижного состава – «пятник – подпятник» и приняты решения к их внедрению на Северо-Кавказской железной дороге.

Практические результаты работы также включают проверку научных исследований по разработке технологий и новых материалов для формирования

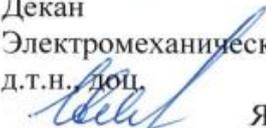
ионно-плазменных износостойких покрытий, совместимых с составом смазочного материала, работающих в шлицевом соединении хвостовой трансмиссии вертолета МИ-26М. На основе разработанной технической и нормативной документации осуществлена широкая опытно-стендовая проверка на заводе ПАО «Роствертол», получившая положительные рекомендации по повышению износостойкости и надежности работы данного сопряжения.

Перечисленные результаты являются перспективной основой их применения в узлах трения подъемно-транспортных, строительных и других машин.

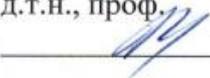
Директор НИЧ
к.т.н.

 Носков В.Н.

Декан
Электромеханического факультета
д.т.н., доц.

 Яицков И.А.

Зав. кафедрой
«Основы проектирования машин»
д.т.н., проф.

 Чукарин А.Н.

Профессор кафедры
«Теоретическая механика»
д.т.н., проф.

 Иваночкин П.Г.

СОГЛАСОВАНО:

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО РГУПС,
д.т.н., профессор



А.Н. Гуда
2020 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Начальник Ростовского центра
диагностики и мониторинга
устройств инфраструктуры



А.В. Круглов
2020 г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ИСПЫТАНИЙ

Настоящий акт составлен по итогам испытаний пластины-прокладки с впрессованным композиционным материалом на основе модифицированного полимера, разработанного аспирантом Д.С. Мантуровым под руководством доктора технических наук, профессора РАН И.В. Колесникова, укладываемой в пятник наддресорной балки грузового вагона.

Движение подвижного состава в кривых участках пути сопровождается интенсивным трением гребня колеса о боковые грани нагруженных рельсов, на преодоление которого затрачивается значительная сила тяги локомотива.

Результаты испытаний показали, что применение разработанного композиционного материала в узле «пятник – подпятник» позволяет тележке легко поворачиваться относительно кузова грузового вагона при движении в кривых и тем самым обеспечивает снижение интенсивности износа колес и рельсов.

Разработанная конструкция пластины-прокладки рекомендуется к внедрению при модернизации пятникового узла тележки грузового вагона

Заведующий НИЛ «Нанотехнологии
и новые материалы»
ФГБОУ ВО РГУПС
д.т.н., профессор РАН

И.В. Колесников

Начальник технического отдела
Ростовского центра диагностики и
мониторинга устройств
инфраструктуры



О.М. Семенютин

Аспирант кафедры
«Теоретическая механика»
ФГБОУ ВО РГУПС

Д.С. Мантуров