

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

На правах рукописи

Новиков Евгений Сергеевич

**УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-
ФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИБОСИСТЕМ
И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ**

05.02.04 – Трение и износ в машинах

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор РАН

Колесников И.В.

Ростов-на-Дону

2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ОБЗОР И АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРОЦЕССАХ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ТРЕНИИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ	10
1.1 Особенности процесса трения и механизма изнашивания металлополимерных трибосистем с учетом деструкционных, диффузионных и сегрегационных процессов при трении	12
1.2 Анализ перспективных технологий и материалов для получения нанокристаллических алмазных пленок на стальных подложках	23
Выводы по главе 1.....	37
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИОННЫХ И ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ТРИБОСИСТЕМАХ.....	39
2.1 Разработка методики квантово-химического расчета энергии связи атомов примесных и легирующих элементов с поверхностью зерен в стали	45
2.2 Разработка методики и проведение лабораторных и стендовых исследований по диффузионно-сегрегационному насыщению металлических образцов, работающих в режиме трения.....	53
Выводы по главе 2.....	66
Глава 3. УСТАНОВЛЕНИЕ КРИТЕРИЕВ И ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ DLC-ПОКРЫТИЯ.....	68
3.1 Особенности подготовки образцов и формирования алмазоподобных (DLC) покрытий методом вакуумной ионно-плазменной технологии	68

3.2	Исследование строения DLC-покрытий методами электронной микроскопии (SEM) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).....	74
3.3	Испытания механических и трибологических свойств вакуумных ионно-плазменных алмазных пленок.....	87
3.4	Экспериментальные исследования механизмов изнашивания образцов с DLC-покрытием.....	95
	Выводы по главе 3.....	101
Глава 4.	ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОВЫШЕНИЮ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ШЛИЦЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХВОСТОВОЙ ТРАНСМИССИИ ВЕРТОЛЕТА МИ-26.....	104
4.1	Технология модифицирования шлицевых соединений хвостового вала вертолета МИ-26 алмазоподобными (DLC) покрытиями.....	107
4.2	Оценка трибологических характеристик модифицированных алмазоподобных (DLC) покрытий шлицевых соединений хвостового вала вертолета МИ-26	112
	Выводы по главе 4.....	119
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	124
	ПРИЛОЖЕНИЕ	143

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время – в век инновационных технологий – бурный процесс развития техники определяет постоянно растущие требования к узлам трения. В современном представлении внешнее трение – это необычайно сложный многофункциональный процесс взаимодействия тонких поверхностных слоев на локальных микрощадках, сопровождающийся изменением структуры поверхности и ее механических свойств под воздействием диффузионно-сегрегационных процессов, поверхностно-активных веществ, нагрузки, температуры и многих других факторов. Поэтому в исследованиях процессов трения все большее внимание уделяется стремлению проникнуть на атомно-молекулярный уровень благодаря успехам квантово-химических расчетов, а также развитию методов рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии.

Актуальность темы исследований. В настоящее время из-за огромных материальных и энергетических ресурсов, расходуемых на ремонт машин и оборудования, внимание к проблемам трения и износа заметно растет. В связи с этим перспективным направлением научного поиска становится разработка наукоемких технологий повышения износостойкости, безотказности и долговечности металлополимерных и металлических узлов трения путем установления закономерностей взаимодействия поверхностных слоев, сопровождающегося изменением свойств и структуры трущихся материалов.

Актуальность этой задачи определяется масштабным внедрением в тяжело-нагруженные трибосистемы композиционных полимерных материалов. Однако их производство на современном этапе не отвечает требованиям промышленности. Это обусловлено тем, что, несмотря на активную работу ученых-трибологов во всем мире, до сих пор не получено четкого представления о процессах, протекающих на трибоконтакте, с учетом эволюции свойств материала в поверхностном слое как полимера, так и металла под влиянием деструкционных, диффузионных и сегрегационных процессов.

Наиболее существенные научные результаты в этой области знаний, достигнутые в последние годы, связаны с попытками проникнуть на атомно-молекулярный уровень изучаемых явлений при помощи современных квантово-химических и экспериментальных методов исследований.

Повышение износостойкости тяжело нагруженных металлополимерных трибосистем связано с формированием структуры и свойств поверхностного слоя не только полимерного, но и металлического контртела. Поэтому создание новых композиционных полимерных материалов и разработка современных методов формирования тонких поверхностных слоев на металлической поверхности являются достаточно актуальной задачей. В этом направлении исследований отдельный интерес представляет аспект нанесения износостойких алмазоподобных (DLC) покрытий. Создание таких покрытий, работоспособных в широком спектре нагрузок и скоростей трения, до настоящего времени остается нерешенной проблемой.

Об актуальности таких исследований говорит и то, что они были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-08-12087, проект 12-08-00972, проект 13-08-00-672, проект 13-08-00732, проект 13-08-13147-ОФМ РЖД), Российского научного фонда (проект РНФ № 14-29-00116), Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 14.607.21.0203 от 26.11.2018 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60718X0203)).

Степень разработанности проблемы. Если говорить об этапах развития науки о трении, то она прошла путь от исследований на макроуровне, выйдя затем на мезоуровень, и сегодня достигла точности микроуровня. Способствовали этому достижения в области материаловедения, физики, химии, методов экспериментальных исследований – и в первую очередь всех методов спектроскопии (ИК, РФЭС и др.). Наиболее активно проводятся работы в этом направлении учеными из России: В.И. Колесниковым [1], Ю.К. Машковым [2, 3], В.И. Бутенко [4], С.В. Федоровым [5], В.Е. Паниным [6, 7], И.Г. Горячевой [8], а также их коллегами из Финляндии [9], Японии [10], Франции [11], Китая [12], Германии [13], США [14] и др. Однако, несмотря на успехи, изучение процессов трения на микроуровне требует дальнейших исследований по оценке межатомных взаимодействий на

зернограничных поверхностях. Именно такой подход открывает возможности создания нового класса как металлополимерных узлов трения, так и металлических, что является предметом исследования настоящей диссертации. Следует отметить: что касается повышения износостойкости узлов трения, то в последнее время растет интерес к использованию нанокристаллических алмазных пленок на поверхности металла [15–22]. Исследования в этом направлении ведутся известными учеными в области наноматериалов и покрытий – Г. Глейтером [23], Н. Карвальо [24], Дж. де Хоссоном [25], В.М. Шулаевым [26], Н.А. Азаренковым [27, 28], П.А. Тополянским [29, 30] и другими. Однако вопрос критерия выбора покрытий для использования в нагруженных трибосопряжениях и сравнительной оценки их работоспособности остается открытым.

Объект исследования. Решение поставленных в диссертации задач рассмотрено для полимерных фрикционных материалов на примере тормозной системы «колесо – тормозная колодка» грузового подвижного состава, а для металлов – на примере такого тяжелонагруженного сопряжения, как шлицевое соединение хвостового вала вертолета МИ-26.

Предметом исследования является разработка методов управления диффузионно-сегрегационными и трибохимическими процессами при трении с целью повышения износостойкости как фрикционного, так и антифрикционного назначения. Значительный объем исследований посвящен разработке методов алмазоподобных (DLC) покрытий для повышения износостойкости и ресурса тяжелонагруженных трибосопряжений.

Цель работы. Установление теоретических закономерностей и инновационных экспериментальных методов повышения износостойкости как металлополимерных, так и металлических трибосистем:

– для металлополимерных трибосистем – целенаправленный поиск способов транспортировки упрочняющих элементов в поверхностные слои металлического контртела, обеспечивающих повышение износостойкости за счет диффузионно-сегрегационных процессов;

– для металлических трибосистем – разработка материалов, технологии и режимов модифицирования металлической поверхности с помощью физических методов обработки поверхности и использования алмазоподобных (DLC) покрытий.

Методы исследования. Для реализации поставленных целей в настоящее время разработан ряд прогрессивных концепций по изучению процессов в микроскопических объектах, в частности квантово-химические расчеты сегрегационных явлений, имеется современная инструментальная база – сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения (СЭМ), динамическое наноиндентирование, рентгеновская фотоэлектронная и оже-электронная спектроскопия (РФЭС и ОЭС), а также широкий спектр испытательного трибологического оборудования.

Научная новизна. На базе комплексного исследования и научного обобщения полученных результатов установлены критерии повышения износостойкости металлополимерного сопряжения, а именно:

– предлагаемые в работе квантово-химические расчеты позволили разработать методику оценки значений энергии химической связи с железом элементов, способствующих упрочнению, и затем путем модификации их в полимерный композит обеспечить их доставку в металлическое контртело;

– комплексные исследования тонкой структуры, физико-механических и трибологических свойств, а также механизмов изнашивания позволили оптимизировать процесс применения алмазоподобных (DLC) покрытий для повышения износостойкости тяжело нагруженных трибосистем, в частности получить градиентное распределение электронных конфигураций углерода sp^3 и sp^2 по сечению покрытия;

– установлено, что по мере приближения к подложке, на которую наносится DLC-покрытие, происходит аморфизация структуры покрытия, и доля графитоподобной составляющей возрастает. В свою очередь увеличение доли орбиталей sp^3 у поверхности покрытия свидетельствует о ее алмазоподобном строении. Иными словами, физико-механические свойства DLC-покрытий неоднородно распределены по глубине, что необходимо учитывать в технологии.

Теоретическая значимость работы. Разработана методика изучения сегрегационных процессов, происходящих в зоне металлополимерного трибосопряжения, с использованием квантово-химических расчетов. Результатом оценки энергии межатомного взаимодействия продуктов деструкции полимеров с металлическим контртелом явилось установление того факта, что некоторые элементы способствуют упрочнению, а некоторые – разупрочнению поверхностей металлического контртела, что позволяет сделать *принципиально новый в трибологии вывод о том, что трение может являться не только, как принято считать, разрушительным процессом, но и возможно реализовать его как процесс созидательный.*

Для вакуумного ионно-плазменного покрытия установлено, что на величину адгезии DLC-покрытия оказывают влияние ионная имплантация (легирование) подложки Nb и/или Hf, а также нанесение промежуточных слоев в покрытии, например, тонкого нитридного слоя CrAlSiN.

Практическая ценность исследования

Выполненные теоретические исследования на основе квантово-химических расчетов, а также рентгеноэлектронные и оже-электронные спектроскопические исследования позволили:

- сформулировать критерии по выбору наполнителей в композиционные полимерные материалы для металлополимерных трибосопряжений;
- разработать способ аттестации элементов, способствующих упрочнению контактирующих сопряжений, а также технологию трибоупрочнения;
- установить закономерности образования высокопрочных и антифрикционных поверхностных слоев тяжело нагруженных трибосопряжений, позволившие выбрать класс легирующих элементов и режимы алмазоподобных (DLC) покрытий, способствующие повышению износостойкости;
- разработать технологию формирования алмазоподобных (DLC) покрытий на поверхностях трибоконтакта трансмиссионных шлицевых соединений вертолета МИ-26, позволившую значительно увеличить износостойкость данной трибо-системы.

Достоверность и обоснованность научных результатов. Выполненные теоретические исследования и полученные выводы основаны на данных квантово-химических расчетов, а экспериментальные результаты – на данных современных средств – рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии. Высокая сходимость теоретических исследований с лабораторными и стендовыми данными, является достоверным подтверждением полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты теоретических и практических исследований доложены и обсуждены на совместных заседаниях кафедр «Теоретическая механика» и «Транспортные машины и триботехника» ФГБОУ ВО РГУПС и кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО ДГТУ; на международных научно-практических конференциях «Транспорт 2012–2019» (г. Ростов-на-Дону; г. Санкт-Петербург) и т. д.

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 30 печатных работах, из них 10 – в рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и входящих в международные базы цитирования – Scopus, Web of Science, Springer, Chemical Abstracts; в 1 патенте.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка, включающего в себя 188 наименований, и 1 приложения. Работа изложена на 149 страницах основного текста, содержит 39 рисунков, 10 таблиц.

Глава 1. ОБЗОР И АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРОЦЕССАХ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ТРЕНИИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ

По мере развития науки о трении взгляды на природу трения и износа претерпевали изменения от механических макропредставлений к атомно-молекулярным. Такая эволюция произошла благодаря успехам квантово-химических расчетов, а также развитию методов рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии (РЭС и ОЭС). Но, несмотря на достигнутые успехи, проблема управления фрикционно-контактным взаимодействием металлополимерных и металлических трибосистем остается нерешенной. Причины такого обстоятельства объясняются ограниченным объемом знаний о структуре, состоянии и свойствах материала поверхностного слоя. Решение этой проблемы осложняется тем, что в процессе эксплуатации узлов трения их поверхности постоянно изменяются. Выяснение особенностей таких изменений – одна из главных задач в науке о трении и износе. Проблема усугубляется способностью материалов на основе полимеров к деструкции и накоплению электростатического заряда, а также отсутствием системного анализа функционально-связанных микромеханизмов влияния продуктов деструкции полимеров на металлическое контртело как единой системы, включающей процессы диффузии, сегрегации, трибоэлектризации. Вместе с этим, в теоретическом и экспериментальном аспектах, решение этой проблемы лежит в направлении создания новых композиционных полимерных материалов и разработки современных методов формирования поверхностных слоев на металлической поверхности.

При фрикционном металлополимерном трибосопряжении полимерные молекулы разрываются, и в результате атомно-молекулярного взаимодействия поверхностей на контакте реализуется химическая связь. Учитывая, что в результате физико-химического взаимодействия контактирующих поверхностей при трении

изменяются структурные и физико-механические свойства материалов, видится необходимым установить закономерности таких изменений с целью разработки методов и технологий создания материалов с заданной структурой.

В связи с этим необходимо критически проанализировать современные представления о природе трения и механизме изнашивания на разных уровнях – от макроскопического до атомно-молекулярного.

Анализ необходимо провести, изменив парадигму представления о процессе трения, рассматривая его и как разрушительный, и как созидательный. Для этого, изучая процесс трения и изнашивания и рассматривая его как многофункциональный, необходимо перейти от классического представления – исследования влияния на процесс физико-механических свойств, нагрузки, скорости, микрогеометрии, температуры и т. д. – к эволюционным изменениям: самоорганизации поверхностей трибосоприкосновения за счет сегрегационных и диффузионных процессов на контакте с образованием новых поверхностных структур.

Изучение эволюционных изменений на трибоконтате за счет самоорганизующихся структур на поверхности в настоящее время является одной из приоритетных задач при исследовании фрикционного контакта твердых тел. Процесс самоорганизации можно представить таким образом: к трибосистеме прикладывается нагрузка, задается скоростной режим трения, меняется температура на трибоконтате, происходит внутренняя перестройка, образуются новые поверхностные структуры и происходит процесс приспособляемости – самоорганизация на снижение внешнего воздействия.

Научная новизна настоящего исследования – не только в определении путей самоорганизации за счет формирования поверхностных структур, но и в разработке наноразмерных присадок в полимерный композит, которые, диффундируя в металлическое контртело, не разрушали бы его, а, наоборот, упрочняли.

Выбор материалов, используемых в качестве нанодобавок или наполнителей в полимерный композит, весьма трудная задача. Предлагаемый в диссертации подход должен послужить основой для рационального выбора эффективных наполнителей в композит, которые в результате деструкции за счет трения диффундируют в металлическое контртело и способствуют его упрочнению.

1.1 Особенности процесса трения и механизма изнашивания металлополимерных трибосистем с учетом деструкционных, диффузионных и сегрегационных процессов при трении

Существующие квантово-химические расчеты позволяют исследовать сложные процессы на трибоконтакте тел, в том числе те, которые чрезвычайно трудно изучать экспериментально. Основным подходом, применяемым сегодня для исследования многоатомных систем, является основанный на теории функционала плотности (DFT). В рамках этого подхода проводятся расчеты структуры сложных соединений, возникающих за счет химических реакций на поверхности. В настоящее время разработаны пакеты программ, реализующие этот подход. С их помощью возможен анализ взаимодействий, характерных для процесса трения. Это направление сегодня становится весьма актуальным.

Уникальность проблемы создания высокоэффективных материалов триботехнического назначения состоит в противоречивости, а подчас диаметральной противоположности требований, предъявляемых к структуре и свойствам поверхностного слоя и объема. Повышение работоспособности поверхностей трения деталей машин, наряду с традиционными методами упрочнения, неразрывно связано с формированием специальных защитных слоев (покрытий), обладающих особыми свойствами – низким коэффициентом трения, повышенной износостойкостью, и выдерживающих высокие удельные давления. В рамках сформулированной проблемы усилия автора настоящего исследования были сфокусированы на решении задачи повышения износостойкости поверхностного слоя.

Настоящая диссертация посвящена поиску путей совершенствования инновационных технологий модифицирования металлических и полимерных поверхностей трибоконтакта. Введение в состав нанокомпозитов разработанных в процессе реализации целей и задач диссертации высокоэффективных материалов, содержащих наноразмерные присадки, позволит не только улучшить физико-механические характеристики полимерных композитов, но и оказать положительное влияние на металлическое контртело. Поэтому принципиально новым подхо-

дом служит конструирование полимерной матрицы путем ее наполнения и, исходя из возможности реализации комплекса ее новых свойств – упрочнение за счет диффузии металлической поверхности контртела.

В этом плане исследования должны проходить в следующих направлениях:

– для полимеров – в поиске матриц наполнителей, которые способствовали бы улучшению физико-механических и трибологических характеристик композитов, при этом чтобы продукты их деструкции, взаимодействующие с контртелом, не приводили бы к его разрушению;

– для металлов – в разработке технологий, режимов и материалов для алмазоподобных покрытий поверхности.

Многочисленные литературные данные, посвященные исследованиям такого направления, показывают, с одной стороны, его актуальность, а с другой – многообразие процессов, протекающих в зоне фрикционного контакта. Из этих данных становится ясно, насколько трудна задача поиска общетеоретического подхода к описанию явления трения и как далеко явление реального процесса трения от простейших теоретических моделей, его описывающих. Мы полагаем, что задачи, связанные с исследованием трибологических проблем, могут решаться только последовательно, на базе фундаментальных научных достижений и в первую очередь инновационных знаний в области квантовой химии и модификации поверхности. Сегодня уже очевидно, что система двух трущихся поверхностей и третьего тела между ними должна представлять собой самоорганизованную, самоподдерживающуюся и самозалечивающуюся структуру, а для ее исследования необходимо использовать понятия и методы теории самоорганизации и термодинамики необратимых процессов.

Если рассматривать развитие науки о трении и износе в историческом аспекте, то первоначально изучались и развивались механические модели с учетом микрогеометрии контакта, протекания физических и химических процессов на контакте [31–36]. Механическая теория позволила объяснить износ трущихся тел за счет внедрения микронеровностей в поверхности трибосопряжений, и дальнейшее развитие механической модели процесса трения рассматривалось как

многофункциональный процесс с учетом зависимости от температуры, от физико-механических свойств трущихся тел и их структурной неоднородности.

В середине XX века появляется множество работ, в которых исследуется не только деформирование поверхностей трибоконтактирования неровностями сопряжений, но и молекулярное (адгезионное) взаимодействие между ними [37–42], т. е. двойственная теория трения – молекулярно-механическая.

Согласно этой теории сопротивление при трении складывается из двух составляющих диссипации энергии. Первая обусловлена формоизменением поверхности за счет упругопластического деформирования материала и дальнейшего износа. Вторая составляющая диссипации энергии – разрушение молекулярных связей на контакте. При этом Б.В. Дерягин и ряд ученых полагали, что силы адгезии могут быть больше сил когезии, т. е. сил между однородными молекулами, что приводит к глубинному износу [41].

До сих пор не получено четкого представления о том, в каких случаях молекулярные силы, приводящие к адгезии, способствуют образованию пленки фрикционного переноса, а в каких – к сильному сцеплению, схватыванию и заеданию трущихся поверхностей.

Анализ работ по адгезионной теории трения показал, что она учитывает в качестве составляющих этого процесса близкодействующие и далекодействующие силы.

1. Близкодействующие – на расстоянии 1–2 Å при непосредственном контакте атомов трибосопрягаемых тел. По сути такая химическая связь и обеспечивает высокую адгезионную составляющую.

2. Дальнодействующие – на расстояниях больших, чем межатомные, и обусловленные физическим взаимодействием за счет флуктуации электромагнитного поля, но малые в макроскопическом смысле.

В настоящее время наука о трении и износе насыщена огромным объемом исследований, концепций, гипотез. Основное внимание сосредоточено на влиянии температурного фактора, так как большая часть механических затрат при трении превращается в тепловую. Под действием температуры не только изменяются фи-

зико-механические свойства трущихся тел, но и происходит блокирование дислокаций, появление остаточных напряжений, микротрещин, активизируются трибохимические реакции на контакте.

Дальнейшее исследование термического контакта стало одной из центральных задач в науке о трении при широком использовании полимерных материалов в узлах трения. Это обусловлено необходимостью снижения тепловой нагрузки из-за низкой теплопроводности полимерных композитов. Кроме того, специфика полимерных материалов – их способность к трибоэлектризации и деструкции с образованием продуктов, взаимодействующих с металлическим контртелом, – поставила перед учеными много задач. Глубокое изучение влияния температуры на износ в результате изменения физико-механических свойств было проведено учеными А.В. Чичинадзе, В.А. Кудиновым, М.В. Коровчинским, Л.М. Пыжевичем, М.В. Левицким, Ю.А. Евдокимовым, Х. Блоком, Р. Хольмом, Т. Иегером, Н. Арчардом, Ф. Лингом, Г. Фазекасом [43–54].

Что касается влияния температуры на коэффициент трения и износ для полимеров, то в работе [55] Р. Кинг и Д. Тейбор, исследуя внешнее трение полимеров о стекло, доказали, что с повышением температуры коэффициент трения возрастает у всех полимеров, кроме фторопласта. Такой характер зависимости для фторопласта объясняется постоянством адгезионной составляющей при изменении температуры. Эти результаты подтвердили исследования В.П. Митровича [56]. Так, в исследовании температурной зависимости коэффициента трения полимеров, проведенном В.П. Митровичем, показано, что коэффициент трения с повышением температуры растет. Ученый полагает, что характер изменения коэффициента трения с повышением температуры обусловлен молекулярным взаимодействием полимеров с твердым телом. Ему возражает Г.М. Бартенев [57], который напоминает, что повышение температуры должно приводить к уменьшению сил межмолекулярного воздействия, а не к их росту, и увеличение коэффициента трения с повышением температуры он объясняет изменением площади фактического контакта, зависящей от изменения механических свойств полимеров. Исследования А.Д. Курициной [58] показали плавное увеличение коэффициента

трения полиамидов о сталь при значениях температур до 323 К. С дальнейшим повышением температуры коэффициент трения увеличивался в 2...3 раза.

Ю.А. Евдокимов [48] доказал, что износ поликапроамида (капрона-Б) с повышением температуры до 363 К линейно растет. В этом случае градиент механических свойств является положительным. Дальнейшее повышение температуры приводит к возникновению термоокислительных процессов, которые в ряде случаев вызывают деструкцию полимеров. При достижении критической температуры, определенной для каждого полимерного материала, деструкция как термический активационный процесс резко возрастает, и износ приобретает катастрофический характер. В его работе [48] отмечается, что катастрофический износ происходит при различных нагрузках и скоростях, но начинается при одном значении температуры на поверхности трения. Поэтому фактором, определяющим область целесообразного применения полимерных материалов в узлах трения, является значение температуры на поверхности трения. В работе [59] показана возможность регулирования величины износа полимерных материалов изменением температуры при повышении скорости и нагрузки.

В результате анализа проведенных исследований можно сделать выводы:

1. Влияние температуры на коэффициент трения проявляется для упругого контакта через модуль упругости, а для пластического контакта – через твердость.

2. Температура оказывает влияние не только на объемные свойства композитов, но и на изменение фрикционных свойств трущихся тел. Так, объемные – влияют на физико-механические свойства и процессы в объеме полимера, а фрикционные – на площадь контакта и коэффициент трения.

3. Закономерности влияния температуры на фрикционные свойства для фрикционных и антифрикционных материалов различны:

а) для фрикционных материалов, например фрикционных тормозных систем, с увеличением температуры коэффициент трения снижается, а при достижении высоких значений температуры – повышается;

б) для антифрикционных материалов коэффициент трения практически у всех полимеров с увеличением температуры возрастает, за исключением фторо-

пласта. Это объясняется тем, что для фторопласта адгезионная составляющая при изменении температуры не изменяется.

В теории, да и в практике науки о трении весьма интересны исследования электрических явлений при металлополимерном трибоконтакте, оказывающие влияние на процессы диффузии и образование пленки переноса на поверхности металлического контртела [60].

В своих исследованиях трибоэлектрических явлений Ш.М. Билик и В.П. Цуркан [61] разделили полимерные материалы на электроположительные и электроотрицательные. Используя эти результаты, они объясняли причины износа поверхности колеса подвижного состава накоплением отрицательного заряда на тормозной композиционной колодке.

Другого мнения придерживаются Д.Н. Поляков, И.В. Крагельский, Д.Н. Гаркунов [62], объясняя причину такого износа за счет наводороживания поверхности катания колеса из продуктов деструкции полимерной композиционной колодки.

Если анализировать причины трибоэлектризации, то здесь сталкиваются несколько противоречивых взглядов на механизм электризации. Например, Б.В. Дерягин [63] и Л. Леб [64] считают, что электризация при трении связана с переходом электронов от одного тела к другому и обусловлена работой их выхода. Исключительно другой подход к механизму трибоэлектризации у М. Корнфельда [65], который считает, что все полимеры имеют собственный объемный электрический заряд, и наличие такого заряда показано в исследованиях других авторов [66].

Таким образом на трибоконтакте «металл – полимер» возникает трибоЭДС, которая, так же как близкодействующие силы – химическая связь, и дальнедействующие – силы Ван-дер-Ваальса, оказывает влияние на адгезионный процесс при трении. В монографии [67] подробно проанализированы современные подходы к определению молекулярной адгезии для полимерных и металлополимерных трибоконтактов без смазки и со смазкой и отмечается, что физическая адгезия может быть достаточно достоверно оценена по их спектральным характеристикам – показателям преломления n и χ в широком диапазоне частот. Такой подход требует применения сложного математического аппарата. Для получения достовер-

ных результатов разработаны и успешно применяются методики определения оптических постоянных поверхностного слоя полимерного материала с применением инфракрасного Фурье-спектрометра Nicolet Series 38 (США) [67].

Основатель школы трибологов в Белоруссии академик БАН В.А. Белый установил, что при трении металлополимерных сопряжений реализуются механохимические эффекты, за счет которых на контакте образуется тонкий промежуточный слой из низкомолекулярных соединений [68]. Профессор Г.А. Гороховский, продолжая эти исследования, считает, что трение металлополимерных сопряжений – процесс образования и разрушения вторичных структур, возникающих на трущихся поверхностях [69].

Обобщив полученные результаты, Б.И. Костецкий [70] разрабатывает теорию структурной приспособляемости материалов при трении.

Однако следует отметить, что после пионерских работ Л.А. Бершадского, Б.И. Костецкого [70–72] ученые активизировали исследования в данном направлении, осознавая, что значительных успехов в триботехническом материаловедении следует ожидать от использования идеи самоадаптации материалов к изменяющимся внешним условиям. Так, например, композиционные покрытия, являясь жесткими и неупругими в контактных нагрузках, превосходящих предел упругости, становятся пластичными и обеспечивают самосохранение материала путем распределения нагружения на большую площадь. Подобный подход уже позволил выдвинуть концепцию создания трибологических износостойких покрытий с эффектом образования пленок на поверхности трущихся металлополимерных сопряжений, обеспечивая самоадаптацию к условиям трения.

Если анализировать работу антифрикционных металлополимерных узлов трения, то здесь полимер образует пленку переноса на поверхности металла и тем самым снижает коэффициент трения. По этой проблеме внимание ученых обращено на использование наноразмерных наполнителей в матрицу композита. Изучение процессов наномодификации структуры полимеров под воздействием наноразмерных наполнителей-модификаторов и их влияния на свойства материа-

ла имеет важное научное и практическое значение и представляет самостоятельное направление в области трибологии.

Здесь открываются широкие возможности вследствие ряда причин:

1. Наличие наноразмерных частиц со значительной поверхностной энергией способствует увеличению физико-механических, трибологических, когезионных и адгезионных свойств металлополимерного трибосопряжения.

2. Нанодобавки, взаимодействующие с молекулами матрицы, ограничивают их подвижность, что и приводит к снижению силы адгезии с металлическим контртелом, способствующей уменьшению молекулярной составляющей коэффициента трения.

3. Нанодобавки способствуют более интенсивному процессу образования пленок переноса и накоплению электрического заряда.

4. Учитывая, что узел трения обладает свойством обмениваться со средой и веществом, а также энергией, т. е. является открытой термодинамической системой, то в этом случае необходимо рассматривать влияние фрикционной пленки на процесс самоорганизации при трении.

В настоящее время поиск новых присадок и функциональных добавок к композитным материалам происходит в основном путем экспериментального перебора потенциально эффективных веществ. Поэтому изучение механизмов формирования и функционирования антифрикционных пленок позволит существенно сократить область поиска потенциально эффективных в качестве наполнителей веществ и уменьшить количество необходимых экспериментов. Что касается фрикционных металлополимерных трибосистем, требующих стабильного и высокого коэффициента трения, то здесь основное внимание должно быть уделено процессам деструкции, диффузии, сегрегации и их влиянию на физико-механические и трибологические характеристики узлов трения.

Подводя итог вышеизложенному, можно считать очевидным, что разработка методов и технологий создания композиционных полимерных материалов и модифицирования металлических поверхностей должна осуществляться с учетом ряда

процессов – тепловых, диффузии, трибоэлектризации и сегрегации, происходящих на трибоконтакте.

В настоящее время специалистами в области трения и износа проведен анализ современных аспектов фрикционного взаимодействия металлополимерных трибосистем с учетом диффузионных и сегрегационных процессов. При этом если диффузия достаточно долгое время являлась объектом изучения в трибофизике [73], то сегрегационные процессы при трении стали предметом экспериментальных и теоретических исследований совсем недавно [74].

Известно, что в результате термомеханодеструкции полимерных композитов в зоне трения выделяются газообразные продукты, в том числе и водород. Одним из первых, кто обратил внимание на процесс наводороживания при трении, был Д.Н. Гаркунов [75]. Водород адсорбируется на металлическое контртело, далее диффундирует в металл, что приводит к его охрупчиванию и переносу частиц износа металла на поверхность полимерного композита.

Ряд исследователей, изучая диффузию водорода в металл, отмечали, что он захватывается в поры, оседает вокруг дислокаций, трещин и тем самым снижает физико-механические свойства, а это, в свою очередь, влияет на износостойкость узла трения [76, 77].

Известны работы, в которых показано, что водород переносится к микропорам и трещинам движущимися дислокациями во время пластической деформации [78]. Существует несколько гипотез о том, в каком состоянии находится водород в металлическом контртеле. Одни считают, что водород диффундирует в виде атомов и затем отдает электроны. Другие полагают, что водород диффундирует в протонном состоянии [78, 79]. При изучении процесса износа тяжело нагруженных узлов трения было отмечено, что водородный износ проявляется в износе более твердого материала – стали, и переносе его на более мягкий – композиционный материал [80].

Достаточно глубокие теоретические и практические исследования влияния тепловых и электрических полей на процесс диффузии водорода и его влияния на трение и износ металлополимерного трибосопряжения проведены И.В. Колесни-

ковым [67, 79]. Им было доказано, что при определенных условиях, когда теплоотдача по своим значениям выше, чем теплопроводность, максимальное значение температуры при трении находится на некотором расстоянии от поверхности трения. Поэтому, как известно из работ [67, 81], максимальная концентрация водорода будет располагаться в этой области. Диффундируя в эту область, водород молизуется и создает давление, превышающее предел прочности стали, что и приводит к интенсивному износу металла. В настоящее время разработаны меры борьбы с водородным износом, как способствующие снижению деструкции водорода (например, введение в полимер латунной проволоки), так и блокирующие выделившийся водород (например, введение в металлическое тело ванадия, титана, хрома) [82, 83]. Известны также работы по управлению процессом наводороживания при трении с помощью электрического поля [67]. Все эти меры способствуют повышению износостойкости металлополимерных трибосистем.

Сегрегационные процессы, подобно диффузионным, также влияют на процесс трения и износа, но изучены недостаточно. При трении, в результате перестройки атомной архитектуры, происходит понижение свободной энергии на внешней поверхности трущихся образцов, и на границах зерен – внутри. Все это приводит к изменению концентрации химических элементов – уменьшению или увеличению примесных или легирующих элементов на границе зерен или на внешней поверхности. Поэтому и рассматривают отдельно поверхностную и зернограничную сегрегацию [84].

При трении, в результате деформации и нагрева трущихся тел, атомы примесных и легирующих элементов в металле достаточно интенсивно диффундируют и накапливаются вокруг зерна и на внешней поверхности.

Процессы сегрегации влияют на физико-механические и трибологические характеристики узлов трения. Так, в работе [85] отмечается, что сегрегация теллура на поверхности стального образца снижает адгезионную энергию стали и коэффициент трения, а сегрегация алюминия приводит к противоположному результату. В работе [86] показано, что при трении в смазочной среде добавление

кремния в сталь в малых количествах способствует образованию смазочных пленок за счет поверхностной сегрегации и связи молекул смазки с атомами кремния.

Если говорить о степени разработанности сформулированной проблемы, то следует отметить, что в настоящее время в сфере изучения технологий нанокompозитов трибологического назначения в России успешно трудятся специалисты из Института физики, прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) [6, 7], Института проблем механики РАН [8], Ростовского государственного университета путей сообщения (г. Ростов-на-Дону) [1], НИИ авиационных материалов РАН (г. Москва) и еще ряд ученых [2, 3, 5].

Что касается зарубежных ученых, то в Белоруссии над этой проблемой работают представители школы академиков БАН [37,87], в Германии в области нанотрибологии специализируется группа исследователей из Института композиционных материалов (IVW) Университета г. Кайзерслаутерна [13]. В Китае ведется исследование в области синтеза углеродных нанотрубок [12]. Значительные успехи в разработке новых типов полимерных композиционных материалов, применяемых в триботехнике и полученных с помощью нанотехнологий, достигнуты учеными Финляндии [9]. Следует также назвать успешные исследования в области нанотехнологий японских специалистов (Национальный институт прогрессивной промышленной науки и технологии) [10], а также ученых Франции [11].

Таким образом, исследование влияния диффузионных и сегрегационных процессов на физико-механические и трибологические характеристики металлополимерных трибосистем является весьма актуальной задачей. В рамках таких исследований следует искать ответа на вопрос: «А можно ли и каким способом процесс трения из разрушительного сделать созидательным?».

Для ответа на этот вопрос необходимо решить следующие задачи:

- 1) определить способы введения упрочняющих элементов в поверхностные слои узлов трения;
- 2) установить элементный состав упрочняющих элементов и их количественные соотношения;

- 3) установить количественное распределение упрочняющих элементов по нормам к поверхности трения – по глубине;
- 4) определить режимы введения упрочняющих элементов в поверхностные слои трибосистем;
- 5) установить механизм влияния сегрегационного упрочнения на физико-механические и трибологические характеристики трибосистем;
- 6) исследовать возможности практического применения упрочняющего метода в узлах трения машин, механизмов и подвижного состава.

1.2 Анализ перспективных технологий и материалов для получения нанокристаллических алмазных пленок на стальных подложках

Обработка поверхности материалов с целью формирования в её поверхностных слоях особых структурных состояний для получения уникальных свойств представляет собой одно из наиболее перспективных и бурно развивающихся научных направлений. Многие методы создания модифицированных поверхностных слоев и покрытий достаточно изучены и широко применяются на практике [88–90]. Поверхностные слои и тонкие поверхностные пленки являются той областью науки и практики, где достигнуты реальные успехи по применению нанотехнологий и формированию наноструктурированных материалов [23]. Идеи и достижения в этой области имеют прямое отношение к задачам повышения износостойкости трибосопряжений, решаемым в настоящей работе.

Все «тонкопленочные» методы модификации поверхности принято условно делить на технологии, основанные на физических процессах (Physical Vapour Deposition – PVD), и технологии, основанные на химических процессах (Chemical Vapour Deposition – CVD). Их принципиальное отличие заключается в том, что группа PVD-методов объединена использованием вакуума. При этом схема процесса включает перевод материала из конденсированного состояния в парообразное, транспортировку его к подложке и осаждение из пара в виде покрытия. Основные физические и технологические принципы этих методов хорошо известны [91, 94]. Перспективными их делают современные способы компьютерного

управления и контроля, обеспечивающие высокую воспроизводимость процесса, а также существенное расширение диапазона состава покрытий и их функционала. При реализации CVD-методов осаждение покрытия на подложку происходит с участием таких химических процессов, как, например, пиролиз или восстановление, из газообразных соединений металлов – галогенидов, карбониллов, металлоорганики и др. При этом процесс осуществляется при пониженном давлении, а поверхность обрабатываемого изделия (подложка) нагревается до высоких температур (500–1500 °С) [95, 96].

Отличительными особенностями методов PVD и CVD являются высокая адгезия покрытий, возможность послойного формирования покрытий сложного состава и получение наноструктур с размерами кристаллитов до 1–3 нм. Наиболее перспективными из них на сегодняшний день признаются ионно-вакуумные PVD-технологии нанесения покрытий [27], которые выделяются большим разнообразием технологических видов: термическое испарение [93]; катодный, магнетронный и ионно-лучевой методы распыления [26, 88]; вакуумно-дуговое осаждение [26, 28]; ионная имплантация [97]; лазерные методы модификации (упрочнения), оплавления и испарения [92, 93]; молекулярно-пучковая эпитаксия [98].

Перечисленные виды PVD-технологии отличаются друг от друга, прежде всего, источниками ионизации и формирования плазмы. Наиболее распространены и востребованы в науке дуговые и магнетронные источники. В последние годы среди производителей оборудования имеется тенденция к объединению в одной вакуумной установке нескольких видов источников, что существенно расширяет их технологические возможности. Если проводить краткое сравнение перечисленных методов, то наиболее универсальным и доступным для использования в научных и прикладных целях, пожалуй, является метод вакуумно-дугового осаждения (при условии наличия плазменного сепаратора для фильтрации капельной фазы). Главным достижением в развитии метода вакуумно-дугового осаждения последних лет считается применение плазменной ионной имплантации в процессе нанесения покрытий, а также достигнутое существенное снижение температуры синтеза нитридных и углеродных покрытий до 150–200 °С [27, 28].

К общим же достоинствам методов PVD следует отнести такие, как получение равномерных слоёв и покрытий толщиной до 200 мкм, возможность покрывать большие поверхности (размеры которых ограничены габаритами вакуумной камеры), формирование многослойных покрытий со слоями различной толщины и различного состава, в том числе композиционных, возможность селективного нанесения на выбранные участки подложки, высокая экологичность процесса. PVD-технологии привлекательны также и с точки зрения научного интереса, поскольку они позволяют широко экспериментировать с составом, структурой и свойствами покрытий и их структурных составляющих путем изменения и оптимизации технологических параметров нанесения. У группы методов PVD имеются и недостатки, к которым следует отнести высокие требования к подготовке покрываемых поверхностей, сложность и высокую стоимость оборудования, что, как следствие, требует и высококвалифицированного обслуживания (особенно это касается метода молекулярно-пучковой эпитаксии), относительно низкую производительность, необходимость отработки технологических режимов для каждого нового состава и архитектуры покрытий.

Апробация рассмотренных методов нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий в основном проводилась применительно к металлическим, нитридным, карбидным или оксидным системам. На покрытия этих химических составов пришелся период совершенствования PVD-технологий и оборудования. За это время достаточно глубоко были изучены научные основы создания износостойких ионно-плазменных покрытий многих систем, ставших уже хрестоматийными (TiN, TiAlN, TiAlVN, TiAlYN, α -BN, ZnO, ZrO₂ и др.) и прекрасно зарекомендовавших себя в промышленных областях инструментального резания, жесткого абразивного износа, трибологии, а также в биологии и медицине. Перспективы развития ионно-плазменных методов в настоящее время состоят в освоении новых материалов и получении многофункциональных покрытий. Поэтому многие современные исследователи обращают свой научный интерес к, пожалуй, самому привлекательному в сфере материаловедения и нанотехнологий объекту исследований – *углеродным материалам*.

В последние несколько десятилетий углерод не перестает удивлять ученых разнообразием своих полиморфных и молекулярных модификаций. К настоящему времени не только открыты, но и освоены технологии получения графита, алмаза, карбонадо, карбина, кубана, графена, графана, фуллерена, углеродных нанотрубок [27, 99]. Сюда же можно отнести алмазоподобные покрытия (Diamond Like Coatings – DLC) и ультрадисперсные алмазы (УДА).

УДА имеют сложную структуру и обладают комплексом уникальных свойств. Их ядро размером около 4 нм действительно представляет собой алмаз. Вокруг ядра располагается оболочка из рентгеноаморфного углерода с sp^2 -гибридизированными атомными конфигурациями. Толщина оболочки около 1 нм, а на ее периферии расположен поверхностный слой, помимо атомов углерода насыщенный разнообразными, преимущественно кислородсодержащими функциональными группами. Благодаря сверхмалым размерам частиц (4–6 нм) УДА имеют высокие значения удельной поверхности и поверхностной энергии. Они наносятся на поверхность металлов по сложной многоступенчатой технологии, одна часть которой состоит либо в детонационном, либо в электролитическом осаждении [100–102], а другая на сегодняшний день закрыта патентами. По этим причинам, несмотря на уникальные свойства, в настоящей работе УДА не являются объектом изучения.

Все остальные перечисленные углеродные материалы могут быть получены вакуумными ионно-плазменными методами. Так, классическим способом получения углеродных нанокластеров (в том числе фуллеренов, нанотрубок) является испарение в вакууме углерода (например, дуговым или лазерным нагревом) с получением перегретого углеродного пара и осаждением из него покрытия путем интенсивного охлаждения в струе инертного газа (например, аргона) [103–105]. Методом вакуумного термического напыления получают, например, тонкие бездефектные композиционные пленки системы «фуллерен C_{60} – CdTe». Смесь порошковых компонентов системы с размером частиц до 1 мкм спекают при 300 °С, а затем проводят напыление при высоком вакууме и температуре подложки 160 °С

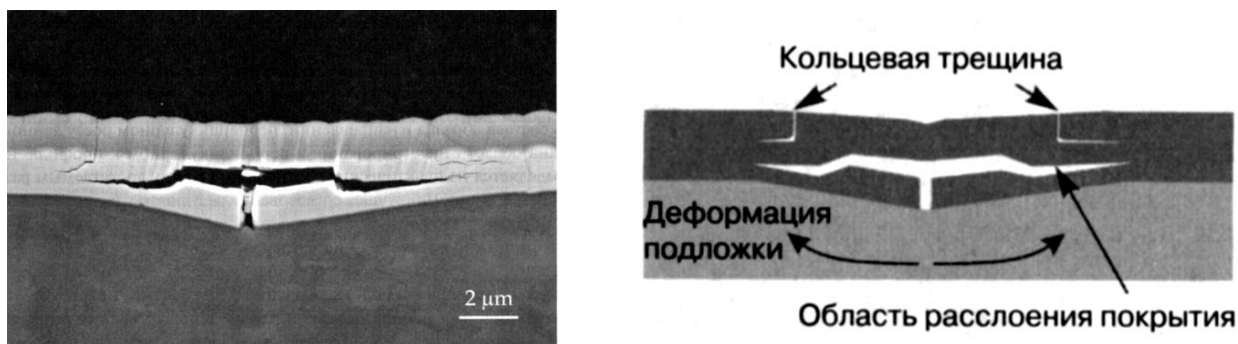
[27]. Высокая твердость фуллеренов позволяет использовать их в виде пленок и компактных материалов при изготовлении фуллеритовых микроинструментов (например, пирамидок для инденторов и кантилеверов в атомно-силовых зондовых микроскопах) для обработки сверхтвердых материалов, в том числе и алмазов. А покрытия из углеродных нанотрубок, полученные вакуумным термическим напылением, применяют, например, для повышения скорости теплопередачи оребренной латунной поверхности в системе свободного конвекционного охлаждения ДВС. Применение такой разновидности углеродных покрытий обеспечило увеличение скорости теплопередачи латунных ребер в среднем на 12 % [106].

Судя по литературным данным, *понятие алмазоподобных покрытий (DLC)* является собирательным и объединяет различные варианты перечисленных видов углеродных материалов, получаемых по PVD- или CVD-технологиям. Так, определение DLC, данное в работах [107, 108]: «DLC представляют собой смесь sp^2 - и sp^3 -углеродных структур; например, аморфных образований из графитоподобных кластеров с sp^2 -связями, погруженных в аморфную углеродную матрицу с sp^3 -связями», вообще не касается геометрического фактора, который собственно и определяет особенности строения, например, фуллеренов, нанотрубок, графена и графана. В дальнейшем типология DLC была расширена, но опять же без учета геометрического фактора. В работах [109, 110] DLC были разделены на аморфные водородсодержащие (гидрогенизированные) пленки, обозначаемые a-C:H, и не содержащие водорода -C. Атомы водорода стабилизируют sp^3 -гибридизацию, повышая твердость и жесткость углеродной атомной сетки и тем самым приближая DLC к алмазу. В настоящее время принято, что доля sp^3 -связей определяет механические свойства покрытия, тогда как степень sp^2 -гибридизации влияет на электрические свойства [108]. Если доля sp^3 -связей достигает 70 % и выше (при этом DLC может содержать или не содержать водород), то такие DLC-покрытия принято называть тетрагонально-аморфными: ta-C или ta-DLC. По механическим свойствам (твердость H и модуль упругости E) они близки к алмазу. Пленки ta-C (ta-DLC) чаще всего получают путем дугового испарения чистого углерода (графита) с использо-

ванием капельных фильтров, а также импульсного лазерного осаждения. Соотношение sp^2 - и sp^3 -связей в покрытии может быть определено методами РФЭС.

Дальнейшее развитие DLC-покрытия получили после того, как удалось синтезировать DLC, легированные металлами (их принято обозначать а-С:М или Me-DLC) или карбидами (а-С:МС или MeC-DLC). Их низкотемпературное PVD-осаждение (при 200–400 °С) позволило существенно снизить коэффициент трения и повысить износостойкость изделий. При этом адгезия DLC-покрытия к стальной подложке в условиях работы с сильными сдвиговыми напряжениями может быть значительно повышена путем нанесения подслоя Мо или Cr. Так, фундаментальные исследования многослойных композиционных DLC-покрытий системы WC-C были проведены в работах [25, 110, 121]. Сами покрытия (толщиной 2,7–3,0 мкм) представляли собой многослойную систему аморфных слоев карбида WC и углерода, разделенных переходными прослойками аморфной межламинарной структуры WC-C. В качестве подслоя для повышения адгезии покрытия был использован слой Cr толщиной 200 нм. Для подложек были использованы разные стали: пластичная аустенитная сталь AISI 304 (аналог 08X18H10) с твердостью 1,6 ГПа и упрочненная инструментальная сталь AISI D2 (аналог X12МФ) карбидно-мартенситного класса с твердостью 6,8 ГПа. Такой выбор подложек позволил установить принципиально различные *механизмы деформации и разрушения при индентировании DLC-покрытий*, нанесенных на твердое и мягкое (пластичное) основания. В частности, в покрытиях на мягкой аустенитной стали разрушение происходит путем формирования кольцевых трещин (рисунок 1.1), а в покрытиях на инструментальной стали образуются разветвленные трещины.

При этом процесс релаксации энергии упругих деформаций в DLC-покрытиях системы WC-C в обоих случаях происходит путем распространения внутренних трещин (рисунок 1.1, а) вдоль углеродных слоев, а не в виде поверхностных разрушений.



a
б
 Рисунок 1.1 – Поперечное сечение DLC-покрытия системы WC-C
 на подложке из аустенитной стали [108]:

a – микрофотография после индентирования с нагрузкой 400 мН, РЭМ (нижняя светлая часть покрытия в большей степени обогащена вольфрамом, чем верхняя); *б* – схема механизма разрушения покрытия

С точки зрения тематики диссертационной работы особый интерес вызывает поверхностная **модификация полимерных материалов с использованием ионно-плазменной технологии путем формирования алмазоподобных структур**. В работе [113] приводятся результаты такой модификации, когда DLC-покрытия формировались на поверхности политетраметилпентена-1 и фторопласта 2-М с помощью магнетронного распыления в присутствии Ti (легирующего катализатора). Температура осаждения не превышала 200 °С, давление аргона – 4–40 Па. Покрытия представляли собой конденсат системы TiC с высокой твердостью, содержание титана в котором можно варьировать в широких пределах. К недостаткам покрытий авторы относят склонность к отслоению, что, по-видимому, является следствием невысокой мощности магнетронных источников.

Механические свойства DLC-покрытий и динамика их поведения под нагрузкой исследованы в работах [114, 115]. В частности, установлено, что тонкое углеродное покрытие с гибридной конфигурацией sp^3 способно предотвратить фазовое превращение в поверхностном слое подложки из металлического Si при высокоскоростном (50 м/с) внедрении острого жесткого индентора. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что покрытие может существенно из-

менять распределение напряжений в системе «покрытие – подложка» при динамических нагрузках, в том числе – при трении.

В работе [116] методами атомно-силовой микроскопии было показано, что износостойкость и стойкость к трибохимическим реакциям у тонких DLC-пленок, полученных на поверхности Si (100) методом вакуумно-дугового осаждения с капельной фильтрацией (FCVA-DLC), значительно выше, чем у аналогичных DLC-пленок, полученных электронно-циклотронным резонансно-химическим осаждением из паровой фазы (ECR-CVD).

Исследование *трибологических свойств DLC-покрытий*, выполненное в работах [29, 30, 117–119], показывает перспективность применения этого типа покрытий для повышения износостойкости и снижения коэффициента трения трибоконтактных поверхностей. Этот эффект был экспериментально продемонстрирован при трибоиспытаниях твердых DLC-пленок, нанесенных на подложку из более мягкого материала – никелида титана (TiNi) [117]. Промышленная апробация применения тонкопленочного алмазоподобного покрытия, полученного на контактной поверхности сложнопрофильных зубчатых колес с использованием технологии плазменного нанесения, выполнена авторами работы [29]. Прикладной аспект использования DLC-покрытий в условиях усталостного и микроабразивного изнашивания приведен в работе [30]. Алмазоподобное кремний-углеродное нанопокрывтие (разработанное компанией Pateks) было нанесено на контактные (наружные и внутренние) поверхности втулок подшипников скольжения погружных центробежных насосов, изготовленных из специального чугуна. Проведенные стендовые испытания продемонстрировали более высокую долговечность чугунных втулок с DLC-покрытием по сравнению со значительно более дорогими серийными втулками, изготовленными методами порошковой металлургии из кермета системы WC-Co марки BK8.

Теоретическое обобщение экспериментальных данных, а также данных по имитационному моделированию с помощью «молекулярной динамики» (МД), касающихся фундаментальных механизмов трения, смазывающей способности, упругой/пластической деформации при трении и нанотрибологического поведения DLC-покрытий, выполнено в работе [119]. Её авторы приводят сравнительные дан-

ные для тонких пленок на основе углерода: a-C, ta-C, a-C:H, CN_x и a-C:M, где CN_x – нитриды углерода (карбонитриды), а под a-C:M понимаются композитные пленки «металл/аморфный углерод», остальные обозначения уже приводились ранее.

Углерод обладает свойством образовывать прочную связь с другими атомами, и для тонкой пленки на основе углерода характерны высокие значения твердости H , модуля упругости E и износостойкости. В связи с этим один из основных выводов статьи [119] касается того, что для получения таких свойств углеродной пленки необходимо *оптимальное распределение состояний гибридизации углерода (связи sp^2 и sp^3)*, а также введение легирующих примесей, таких как Si, F, N, B и O. Такой вывод постулируется во множестве других работ, посвященных тематике DLC, а в работах [110,120] экспериментальные данные представлены в виде тройной фазовой диаграммы с картой твердости и коэффициента трения μ (CoF) – рисунок 1.2.

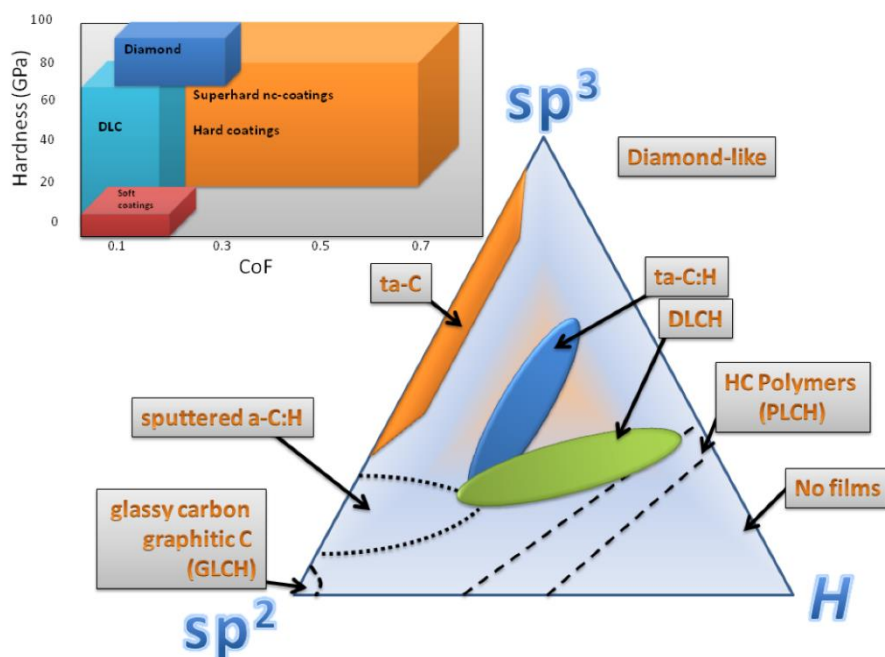


Рисунок 1.2 – Карта соответствия химического состава углеродных материалов с твердостью (GPa) и коэффициентом трения CoF (на рисунке H – обозначение водорода) [119–120]

Низкие значения коэффициента трения алмаза на воздухе, в пределах $\mu = 0,05–0,1$, обеспечиваются за счет действия двух факторов: пассивации его поверхности группами –H и –OH или смазывания поверхности образующимися при

трении графитоподобными частицами с sp^2 -гибридизацией. Экспериментально подтверждено, что удаление водорода с алмазной поверхности повышает μ (CoF) более чем на два порядка. Увеличение же содержания водорода обычно приводит к образованию более «полимероподобных» структур с высокой долей связей C-H sp^3 . Таким образом, для достижения сверхнизкого трения необходимо контролировать состав поверхностей скольжения, который определяется процессом осаждения, а также реологией пленки переноса [121].

Для реализации пассивации алмазоподобной поверхности водородом используют два подхода: использование газоразрядной плазмы, обогащенной водородом, во время осаждения пленки (см., например, [122, 123]) либо введение газообразного водорода в испытательную камеру во время трибологических испытаний (см., например, [124, 125]).

Одним из путей модификации поверхности трения является *легирование углеродных пленок* при их осаждении. Совместное распыление Al с графитом встраивает элементарный Al в a-C с образованием пленки -C(Al), которая, как сообщается, значительно снижает напряжения, возникающие при росте покрытия во время осаждения из-за уменьшения количества связывания sp^3 . Включение Al в матрицу аморфного углерода влечет увеличение адгезионной прочности и снижает CoF на 20 % [126]. Совместное распыление Ti и Al с графитом приводит к внедрению нанокристаллического карбида титана (nc-TiC) в матрицу -C(Al), в то время как образование nc-TiC помогает частично восстановить потерю твердости из-за легирования Al. Нанокристаллическое внедрение TiC в аморфный углерод вызывает увеличение адгезии до четырех раз при небольшом увеличении CoF. В условиях окружающей среды нанокompозитные пленки демонстрируют более высокое трение, чем пленки a-C, в то время как при смазке маслом нанокompозитные пленки испытывают меньшее трение. Для пленки nc-TiC / a-C(Al) обнаружен очень низкий CoF, равный всего 0,04 [126].

Анализ экспериментальных данных, полученных методом индентирования и представленных в работах [119–121] и других, показывает, что при отсутствии пассивации поверхности водородом наиболее низкие значения μ (CoF) имеют пленки ta-C, а наиболее высокие – a-C. Разница в значениях μ составляет 30–100 %, и в

этом интервале располагаются все исследованные модификации DLC-покрытий. В целом же значения μ для пленок на основе углерода не превышают 0,35. Следует учесть, что приводимые здесь значения μ (CoF) получены путем динамического индентирования на скретч-тестерах. Они, конечно же, будут отличаться от значений μ , полученных в процессе трибологических испытаний. Кроме значений μ в рассматриваемых работах представлены результаты измерений других базовых механических характеристик: твердости H , модуля Юнга E , а также их отношения H/E и H^3/E^2 , характеризующие сопротивление упругой и пластической деформации соответственно. В работе [119] эти результаты сведены в таблицы и диаграммы, две из которых приведены на рисунке 1.3. Несмотря на использованный метод индентирования, применяемый обычно при механических испытаниях, в приведенных работах величины μ , H/E и H^3/E^2 характеризуются как трибологические свойства. А в работе [127] сообщается, что ранжирование материалов по их соотношению H/E может коррелировать с их ранжированием по износостойкости.

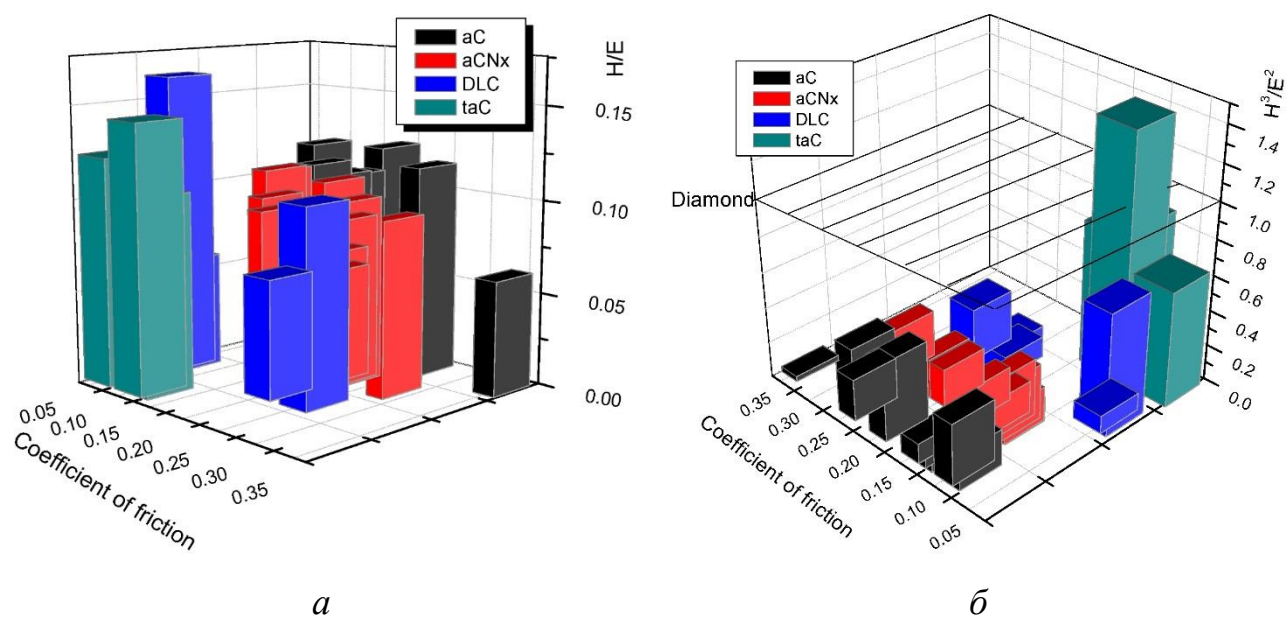


Рисунок 1.3 – Диаграммы соответствия коэффициента трения и характеристик H/E (а) и H^3/E^2 (б), полученных индентированием, для различных типов углеродных пленок

Помимо состава, важное значение для трибологического поведения тонких пленок на основе углерода имеет *морфология поверхности*, так как во всех сре-

дах оно контролируется межфазным переходным слоем, образующимся во время трения. Этот слой образован модификацией верхнего слоя пленки, вызванной трением. В нормальных условиях графит, в отличие от метастабильного алмаза, является стабильной термодинамической формой углерода. При трении, в процессе термической активации или при ионной бомбардировке алмаз может переходить в графитную форму [128]. Это подтверждено одновременным использованием рамановской спектроскопии, электронной дифракции, электронной энергетической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии в работе [129].

Если *температура контакта* низкая, то в массе покрытия происходит меньшая диффузия элементов из смазки или из межфазного переходного трибослоя, и этот слой (граничная смазка, пленка переноса, третье тело) на линейном контакте образуется и удерживается легче. Повышение температуры с выделением тепла при трении предотвращает образование неповрежденного и смазывающего трибослоя, что приводит к повышению коэффициента трения и износа [130]. В отношении трения наноструктурированных DLC-покрытий этот фактор усугубляется, так как при повышении температуры элементы имеют тенденцию более активно диффундировать в объем покрытия из-за большого количества границ зерен в нанокристаллической структуре. В таких покрытиях формирование граничного трибослоя (пленки переноса) в условиях высокой температуры становится еще более затруднительным [131].

Также одним из важных параметров оптимизации износа DLC-покрытий является их *толщина*. Известен «*эффект толщины покрытия*», который состоит в том, что скорость износа тонкой (нанометрической толщины) пленки на основе углерода снижается с уменьшением толщины. Причем ряд авторов [132] отмечают *экспоненциальное* снижение удельной скорости износа при уменьшении толщины пленки в диапазоне 2000–10 нм. Поэтому начальная толщина покрытия важна, так как скорость износа толстых (микрометрической толщины) пленок не уменьшается экспоненциально при приближении к подложке.

В заключение настоящего обзорного раздела следует остановиться на проблеме *нанотрибологии*, поскольку тонкие покрытия на основе углерода, в том

числе DLC, часто имеют нанометрическую толщину и нанокристаллическое строение. В свое время было экспериментально показано [133], что для графитовых и гидрогенизированных углеродных пленок макротрибологическое поведение прямо не сопоставимо с нанотрибологическим из-за зависимости износа, пластической деформации и расслоения от площади контакта. Значение размерного фактора оценено уже во многих отраслях науки и промышленности. В технологиях нанопроизводства многие мелкие устройства не могут быть уменьшены в дальнейшем, потому что трение и износ в наноразмерных устройствах кажутся чрезвычайно большими. Это происходит потому, что отношение поверхности к объему возрастает при уменьшении размеров системы. С увеличением доли поверхностей в системе растет и влияние поверхностных сил, таких как трение. В работе [134] это показано на примере наноиндентирования. Эта проблема стала обсуждаться и приобрела актуальность на рубеже XX–XXI веков в процессе создания таких наноустройств, как нанодвигатели, наноманипуляторы, молекулярные насосы, механизмы нанороботов. Именно тогда компанией IMM (Institute for Molecular Manufacturing, Palo Alto) были созданы первые наноредукторы, шестернями которых служили углеродные нанотрубки (вал) с молекулами бензола (зубцы) [135, 136]. Примерно в то же время в NASA был создан высокоскоростной нанозонд для сканирования по алмазной поверхности, пассивированной водородом. Зонд представлял собой консольную углеродную нанотрубку с полусферой фуллерена C_{60} на конце, на которой закреплена молекула C_5H_5N , выполняющая роль сенсора при сканировании. Это наноустройство со скользящим зондом было использовано в высокоплотной алмазной памяти компьютера с плотностью записи до 100 ТБ/см^2 [137, 138]. Позднее результаты моделирования методом молекулярной динамики (МД) показали, что силы трения скольжения в подобных наноустройствах определяются двумя *конкурентными процессами*. Первый процесс – это термически активированные адгезионные силы, вызывающие трение между двумя контактирующими поверхностями: адгезия между зондом и углеродной пленкой увеличивает расчетное трение. Второй процесс – это трибохимические реакции внутри пленки (и на её поверхности), которые приводят к перестройке

пленки и снижению трения [139]. Несмотря на это понимание в макроскопическом масштабе, в научной литературе еще очень мало сведений о механизмах трения на наноскопическом уровне. То есть в настоящее время единое и ясное понимание механизма трения в наномасштабе пока не сложилось.

Возможно, при выполнении трибологических испытаний в рамках настоящей работы с проблемой нанотрибологии придется столкнуться, учитывая наноразмерную толщину углеродных пленок и их структурных составляющих. Кроме того, элементы деструкции DLC-покрытий, представляющие собой нанокластеры алмаза, графита или карбина и находящиеся на контактной поверхности трения, фактически представляют собой динамический нанозонд, в области которого развиваются нанотрибологические процессы. Учитывая слабую изученность этих процессов, о которой говорилось выше, автор считает нелишним рассмотрение этой проблемы в обзорной части диссертации.

В качестве вывода к разделу резюмируем следующее. Выполненный анализ перспективных технологий и материалов для получения пленок триботехнического назначения на стальных подложках позволяет сделать выбор в пользу *метода ионно-плазменного осаждения* в качестве рекомендуемого технологического способа и *DLC-покрытий* в качестве объекта исследований. Поскольку путем регулирования и подбора технологических параметров этого метода спектр атомных модификаций DLC-покрытий может быть позиционирован в очень широком интервале: от графита с гибридной атомной конфигурацией sp^2 до алмаза с доминирующей конфигурацией sp^3 , тогда одной из основных задач настоящей диссертационной работы становится поиск конфигурации DLC-покрытия из этого интервала, наиболее оптимальной для обеспечения износостойкости исследуемых металлополимерных трибосопряжений. Целесообразность использования DLC именно в металлополимерных (водородсодержащих) трибосопряжениях обусловлена также возможностью пассивации водородом реактивных поверхностных связей углерода покрытия, что существенно снижает адгезионные силы в зоне контакта и уменьшает трение.

Выводы по главе 1

На основе обзора и анализа современных представлений о процессах, происходящих при трении металлополимерных трибосопряжений, показано, что изучение эволюционных изменений на трибоконтакте за счет самоорганизации структур на поверхности трения является в настоящее время одной из приоритетных задач при исследовании фрикционного контакта твердых тел. Процесс самоорганизации в нашем представлении – это не только внутренняя перестройка поверхностных структур на трибоконтакте, за счет чего и происходит процесс приспособляемости – самоорганизация на снижение внешнего воздействия, но и для полимеров – это определение способов введения в их поверхностные слои упрочняющих элементов и методов транспортировки их в металлическое контртело, а для металлов – поиск конфигурации алмазоподобных (DLC) покрытий, наиболее оптимальной для обеспечения износостойкости металлополимерных трибосопряжений. Целесообразность рекомендуемого технологического способа DLC-покрытия в металлополимерных (водородосодержащих) трибосопряжениях обусловлена возможностью пассивации водородом реактивных поверхностных связей углерода покрытия, что приводит к снижению сил адгезии в зоне трибоконтакта и, соответственно, уменьшению коэффициента трения и повышению износостойкости.

С учетом сказанного сформулированы задачи, решаемые в данной работе, по изучению эволюционных изменений поверхностных структур отдельно для полимерных и металлических узлов трения:

1. Установить кинетику и механизм диффузионно-сегрегированного влияния на физико-механические и трибологические характеристики трибосистем.
2. Установить состав упрочняющих элементов в поверхностных слоях металлического контробразца.
3. Определить способы и режимы введения упрочняющих элементов в поверхностные слои металлического трибообразца.

4. Установить количественное распределение упрочняющих элементов по нормали к поверхности трения – по глубине.

5. Исследовать возможности практического применения упрочняющего метода в узлах трения машин, механизмов и подвижного состава.

6. Выполненный анализ перспективных технологий и материалов для получения пленок триботехнического назначения на стальных подложках позволяет сделать выбор в пользу DLC-покрытий, и основной задачей становится поиск конфигурации DLC-покрытия в широком интервале: от графита с гибридной атомной конфигурацией sp^2 до алмаза с доминирующей конфигурацией sp^3 .

Следующий раздел – глава 2 – посвящен исследованию влияния процессов диффузии и сегрегации на физико-механические и трибологические характеристики металлополимерных трибосистем. В рамках таких исследований сделана попытка найти ответ на такой вопрос: «Возможно ли процесс трения, сопровождающего износ трибосистем, из разрушительного сделать созидательным?».

В программе исследований предусмотрено вводить в поверхностные слои композиционного полимерного материала упрочняющие элементы, которые при трении будут диффундировать в металлическое контртело и упрочнять его. Для выбора элементного состава упрочняющих элементов будет использована методика квантово-химических расчетов энергии связи этих элементов с железом, и на основе методов рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии будет разработана система их аттестации по совместимости как на поверхностях контактирующих сопряжений, так и внутри каждого из них.

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИОННЫХ И ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ТРИБОСИСТЕМАХ

Проведенный нами в главе 1 литературный обзор и анализ показал, что при трении в результате термомеханической деструкции полимерных композитов происходит диффузия их компонентов в металл, а в нем, в свою очередь, перестройка атомной структуры как на поверхности трения, так и внутри – на границах зерен. В результате, как мы уже отмечали, происходит обогащение поверхности и зерен легирующими и примесными элементами, которое носит название *зернограничная и поверхностная сегрегация* [84].

Следует отметить, что явлению диффузии и сегрегации посвящено значительное количество исследований. Однако влияние этих процессов на трение и износ крайне мало изучено. Более того, процесс трения обеспечивает более интенсивное протекание диффузии и сегрегации за счет деформации и нагрева.

Диффузионные и сегрегационные процессы в твердых телах оказывают влияние на их физико-механические свойства и являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [73, 75]. Следует отметить, что явление диффузии в трибологии исследуется достаточно долгое время, а сегрегационные явления при трении стали предметом экспериментальных и теоретических исследований недавно. При этом их роль в процессах трения рассматривалась и оценивалась по-разному. Если диффузия уже давно рассматривалась в трибофизике, как процесс, сопровождающий механическое взаимодействие двух тел в области, прилегающей к трибоконтакту, и поэтому подлежащий исследованию в трибологии, то сегрегационные явления рассматривались, как процессы обогащения границ зерен железа легирующими или примесными элементами [73, 74].

Под диффузией будем понимать перемещение атомов в твердом теле на расстояния существенно большие, чем межатомные.

Термин «сегрегация» имеет несколько близких смысловых значений. Первоначально это слово в металлургии применялось для обозначения локального повышения концентрации элементов при кристаллизации расплава. В настоящее время термин «сегрегация» распространяется на процессы на внешних и внутренних (межфазовые поверхности или границы зерен) поверхностях многокомпонентных твердых тел, сопровождающиеся обогащением их в виде монослойных или многослойных пленок одного из компонентов состава твердого тела или их обеднением под влиянием тех или иных термодинамических условий (давления, температуры и т. д.).

В случае поликристаллических материалов (например, металлов) как сегрегация, так и диффузия на межкристаллитных границах определяют множество негативных для металлов явлений, например, являются одной из причин отпускной хрупкости и образования трещин в конструкционных элементах из низкоуглеродистой стали, потери прочности металлоконструкций при низких температурах среды, их преждевременного разрушения, деградации многослойных металлических пленок в микроэлектронике и др.

Поскольку трение сопровождается повышением температуры, искажениями кристаллической решетки, образованием большого количества дефектов – как точечных (дефекты Шоттки, Френкеля), так и двумерных (дислокации) в объеме и на межзеренных границах, то при трении диффузионные и сегрегационные процессы проходят особенно интенсивно. Например, по данным [74], коэффициент трибодиффузии аргона, при температуре 293 К составил порядка $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, в то время как коэффициент термодиффузии аргона составлял порядка $10^{-35} \text{ м}^2/\text{с}$. Это связано с тем, что границы зерен представляют собой значительно более возмущенную область по сравнению с объемной фазой зерна.

Расстояния, на которые распространяются диффузионные и сегрегационные процессы, относятся к существенно разным масштабам (вплоть до нескольких со-

тен микрометров в случае диффузионного процесса и вплоть до монослоя атомов в случае сегрегационного процесса).

Диффузионные явления в твердом теле описываются законами Фика. Согласно первому закону вблизи положения равновесия, т. е. при малом градиенте концентрации, диффузионный поток некоторого компонента пропорционален градиенту его концентрации. Коэффициент пропорциональности между величинами потока и концентрации назван коэффициентом диффузии D .

Конкретное выражение для коэффициента диффузии зависит от предполагаемого механизма диффузии, причем коэффициент диффузии является функцией ряда величин, определить значения которых часто значительно сложнее, чем сам коэффициент диффузии. На практике часто пользуются упрощенной формой $D = D_0 \exp(-E_a / RT)$, где E_a – энергия активации диффузии, а D_0 – предэкспоненциальный множитель. Величина предэкспоненциального множителя D_0 для большинства твердых тел имеет достаточно близкие значения. Откуда следует, что значение D в основном определяется энергией её активации. Диффузия по вакансиям обычно является более предпочтительной. Такой механизм реализуется, например, в кристаллах для α -железа $E_a = 260$ кДж/моль.

Второй закон Фика описывает изменение концентраций вакансий в некотором выбранном объеме со временем. Если обозначить через $c(t)$ концентрацию вакансий в некотором объеме, то их изменение от времени в слое толщиной δx будет определяться выражением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.1)$$

Это выражение используется для описания нестационарных потоков.

В основе всех сегрегационных теорий твердых тел лежит работа Дж. Гиббса «Влияние поверхностей раздела на равновесие гетерогенных масс». Согласно Гиббсу, любое экстенсивное свойство материала на поверхности имеет либо избыток, либо недостаток энергии по сравнению с объемом. Из всех избытков особо выделяют два главных поверхностных сгущения – это поверхностное сгущение

энергии, отнесенное к единице поверхности (поверхностное натяжение, γ) и поверхностное сгущение вещества (адсорбция, Γ). В этом случае для нахождения γ обычно используется термодинамический потенциал Гиббса на единицу поверхности или сгущение энергии.

Второе сгущение – это адсорбция (Γ), которая определяется как избыток числа молей на поверхности (n_i), отнесенный к единице поверхности. Поверхностное натяжение и адсорбция связаны между собой адсорбционным уравнением Гиббса.

Перераспределение элементов в многокомпонентном твердом теле в равновесных условиях (равновесные сегрегации) обратимо с термодинамической точки зрения и эквивалентно явлениям адсорбции на границах раздела между газовой средой и жидкостью или поверхностью твердого тела. Имеется целый ряд адсорбционных теорий, описывающих взаимодействие газа со свободными поверхностями материалов. Для каждой из них создан аналог, описывающий сегрегационные явления на внешних и внутренних поверхностях твердых тел. Важную роль в сегрегационных теориях играют изотермы адсорбции и поверхностного натяжения, которые в бинарных системах описывают зависимость обеих величин от объемной концентрации при постоянной температуре T и давлении p . Наиболее известная изотерма адсорбции была получена Ленгмюром для адсорбции газа на поверхности твердого тела. Для межзеренных границ Маклиным была сделана её модификация, которая носит название изотерма Ленгмюра – Маклина. Согласно этой изотерме растворенные атомы примеси располагаются по границе зерна и в кристаллической решетке в зависимости от разности свободной энергии Гиббса ΔG для атома примеси в объеме и на поверхности.

При выводе уравнения Гиббса для твердого тела, так же как и при выводе изотермы Ленгмюра для адсорбции газа на поверхности твердого тела, предполагалось, что адсорбируется только один моноатомный слой. Сих и Хондрос, используя теорию газовой адсорбции Брунауэра, Деминга и Теллера (усеченная теория БЭТ, в которой рассматривается, как и в модели Ленгмюра, моноатомный ад-

сорбционный слой), предложили уравнение адсорбции для твердого состояния, а уже из него получили другое выражение для коэффициента обогащения β .

Из анализа рассмотренных рассуждений видно, что сегрегация элемента будет увеличиваться с уменьшением растворимости элемента в зерне. Эта теория хорошо описывает экспериментальные данные по сегрегации в двойных металлических системах.

Дальнейшим её развитием является распространение на системы, включающие две и более примеси, тройные и более системы, учет взаимного влияния примесей при их сегрегации на поверхности, либо на границе зерна, а также того факта, что адсорбция может содержать и несколько мономолекулярных слоев, т. е. полимолекулярную адсорбцию. Эти теории описывают равновесную сегрегацию, когда время процесса предполагается достаточно большим. В ряде случаев, когда нет достаточного времени, чтобы достичь равновесного уровня, определяемого теориями адсорбции, рассматривают кинетику сегрегации. В большинстве моделей используется подход Маклина. Если мы отмечаем, что диффузия подчиняется законам Фика, то сегрегация – коэффициенту обогащения β . При этом в случае малых времен сегрегации или быстрых воздействий (силовых, температурных и т. д.) большую роль в сегрегации играют величины коэффициентов диффузии сегрегирующих элементов. Таким образом, при учете кинетических факторов сегрегационные и диффузионные явления оказываются связанными. Есть еще один вид диффузионных явлений, связанных с сегрегационными процессами, – это диффузия по межзеренным границам, которая по ним происходит быстрее, чем по объему зерна. В настоящее время достаточно хорошо количественно она описывается моделью Фишера. Модель Фишера состоит в опережающей диффузии вещества по границе с одновременным уходом (отскоком) атомов с границы в объем.

При исследовании диффузии необходимо помнить и рассматривать отдельно диффузию, которая может проходить по границам зерен, а также в объеме, и диффузионный отток с поверхности и с границ зерен в объем. Качественно конкурентные отношения на межкристаллитных границах диффузионных и сегрега-

ционных процессов можно понять следующим образом. Диффузия по границам зерен осуществляется наиболее подвижными атомами примеси. Другие атомы – менее подвижны, они попадают в адсорбционные ловушки и не принимают участия в диффузионном процессе, а имеют склонность к адсорбции, т. е. для них очевидно преобладание сегрегационных процессов над диффузионными. Из-за такой сложности и взаимосвязанности диффузионных и сегрегационных процессов в области трения и износа существует небольшое количество работ, в которых исследуются диффузионные процессы (в основном по трибодиффузии инертных газов [73]). В отношении сегрегационных процессов при трении исследования находятся в начальной стадии и осуществлялись в основном для ограниченного количества трибосистем, и осмелимся утверждать, что это, в основном, работы нашего научного коллектива [74, 140–144].

Кроме сегрегации примесных атомов на границы зерен трибосистемы могут сегрегировать и «фантом-примеси» или вакансии, если их концентрация в материале превзойдет порог насыщения [145]. В этом случае на границах зерен образуется ямочный рельеф с размером ямок около 0,2 мкм. Этот рельеф характерен для дислокационной структуры на границе зерна. В работе [142] предложен микромеханизм разрушения рабочей поверхности трибоконтакта, обусловленный сегрегацией вакансий и образованием на границе зерна дислокационной структуры.

Для исследования диффузионных и сегрегационных процессов на атомном уровне в трибосистеме обычно применяются два различных подхода. Первый из них основан на применении метода молекулярной динамики, второй относится к квантово-химическим расчетам, – он и будет разрабатываться нами для расчета сил химической связи атомов элементов контактирующих металлополимерных трибосистем с целью найти пути повышения трибологических характеристик узлов трения.

В дальнейшем сделаем попытку показать взаимосвязанность диффузионных и сегрегационных процессов.

2.1 Разработка методики квантово-химического расчета энергии связи атомов примесных и легирующих элементов с поверхностью зерен в стали

При исследовании процессов трения на атомном уровне наиболее эффективным и широко применяемым методом для изучения процессов диффузии и сегрегации является метод молекулярной динамики (МД) [146].

Однако при рассмотрении трибосистем, которые состоят из тысяч атомов, меняющих электронную перестройку структуры и энергию химической связи, необходимо использовать методы квантовой механики. Это прежде всего метод Хюккеля, Хартри – Фока и метод DFT – теории функционала плотности, наиболее приемлемый для квантово-химических расчетов [144].

Как уже отмечалось, явление зернограничной сегрегации (ЗГС) проявляется в том, что растворенные в объеме зерен стали атомы некоторых элементов под действием термомеханического воздействия выходят на поверхность зерен, понижая свободную энергию поликристаллического материала [80].

Зернограничная сегрегация может приводить как к повышению износостойкости поликристаллов, так и к снижению. Все зависит от величины связи между «металл – металл» и «металл – сегрегированный атом». В настоящее время трибологических исследований металлов, связанных сегрегацией, весьма мало. Поэтому ставим задачу – разработать методику расчета энергии связи кластеров с помощью программ ADF, которые используют приближение DFT [142, 143].

Исследования по квантово-химическому расчету энергии связи проводились в такой последовательности: сначала рассматривалось взаимодействие атомов элементов первых четырех периодов таблицы Д.И. Менделеева для 18-атомного и 30-атомного кластеров [147], затем для пятого периода [148], далее расчет провели для 5-слойной и 11-слойной моделей пластин, и, наконец, расчет взаимодействия провели для шести периодов [149]. При этом сначала рассчитывалась энергия связи (эВ) адсорбционного кластера, представляющего два нижних слоя – зерна поликристалла, а промежуточный слой – граница между зёрнами – заполня-

ется атомами из таблицы Менделеева (рисунок 2.1, *a*). В результате трения сегрегационный кластер распадается на две части: на кластер из чистого металла (рисунок 2.1, *б*) и адсорбционный (рисунок 2.1, *в*), состоящий из зерен поликристалла и атомов из таблицы Менделеева. Такая схема распада сегрегационного кластера представлена экспериментами в работе [150].

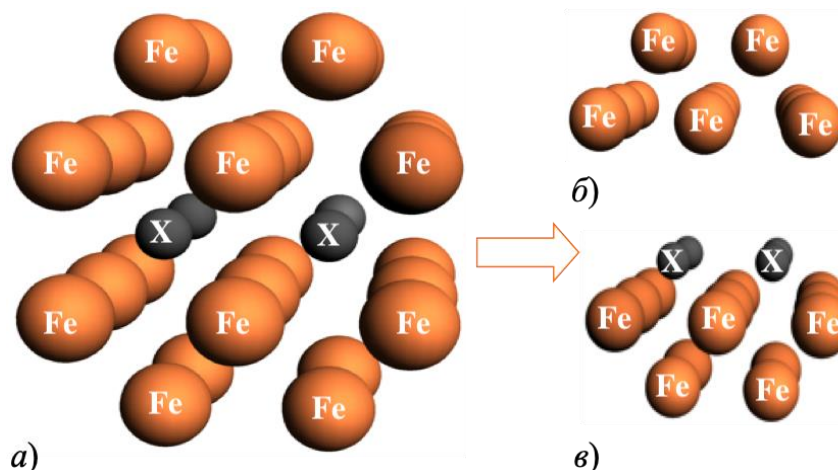


Рисунок 2.1 – Кластер из 30 атомов (сегрегационный – *a*) распадается на кластер – адсорбционный (*в*) и чистое железо (*б*)

Расчет проводился в следующей последовательности [144, 148]:

1. Сначала вычисляли энергию связи адсорбционного кластера $Fe_{13}X_4$, где символом X обозначаем как адсорбционные, так и сегрегированные атомы всех в отдельности элементов пяти периодов таблицы Д. Менделеева (см. рисунок 2.1, *в*);

2. Затем находим для сегрегационного кластера энергию связи железа Fe со всеми в отдельности элементами пяти периодов таблицы Менделеева (см. рисунок 2.1, *a*), где $Fe_{13}X_4 Fe_{13}$ означает, что верхний и нижний слои содержат по 13 атомов Fe и между ними 4 атома X_4 – примесных;

3. И далее находим энергию распада (в эВ) для всей системы (см. рисунок 2.1, *a*) – сегрегационного кластера.

Энергию распада – E_p исходного кластера (см. рисунок 2.1, *a*) находим, вычитая из энергии связи – E_c сегрегационного кластера (см. рисунок 2.1, *a*) энергию адсорбционного – E_a (см. рисунок 2.1, *в*), и энергию для атомов чистого железа (см. рисунок 2.1, *б*) – $E_{жс}$, т. е.

$$E_p = |E_c - E_a - E_{жс}|. \quad (2.2)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Значения адсорбционных E_a (эВ), сегрегационных E_c (эВ) энергий связи 30-атомного кластера и энергии распада E_p (эВ) элементов для пяти периодов таблицы Менделеева

№ периода	Энергия	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
		1	E_a H -100,3									
	E_c	-189,1										*
	E_p	3,3										0,0
2	E_a	Li -93,3	Be -96,3	B -109,5	C -118,4	N -121,4	O -120,5	F -109,4				Ne -85,5
	E_c	-181,9	-190,1	-204,3	-210,9	-212,2	-208,0	-198,4				*
	E_p	3,1	8,4	9,4	7,0	5,4	2,1	3,5				0,0
3	E_a	Na -91,0	Mg -90,0	Al -98,0	Si -105,5	P -109,3	S -108,1	Cl -99,1				Ar -85,5
	E_c	-179,5	-180,3	-189,8	-197,0	-199,5	-195,4	**				*
	E_p	3,0	4,8	6,4	6,0	4,8	1,9	?				0,0
4	E_a	K -89,9	Ca -93,1	Sc -101,8	Ti -107,6	V -111,8	Cr -112,8	Mn -115,9	Fe -114,8	Co -112,5	Ni -102,3	
	E_c	-177,2	-182,2	-191,8	-201,6	-206,6	-209,5	-210,0	-210,7	-208,2	-195,9	
	E_p	1,8	3,7	4,5	8,5	9,4	11,2	8,8	10,4	10,3	8,2	
	E_a	Cu -96,0	Zn -88,5	Ga -96,9	Ge -103,6	As -106,7	Se -105,5	Br -98,2				Kr *
	E_c	-187,8	-179,3	-187,4	-193,7	-195,4	-193,0	**				*
	E_p	6,3	5,4	5,1	4,6	3,2	2,1	?				0,0
5	E_a	Rb -89,9	Sr -92,4	Y -102,0	Zr -109,9	Nb -115,0	Mo -114,7	Tc -118,9	Ru -110,8	Rh -108,0	Pd -95,4	
	E_c	-177,1	-181,2	-193,1	-202,4	-209,3	-210,4	-215,6	-205,9	-201,1	-187,0	
	E_p	1,8	3,4	5,7	7,1	8,8	10,3	11,3	9,7	7,7	6,1	
	E_a	Ag -93,1	Cd -88,0	In -95,4	Sn -100,6	Sb -103,8	Te -102,6	I -96,3				Xe *
	E_c	-182,8	-177,8	-185,5	-190,6	-191,9	-189,8	**				*
	E_p	4,2	4,4	4,7	4,6	2,6	1,8	?				0,0

* Модельная система распадается.

При этом в первой верхней строке для каждого элемента даны значения энергии связи адсорбционного кластера E_a (как и принято в квантовой механике, со знаком минус, в эВ) (см. рисунок 2.1, в), в средней строке – энергия связи (в эВ) для сегрегационного кластера E_c (см. рисунок 2.1, а), а в нижней строке – энергия распада E_p исходного кластера, а для энергии связи кластера железа $E_{жс}$ принято табличное значение, равное $-85,5$ эВ.

Из анализа результатов расчетов, представленных в таблице 2.1, видно, что у одних атомов (ванадия, титана, марганца, бора, молибдена) энергия связи адсорбционного кластера E_a с железом больше, а у других (сера, медь, алюминий и др.) меньше, чем между атомами самого железа. Что касается энергии связи сегрегационных кластеров E_c , то у атомов серы, фосфора значения E_c больше (а по модулю меньше), чем у железа. Таким образом, атомы титана, марганца, ванадия, бора, молибдена упрочняют зерна железа, т. к. у них энергия связи по модулю меньше, чем у сегрегированных кластеров [151, 152].

Для наглядности на рисунке 2.2 графически представлены результаты таблицы 2.1 для энергии распада – E_p (эВ) для 30-атомного и 18-атомного кластеров в зависимости от атомного номера элементов из таблицы Менделеева

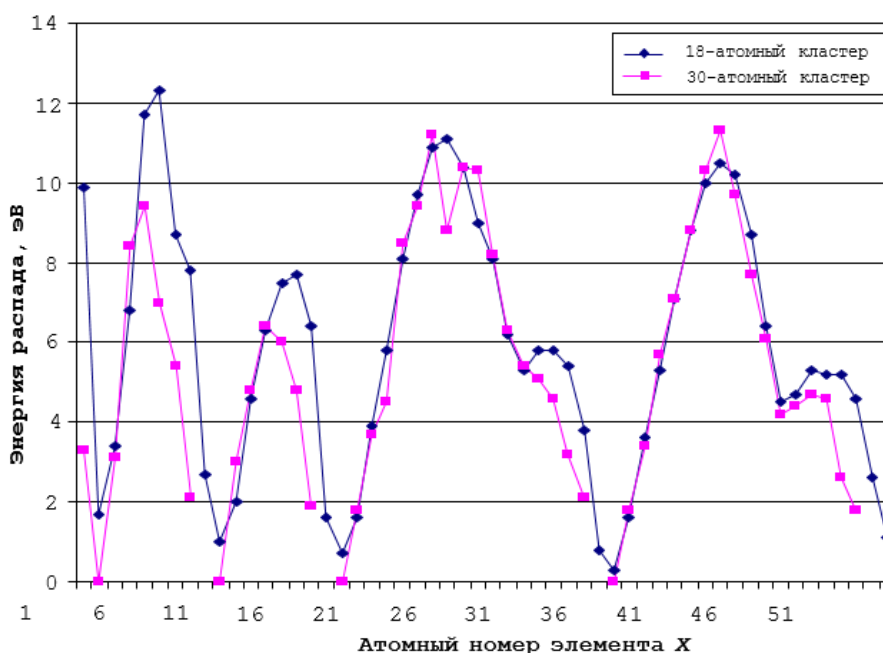


Рисунок 2.2 – Изменение энергии распада – E_p 30-атомного и 18-атомного кластеров в зависимости от атомного номера элементов таблицы Менделеева

Анализ данных таблицы 2.1 по энергии распада для 30-атомного и 18-атомного кластеров и их графическое представление (см. рисунок 2.2) позволяют отметить, что характер изменения энергии распада в зависимости от атомного номера имеет следующий вид: в начальный период значение энергии распада снижается, затем увеличивается, и во второй половине периода отмечается снижение энергии E_p .

Проведенный анализ результатов расчета показывает совместимость с железом различных элементов и позволяет определить пути по усилению связи между зернами в поверхностном слое, что должно привести к повышению физико-механических характеристик, а также и трибологических – износостойкости. В дальнейшем нами будет проведена проверка данного утверждения при проведении лабораторных и стендовых испытаний.

Известно, что в тяжело нагруженных металлополимерных узлах трения, таких как, например, система «колесо – тормозная колодка» подвижного состава, возникает температура до 1000 °С, и железное колесо (γ – Fe) имеет гранецентрированную кубическую решетку. Нами рассматривалось расположение атомов железа на границе (рисунок 2.3) с индексами Миллера (100) для 11-слойной и (110) – для 5-слойной пластин.

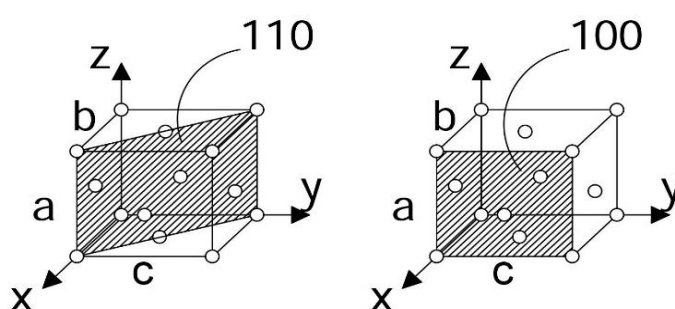


Рисунок 2.3 – Расположение поверхностных атомов железа на границе с индексами Миллера (100) и (110)

Дополнительно, для подтверждения полученных квантово-химических расчетов для кластерной модели, нами проведены аналогичные расчеты для 5-слойной и 11-слойной периодических пластин (рисунок 2.4).

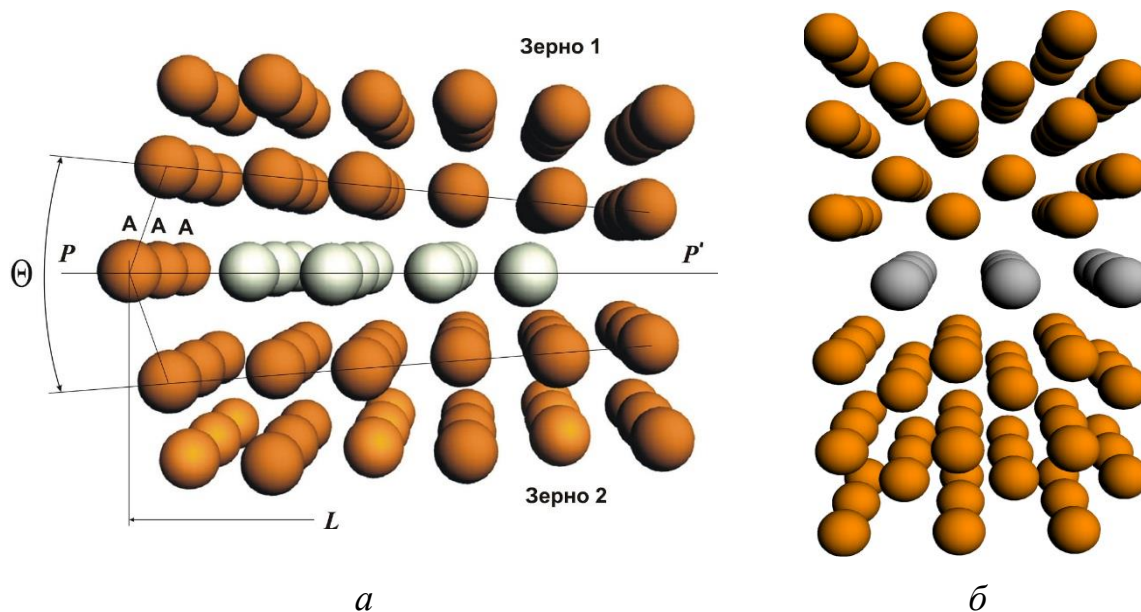


Рисунок 2.4 – Модель зёрен 5-слойной (а) и 11-слойной
двупериодической пластины (б)

На рисунке 2.4, а зерна нижних и верхних слоев развернуты на угол Θ так, что они образуют сегмент зернограничной структуры длиной L , в котором и находятся сегрегационные атомы. Как показали наши исследования [151], такое рассмотрение позволяет представить сегмент как повторяющийся структурный элемент границы, проходящей между совпадающими атомами (узлами), лежащими на оси границы PP' и принадлежащими обоим зернам (атомы А). Если использовать такой подход, то можно проводить расчет, используя методы зонных расчетов и периодические граничные условия.

Для вычисления энергии связи адсорбционных E_a (эВ), сегрегационных E_c (эВ) комплексов и энергии распада E_p (эВ) в модели 11-слойной пластины с поверхностью зерен (100) использовали пакет программ ADF BAND [149, 153]. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 2.2, и знак * в таблицах означает случай, когда расчет не удалось получить. Энергия для чистого железа принималась равной $-20,9$ эВ.

Расчеты энергии связи (эВ) адсорбционных и сегрегационных комплексов 5-слойной пластины с поверхностью зерен (110) и энергии связи (эВ) практически совпадают со значениями для модели 11-слойной пластины с поверхностью зерен (100).

Таблица 2.2 – Значения адсорбционных E_a (эВ), сегрегационных E_c (эВ) энергий связей 11-слойной дупериодической пластины и энергии распада E_p (эВ) для элементов пяти периодов таблицы Менделеева с поверхностью зёрен (100)

№ пери- ода	Энергия	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
1	E_a	H -40,3										He ?
	E_c	-77,5										?
	E_p	0,6										0,0
2	E_a	Li -39,1	Be -40,3	B -43,2	C -45,2	N -45,4	O -43,7	F -41,5				Ne ?
	E_c	-76,5	-78,9	-80,3	-82,5	-82,7	-81,0	-78,2				?
	E_p	0,8	2,0	2,3	2,2	1,5	0,7	0,1				0,0
3	E_a	Na -38,0	Mg -38,2	Al -40,5	Si -41,7	P -42,1	S -41,4	Cl -38,8				Ar ?
	E_c	-75,1	-76,0	-78,7	-80,3	-80,0	-78,2	-75,7				?
	E_p	0,5	1,2	1,8	2,4	1,3	0,2	0,3				0,0
4	E_a	K -36,3	Ca -37,8	Sc -41,0	Ti -43,0	V -44,0	Cr -44,4	Mn -44,5	Fe -44,1	Co -43,6	Ni -41,1	
	E_c	-73,8	-75,8	-79,4	-81,9	-83,2	-83,2	-83,0	-82,4	-82,0	-79,4	
	E_p	0,9	1,4	1,8	2,4	2,6	2,2	1,9	1,7	1,8	1,7	
	E_a	Cu -39,6	Zn -38,0	Ga -39,7	Ge -40,8	As -41,0	Se -40,4	Br -38,1				Kr ?
	E_c	-77,5	-75,6	-77,6	-78,7	-78,6	-77,0	-74,4				?
	E_p	1,2	1,0	1,3	1,3	1,0	0,0	0,0				0,0
5	E_a	Rb -35,6	Sr -36,7	Y -40,3	Zr -42,7	Nb -44,7	Mo -45,1	Tc -46,3	Ru -43,8	Rh -42,6	Pd -39,3	
	E_c	-73,7	-75,0	-78,5	-81,6	-83,4	-83,7	-84,8	-82,2	-81,0	-77,3	
	E_p	1,5	1,7	1,7	2,3	2,1	2,0	1,8	1,9	1,9	1,4	
	E_a	Ag -38,9	Cd -37,5	In -39,2	Sn -40,0	Sb -39,7	Te -38,4	I -36,6				Xe ?
	E_c	-76,5	-75,1	-76,9	-77,3	-76,8	-75,0	-73,0				?
	E_p	1,0	1,1	1,1	0,8	0,6	0,1	0,0				0,0

Для наглядности на рисунке 2.5 графически изобразим расчетные значения из таблицы 2.2 для энергии распада E_p (эВ) от атомного номера элементов периодической системы Д.И. Менделеева для 5-слойной, 11-слойной моделей пластины и 30-атомного кластера.

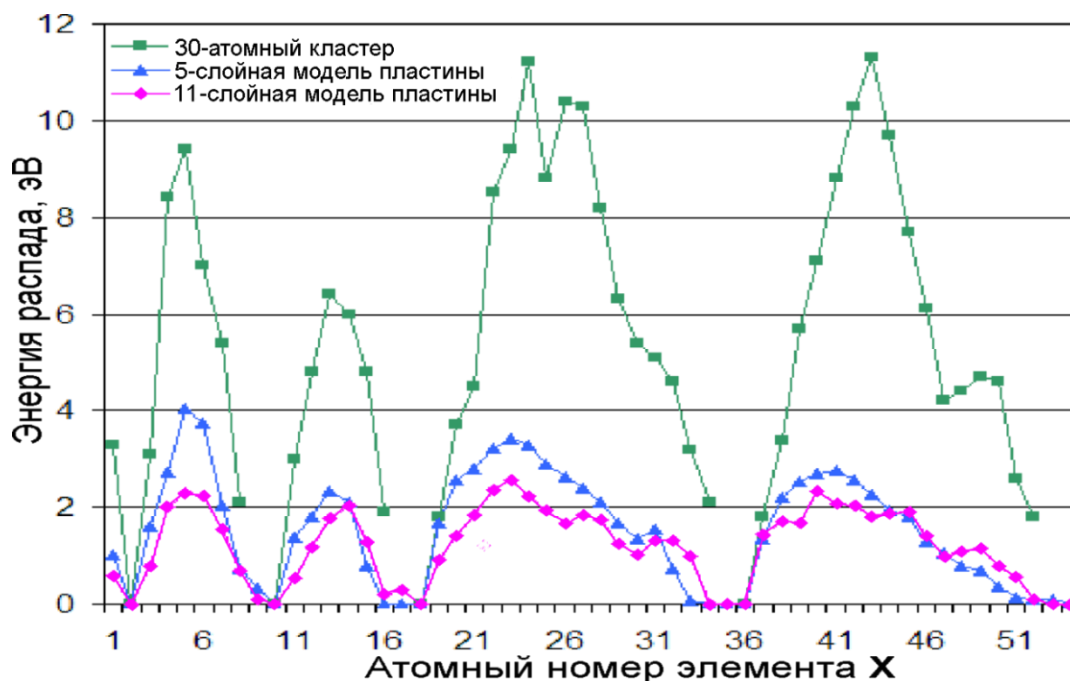


Рисунок 2.5 – Изменение энергии распада – E_p (эВ) в зависимости от атомного номера элементов периодической системы для 5-слойной и 11-слойной модели пластины

Результаты таблицы 2.2 фактически свидетельствуют, как и в случае кластерной модели, о том, что изменение энергии химической связи различных элементов с железом носит периодическую зависимость. При этом атомы, у которых энергия связи с железом больше, чем у самого железа Fe-Fe, могут служить легирующими добавками, повышая износостойкость стали.

В рамках таких результатов попытаемся найти ответ, который мы ставили в конце обзора раздела 1.1 главы 1: «Можно ли и каким способом процесс трения из разрушительного сделать созидательным?».

2.2 Разработка методики и проведение лабораторных и стендовых исследований по диффузионно-сегрегационному насыщению металлических образцов, работающих в режиме трения

Элементы, для которых энергия разрыва превышает энергию разрыва кластера из чистого железа, способны, находясь на границе между зернами, усиливать связь между ними. К таким элементам относятся бор, углерод, хром, марганец, молибден, ванадий, титан. Следует отметить, что при выборе упрочняющих элементов необходимо учитывать их концентрацию. Так, например, углерод легко растворим в объеме зерен, и его концентрация на границах зерен не может быть достаточной для того, чтобы увеличить энергию связи с железом. Введение сотых долей процента бора в расчете от объема стального образца обеспечивает достаточную его концентрацию на границах зерен и способствует улучшению физико-механических и трибологических характеристик стали.

Взятый в больших количествах бор будет проникать в зерна стали, образуя бориды и карбиды, которые ухудшают физико-механические свойства стали и увеличивают ее хрупкость.

Поэтому задача при введении упрочняющих элементов в поверхность стали – определить оптимальную их величину, способствующую максимальной концентрации на границах зерен и скреплению их между собой.

Для проверки квантово-химических расчетов по улучшению физико-механических и трибологических характеристик нами была разработана методика и проведены лабораторные и стендовые исследования по диффузионно-сегрегационному насыщению металлических образцов в металлополимерной трибосистеме.

Для этого были выбраны элементы для насыщения исходя из анализа проведенных нами результатов квантово-химических расчетов энергии связи с железом: бор, молибден, вольфрам. В связи с тем, что вольфрам W не входит в проведенные расчеты для пяти периодов периодической таблицы Менделеева, то нами проведены аналогичные расчеты и для шестого периода. В таблице 2.3 представ-

лены энергии распада E_p (в эВ) для комплексов с поверхностями, соответствующими индексу Миллера (100 и 110) [153].

Таблица 2.3 – Значение энергии распада E_p (эВ) 11-слойной дупериодической пластины для элементов 6-го периода таблицы Менделеева сегрегационных комплексов с индексами Миллера (110) и (100)

№ периода	Индекс Миллера	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
		6	110	Cs ?	Ba 0,9	La 1,1	Hf 2,6	Ta 2,7	W 2,4	Re 2,1	Os 1,7	Ir 1,5
		Au 0,8	Hg 0,5	Tl 0,5	Pb 0,4	Bi 0,4	Po 0,1	At 0,2				Rn 0
6	100	Cs ?	Ba 0,8	La 1,3	Hf 2,4	Ta 2,4	W 2,8	Re 2,4	Os 1,9	Ir 1,6	Pt 1,4	
		Au 0,4	Hg 0,6	Tl 1,6	Pb 0,6	Bi 0,2	Po 0,1	At 0				Rn 0

В рассматриваемой дупериодической модели пластины расчет проводился для случая, когда между верхним и нижним слоями железа размещался слой из примесных элементов 6-го периода (см. рисунок 2.4, *a*). Энергию распада вычисляли по формуле (2.2)

$$E_p = |E_c - E_a - E_{жс}|. \quad (2.2)$$

Из таблицы видна такая же закономерность зависимости E_p от химического номера примесных элементов, как и для пяти периодов: вначале E_p растет, а затем снижается (см. рисунок 2.5). При этом комплексы из атомов гафния, тантала и вольфрама имеют значение энергии распада E_p большее, чем для комплекса из чистого железа, что означает принципиальную возможность использовать эти элементы, наряду с бором и молибденом, для упрочнения связи между зернами железа.

Выбрав упрочняющие элементы, необходимо было разработать методы доставки их в поверхностные слои металлического контртела. При этом ставилась задача избежать недостатков, присущих другим методам, например, ХТО-методу

(химико-термической обработки), способствующему повышению как твердости, так и хрупкости.

Квантово-химические расчеты показали, что достаточно эффективно упрочняющим связью между зернами металла элементом является бор. Бор достаточно легко диффундирует в сталь, сегрегирует на поверхности зерен. Одним из первых методов насыщения стальной поверхности бором нами был выбран метод печного борирования. Для этого на металлический образец из стали 65Г помещались борсодержащие соединения из тетрабората натрия и карбида бора, которые размещались в печи при температуре 750°C . Аттестация поверхностных слоев стали, подверженных борированию, проводилась методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и волнодисперсионного анализа (ВДА). Однако зафиксировать наличие бора этими методами оказалось невозможным из-за того, что на спектр интенсивности бора накладывается спектр углерода, который присутствует в стали, а также вследствие того, что содержание бора в поверхностном слое стали – тысячные доли процента – чрезвычайно мало, чтобы зафиксировать бор. Нами были опробованы и другие методы – газопламенные и газоплазменные, но из-за диффузии бора на малую величину (несколько нанометров) также не удалось зафиксировать проникновение бора. Испробовав и другие методы, в частности применение борной кислоты H_3BO_3 и соединений титана и железа с бором (Fe_2B и смесь $\text{Fe}+\text{Ti}$), мы приняли решение использовать более мощное тепловое и механическое воздействие с помощью трения. Для этого была сконструирована и изготовлена машина торцевого трения (рисунок 2.6). Нижний неподвижный стальной диск 1 марки 30Х13 размещался в термокамере 2, подключенной кабелем 3 к источнику питания. На вал электродвигателя 6 с помощью стакана 5 крепился подвижный стальной образец 4 [154, 155].

На стальные диски засыпались по отдельности: на первый – порошок аморфного бора, на второй – ферротитан, и на третий – дисульфид молибдена. Контртело 4 вращается со скоростью $V = 1,5$ м/с по диску 1, нагретому до 550°C под нагрузкой 0,5 кН в течение двух часов.



Рисунок 2.6 – Машина трения для использования диффузионного насыщения

По окончании эксперимента модифицированные поверхности трения подвергались очистке путем травления и измерялась микротвердость методом Виккерса. Результаты сравнительных испытаний твердости для всех модифицированных образцов представлены в таблице 2.4. Из анализа результатов видно, что твердость образцов, прошедших модификацию атомами молибдена, вольфрама, бора, выше, чем у образца без модификации (исходного), а по сравнению с ним увеличение твердости наибольшее у образцов с молибденом (на 10 %).

Для проведения трибологических исследований на износостойкость все образцы проходили испытание на возвратно-поступательное трение на трибометре Tribometer TRB с использованием программы. Для создания высокого удельного давления в качестве контртела использовали твердый шарик из стали ШХ15 диаметром 6 мм. Режимы испытаний: удельное давление $P = 1,4$ ГПа, скорость $V = 0,1$ м/с, а износ определялся методом профилометрии путем измерения глубины и диаметра пятна износа. Результаты трибологических испытаний представлены в таблице 2.4, где видно увеличение износостойкости у модифицированных образцов по сравнению с исходными, а для образцов с молибденом износостойкость увеличилась на 20 %.

Таблица 2.4 – Результаты сравнительных испытаний твердости и износостойкости лабораторных образцов с введенными атомами бора, титана, молибдена, полученных в процессе трения в условиях поддержания высоких температур в химически активной среде

Наименование образца	Твердость по Виккерсу, НВ	Число оборотов	Скорость изнашивания диска, $\cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н/м	Скорость изнашивания шара, $\cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н/м	Интенсивность изнашивания диска, $\cdot 10^{-4}$, мкм ³ /м	Интенсивность изнашивания шара, $\cdot 10^{-4}$, мкм ³ /м
Образец исходный	467,8	100	163,9	4,932	16,14	0,04907
		500	1728,0	4,736	172,33	4,72462
		1000	1914,0	9,498	190,85	9,48896
Образец, модифицированный бором (аморфный бор)	475,7	100	267,3	1,637	26,73	0,16369
		500	1710,8	46,101	171,08	4,61004
		1000	1907,8	93,055	190,78	9,30547
Образец, модифицированный титаном (ферротитан)	491,6	100	155,9	0,491	15,59	0,04908
		500	1723,3	46,671	172,33	4,66707
		1000	1897,4	101,041	189,74	10,10415
Образец, модифицированный молибденом (MoS ₂)	509,9	100	5,3	5,178	0,53	0,05178
		500	911,3	0,506	90,83	5,05077
		1000	1554,7	1,010	155,47	10,1041

Для исследования глубины стального диска, на которую проникают выбранные нами атомы молибдена, осуществлялось травление с помощью инертного газа Ar⁺ ионной пушкой мощностью 5 Вт, при ускоряющем напряжении $U = 5,0$ КЕв, токе $I = 10$ мА, давлении в камере профилирования $P = 7 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В результате установлено, что атомы молибдена проникают внутрь образца на глубину 0,5 мкм.

Для получения более полной картины качественного и количественного поведения образцов, модифицированных упрочняющими поверхностью элементами, нами были проведены испытания на инерционном стенде «колесо – тормозная колодка» при двухстороннем торможении. С этой целью были подготовлены тормозные колодки подвижного состава, в рецептуру которых добавляли отдельно

следующие модификаторы: 1) тетраборат натрия + MoO_3 ; 2) тетраборат натрия + тетрафторборат калия; 3) тетраборат натрия + WO_3 [156].

Наполнение этих элементов в рецептуру колодки выполнялось в следующем составе: 5 % тетрабората натрия плюс 5% модификаторов из оксидов вольфрама (3) и молибдена (1), а также тетрафторбората калия KBF_4 (2). Порошки упрочняющих элементов измельчались с помощью бисерных мельниц до размеров 50 нм и засыпались в пресс-форму со стандартным содержанием рецептуры колодки ТИИР-300, содержащей каучук в качестве связующего, серу в качестве вулканизирующей добавки, асбест – как армирующую составляющую, ускоритель вулканизации – 2-меркаптобензтиазол (каптакс), тиурам Д, углерод марки П-803, барит марок КБ-4, КБ-5, КБ-6. После заполнения пресс-форма закрывалась и под давлением $12,0 \pm 2,0$ МПа выдерживалась в течение 3 минут, и после мехобработки колодка подвергалась испытаниям.

Стендовые испытания проводились двумя колодками с двух сторон в течение 10 часов в легком режиме при нагрузке $P = 1,0$ МПа и скорости вращения колеса $V = 1$ м/с и в тяжелом режиме $V = 5$ м/с. Для проведения физико-механических и трибологических испытаний из поверхности катания колеса были вырезаны образцы размером 10×10 мм и толщиной 3 мм.

В результате проведенных исследований прошедших испытания металлических образцов с поверхности катания цельнокатанного колеса (ГОСТ 10791-2011), проработавшего с модифицированными колодками, показали следующие результаты: средние значения твердости образцов, проработавших с колодкой, в которой содержится бор, в легком и тяжелом режиме, увеличилась на 23 % по сравнению с образцами, работающими с тормозными колодками без упрочняющих элементов; с молибденом твердость увеличилась на 12 % и с вольфрамом на 9 %.

Трибологические испытания этих образцов на трибометре Tribometer TRB показали следующие результаты: интенсивность изнашивания у образцов, проработавших с колодкой, в которой содержится бор, уменьшилась на 19 % по сравнению с образцами, работающими с колодками без упрочняющих элементов; с молибденом – на 11 % и с вольфрамом – на 7 %.

Таблица 2.5 – Состав элементов в поверхности катания колеса до и после трибологических испытаний тормозных колодок с различной рецептурой модификации: модификатор 1: тетраборат натрия + MoO₃; модификатор 2: тетраборат натрия + тетрафторборат калия; модификатор 3: тетраборат натрия + WO₃

Элементы	Элементный состав поверхности катания колеса,									
	Неочищенная поверхность	Очищенная поверхность	проработавшего с колодкой:							
			без модификатора		в составе которой модификатор 1		в составе которой модификатор 2		в составе которой модификатор 3	
			Легкий режим	Тяжелый режим	Легкий режим	Тяжелый режим	Легкий режим	Тяжелый режим	Легкий режим	Тяжелый режим
Na	–	–	1,9	2,2	3,0	3,4	0,4	4,0	–	5,8
Ba	–	–	13,6	24,0	16,5	17,8	14,3	28,9	17,6	29,4
Fe	15,4	45,3	11,4	15,4	15,3	14,6	15,4	4,5	19,3	9,8
F	–	–	–	–	–	–	0,8	1,6	–	–
O	37,6	45,4	43,5	37,2	45,4	43,3	35,5	38,7	42,2	33,4
Ca	–	–	0,7	0,8	–	0,3	0,8	1,0	2,2	2,7
C	47,0	9,3	25,5	14,9	13,4	13,8	28,3	14,9	13,8	12,8
Mo	–	–	–	–	2,1	2,2	–	–	–	–
B	–	–	–	0,6	–	–	0,3	1,2	–	–
S	–	–	1,9	1,6	1,7	1,4	1,6	1,2	1,9	1,7
P	–	–	–	–	–	–	–	0,2	–	–
Si	–	–	0,5	1,4	1,3	1,7	0,7	1,6	0,8	0,7
Al	–	–	0,7	0,8	1,3	1,5	1,1	3,0	1,6	2,0
W	–	–	–	–	–	–	–	–	0,6	1,7

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на системе анализа поверхности SPECS с использованием рентгеновского Mg-K_α-излучения при вакууме не выше 9·10⁻⁹ мбар выполнен качественный и количественный элементный состав поверхностей металлического образца с поверхности катания колеса и проработавших с различными модифицированными тормозными колодками. Так, в таблице 2.5 представлен состав поверхности катания колеса подвижного состава до и после трибологических испытаний тормозных колодок с различной рецептурой модификации, а на рисунках 2.7–2.15 спектры с поверхности катания колеса [157].

На рисунке 2.7 представлен спектр с поверхности катания колеса, не работающего с тормозной колодкой.

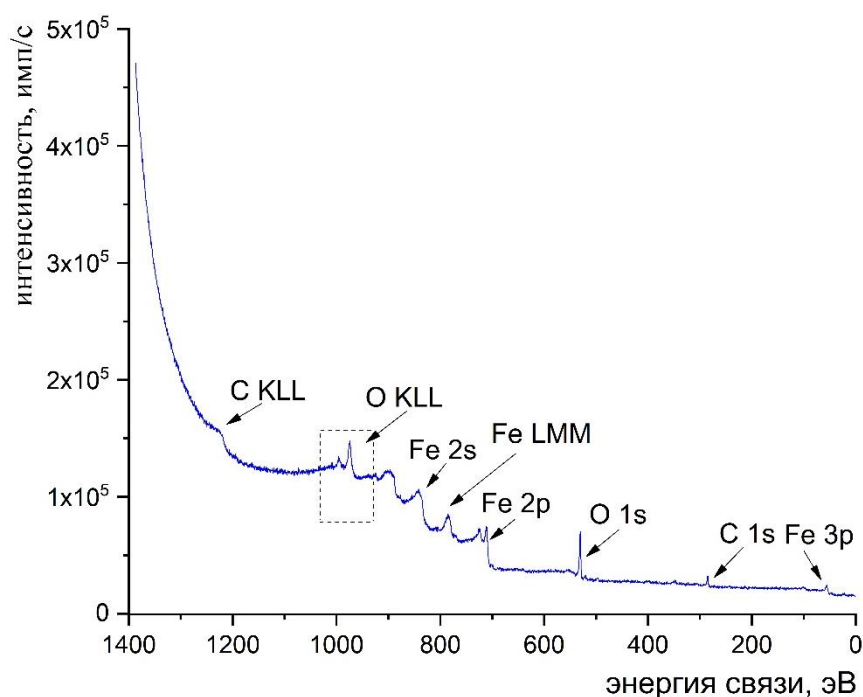


Рисунок 2.7 – Спектр с поверхности колесной стали (ГОСТ 10791-2011) после 10 мин травления ионами аргона

На спектре видим линии неокисленного железа $Fe2p$ с уровнем энергии $E = 710$ эВ, кислорода $O1s$ (530 эВ) и углерода $C1s$ (285 эВ).

При трении обычной колодкой (без модифицирования) в легком режиме $P = 1,0$ МПа и $V = 1$ м/с на спектре (рисунок 2.8) видим линии неокисленного железа $Fe2p$ с уровнем энергии (710 эВ), а также появилась линия бария $Ba3d$ (781 эВ), кремний не выделен из-за малого содержания – 0,5 % (см. таблицу 2.5).

При усилении режима трения ($P = 1,0$ МПа и $V = 5$ м/с) концентрация атомов бария увеличилась в 1,8 раза, возросло содержание кремния $Si2p$ до 1,4 % (90 эВ), а также увеличилось содержание фтора $F1s$ (686 эВ), и по сравнению с легким режимом $F1s$ больше в 3,7 раза (рисунок 2.9).

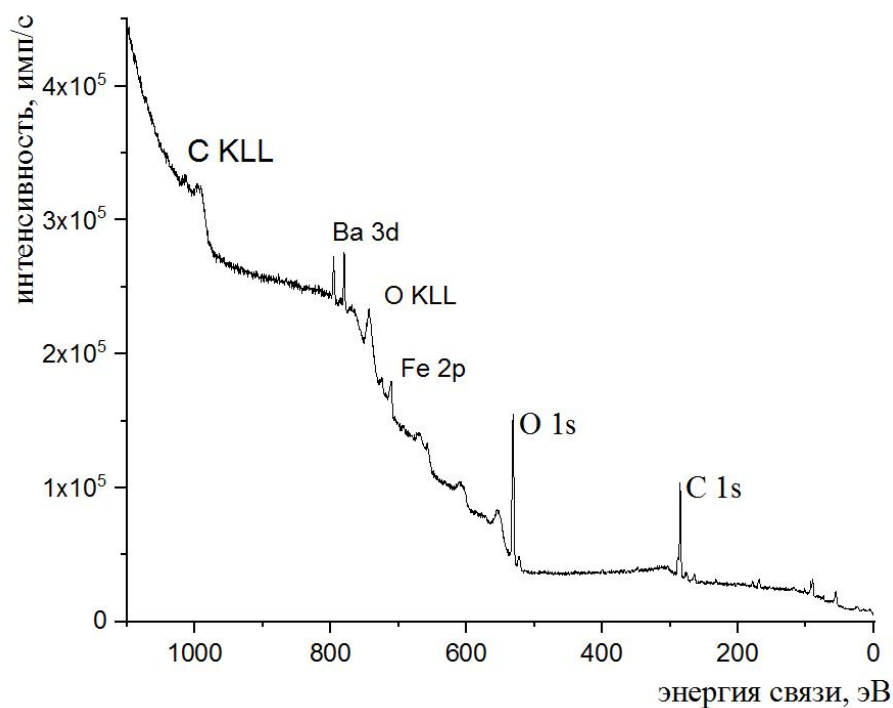


Рисунок 2.8 – Спектр поверхности трения после испытаний колодки без модифицирования в легком режиме ($P = 1,0$ МПа и $V = 1$ м/с)

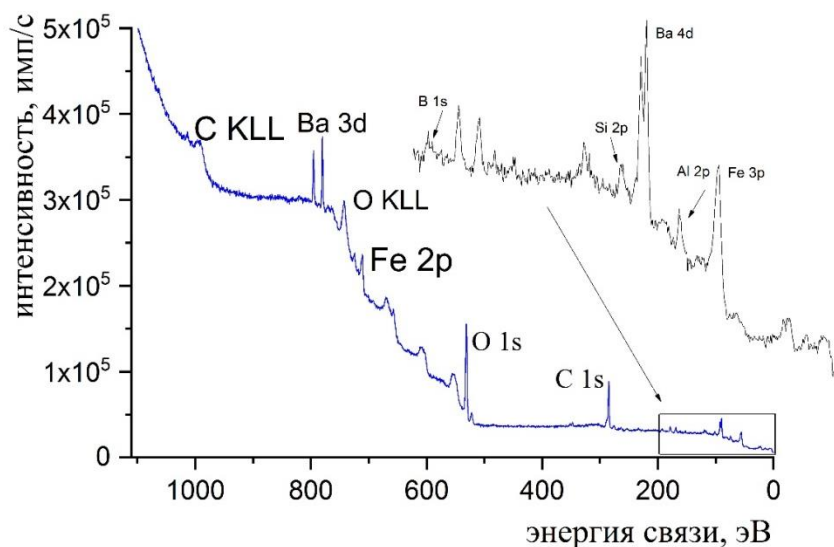


Рисунок 2.9 – Спектр поверхности трения после испытаний колодки без модифицирования в тяжёлом режиме ($P = 1,0$ МПа и $V = 5$ м/с)

По данным РФЭС, показано, что добавление модификаторов в тормозные композиционные колодки проявляется в изменении состава в спектрах за счет элементов, входящих в модификаторы. Так, на спектре (рисунок 2.10) поверхности металлического образца после испытания колодки с модификатором (1) (тет-

работат натрия + MoO_3) в легком режиме ($P = 1,0$ МПа и $V = 1,0$ м/с) и тяжелом режиме ($P = 1,0$ МПа и $V = 5,0$ м/с) (рисунок 2.11) видим линии молибдена $\text{Mo}3d$ (228 эВ).

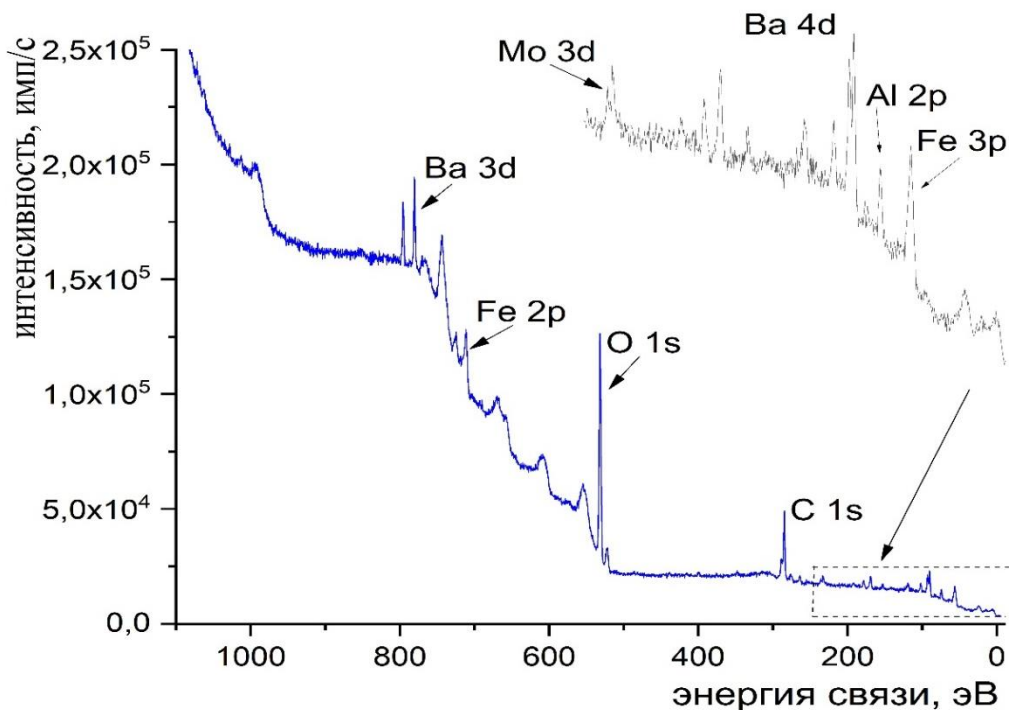


Рисунок 2.10 – Спектр поверхности металлического образца после испытаний колодки с модификатором (1) (тетраборат натрия + MoO_3) в легком режиме ($P = 1,0$ МПа и $V = 1$ м/с)

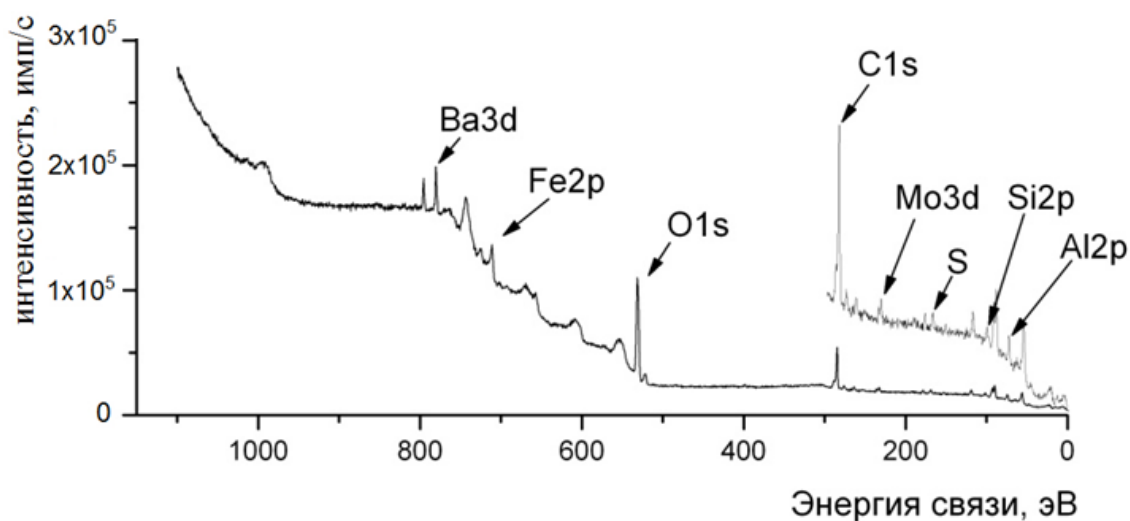


Рисунок 2.11 – Спектр поверхности трения после испытаний колодки с модификатором (1) в тяжелом режиме ($P = 1,0$ МПа и $V = 5$ м/с)

Так, на рисунке 2.12 представлен спектр металлической поверхности трения после испытаний колодки с модификатором (2) (тетраборат натрия + тетрафторборат калия) в режиме $P = 3,0$ МПа, $V = 1,0$ м/с. Наблюдаем спектры бора $B1s$ (188 эВ), алюминия $Al2p$ (73 эВ) и кремния $Si2p$ (90 эВ). В данном режиме испытаний была нагрузка увеличена в 3 раза $P = 3,0$ МПа, из-за того что при $P = 1,0$ МПа линии анализируемых спектров были чрезвычайно слабы

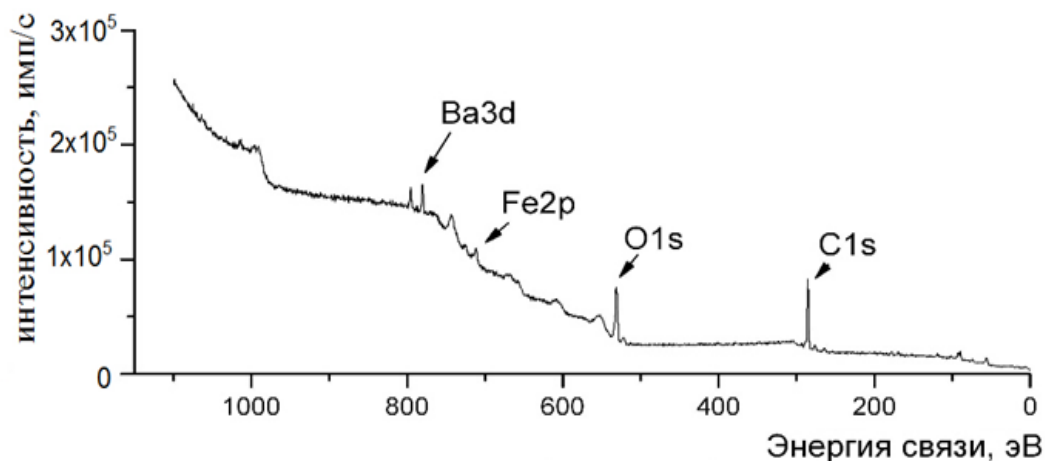


Рисунок 2.12 – Спектр поверхности трения после испытаний колодки с модификатором (2) в легком режиме ($P = 3,0$ МПа и $V = 1$ м/с)

При усилении режимов ($P = 3,0$ МПа, $V = 5,0$ м/с) на рисунке 2.13 наблюдается увеличение натрия $Na1s$ (1060 эВ) в 10 раз по сравнению с легким режимом, увеличение бария $Ba3d$ (782 эВ) – в 2 раза, увеличение бора $B1s$ (188 эВ) – в 4 раза, увеличение кремния $Si2p$ (90 эВ) – в 2 раза, увеличение алюминия $Al2p$ (73 эВ) – в 3 раза, а содержание фтора $F1s$ (686 эВ) – уменьшается в 2 раза.

На рисунке 2.14 представлен спектр металлической поверхности трения после испытания колодки с модификатором (3) (тетраборат натрия + WO_3) в легком режиме.

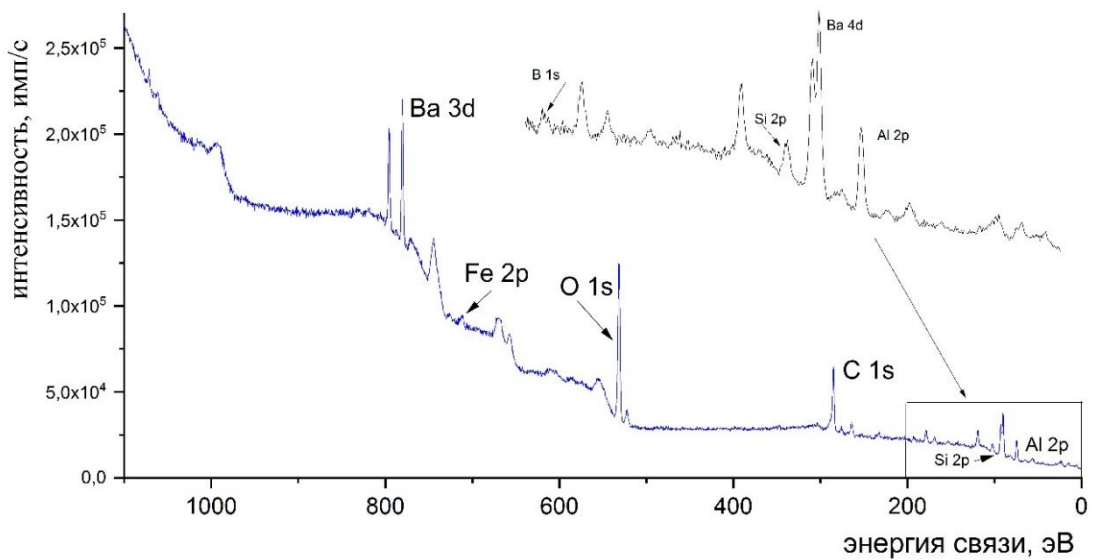


Рисунок 2.13 – Спектр поверхности трения после испытаний колодки с модификатором (2) в тяжелом режиме ($P = 3,0$ МПа и $V = 5$ м/с)

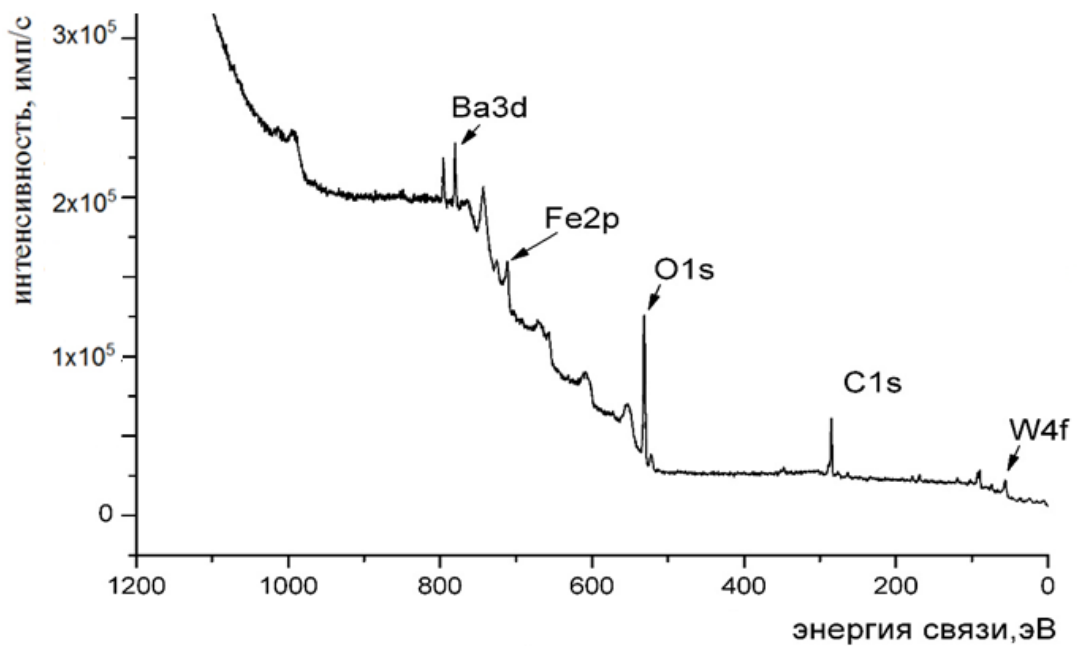


Рисунок 2.14 – Спектр поверхности трения после испытаний колодки с модификатором (3) в легком режиме ($P = 1,0$ МПа и $V = 1$ м/с)

Видим появление вольфрама W4f (36 эВ). При ужесточении режимов трения ($P = 1,0$ МПа, $V = 5,0$ м/с) на рисунке 2.15 наблюдается увеличение вольфрама в 3 раза, но и уменьшение содержания окисленного железа Fe2p (707 эВ) в 2 раза за счет влияния вольфрама на перенесенную металлическую поверхность.

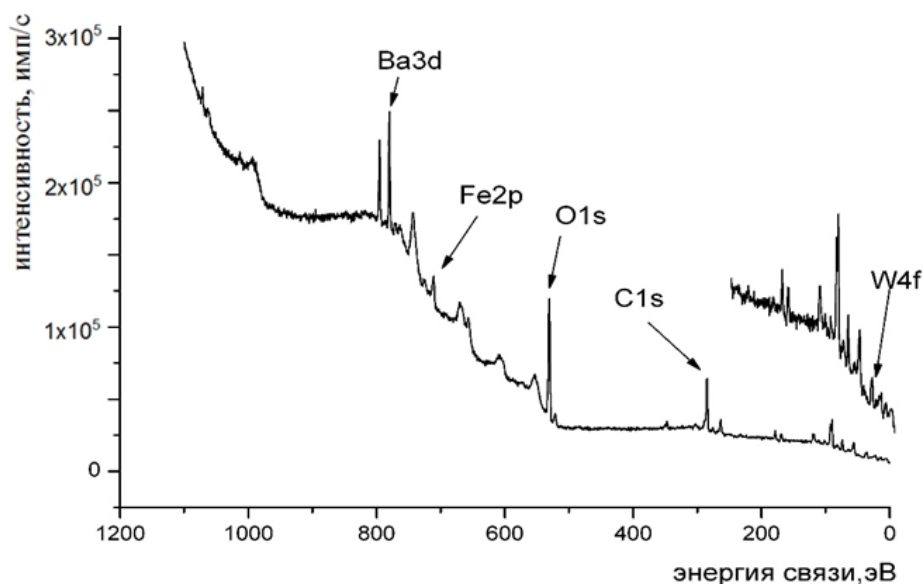


Рисунок 2.15 – Спектр поверхности трения после испытаний колодки с модификатором (3) в тяжелом режиме ($P = 1,0$ МПа и $V = 5$ м/с)

Анализ таблицы 2.5 и рисунков 2.7–2.15 показывает, что элементный состав поверхности катания колеса в значительной мере определяется объемным составом полимерной композиционной тормозной колодки. В частности, барий является одним из основных наполнителей используемой в настоящей работе тормозной колодки. Поэтому содержание бария в составе поверхности катания колеса достигает 30 % ат. Из таблицы также следует, что металлы модифицирующих добавок, такие как вольфрам и молибден, достаточно хорошо переходят в поверхность катания колеса. В то же время калий и бор обнаруживаются не во всех исследованных образцах. Содержание в поверхности катания колеса элементов, принадлежащих тормозной колодке, увеличивается с усилением режима эксплуатации, в том числе тех элементов (В, Мо, W), которые призваны укреплять границы зерен в поверхностном слое железнодорожного колеса. Для иллюстрации этого положения на всех рисунках, относящихся к усиленному режиму трения, приводится увеличенное изображение участка спектров, содержащих вольфрам и молибден.

Выводы по главе 2

На основе квантово-химических расчетов, подтвержденных экспериментально, и применения рентгенофотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии показано, что диффузионные и сегрегационные процессы в твердых телах оказывают влияние на физико-механические и трибологические характеристики металлополимерных узлов трения. Элементы, для которых энергия разрыва превышает энергию разрыва кластера из чистого железа, способны, находясь на границе между зернами, усиливать связь между ними. К таким элементам относятся бор, молибден, ванадий и др. Проведенные стендовые испытания тяжело нагруженной трибосистемы «колесо – тормозная колодка» подвижного состава показали, что модифицирование композиционной колодки этими элементами приводит к тому, что их содержание в поверхности катания колеса увеличивается с усилением режима эксплуатации, что способствует укреплению границы зерен в поверхностном слое железнодорожного колеса и повышению его износостойкости.

Учитывая полученные нами теоретические (квантово-химические расчеты), лабораторные, стендовые результаты, подтвержденные современными экспериментальными методами, и в первую очередь рентгенофотоэлектронной и оже-электронной спектроскопией, можно сделать следующие выводы:

1. Посредством квантово-химических расчетов и применением рентгенофотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии установлено, что у одних элементов из периодической таблицы Менделеева (бор, молибден, ванадий, марганец, титан) энергия связи атомов с железом больше, чем между атомами самого железа, что и способствует повышению физико-механических и трибологических характеристик металлических образцов в металлополимерных трибосистемах. У других атомов (сера, фосфор, литий, кремний, медь, никель) энергия связи атомов с железом меньше, чем между атомами самого железа, что и приводит к снижению износостойкости металлического образца в металлополимерной трибосистеме.

2. При исследовании спектрального анализа поверхности трения металлического образца металлополимерного сопряжения в металле были обнаружены атомы, сегрегированные из композиционного полимерного материала. Этот факт является доказательством повышения физико-механических и трибологических характеристик металлополимерного узла трения, а также дает возможность установить элементный состав упрочняющих элементов и их количественные соотношения.

3. На основе разработанного способа аттестации элементов, способствующих упрочнению контактирующих сопряжений, предложены способы и технология доставки этих элементов в металлическое контртело.

Глава 3. УСТАНОВЛЕНИЕ КРИТЕРИЕВ И ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ DLC-ПОКРЫТИЯ

В обзорном разделе 1.2 настоящей работы на основе выполненного анализа перспективных технологий и материалов для получения пленок триботехнического назначения на стальных подложках был обоснован выбор DLC-покрытий в качестве объекта исследования, а также в качестве технологического способа их получения был рекомендован метод вакуумно-дугового осаждения. На базе анализа современных научных данных был сделан вывод о том, что путем регулирования и подбора технологических параметров вакуумного ионно-плазменного дугового осаждения (одной из разновидностей методов получения PVD-покрытий) спектр атомных модификаций DLC-покрытий может быть спозиционирован в очень широком интервале: от графита с гибридной атомной конфигурацией sp^2 до алмаза с доминирующей конфигурацией sp^3 . В связи с этим одной из основных задач работы был определен поиск конфигурации ионно-плазменного DLC-покрытия из этого интервала, необходимой для обеспечения износостойкости нагруженных трибосопряжений. Решению этой задачи посвящена настоящая глава диссертации.

3.1 Особенности подготовки образцов и формирования алмазоподобных (DLC) покрытий методом вакуумной ионно-плазменной технологии

При подготовке образцов для исследования старались придерживаться принципа универсальности и экономичности. Иными словами, образцы должны были иметь простую конфигурацию, чтобы не затруднять процесс их изготовле-

ния, и допускать возможность испытания и исследования одного и того же образца на различном оборудовании для разных методов анализа. С этой целью была принята универсальная форма параллелепипеда для всех образцов, приведенная на рисунке 3.1. Образцы имели технологическое отверстие для размещения (подвешивания) в вакуумной камере ионно-плазменной установки. С учетом специфики перемещения образцов в процессе нанесения покрытий подвешивание позволяло получить идентичные покрытия на всех поверхностях образца и затем исследовать их по всей площади больших плоскостей. Размеры образцов позволяли, в случае необходимости, резать их на более мелкие и более удобные для исследования части.

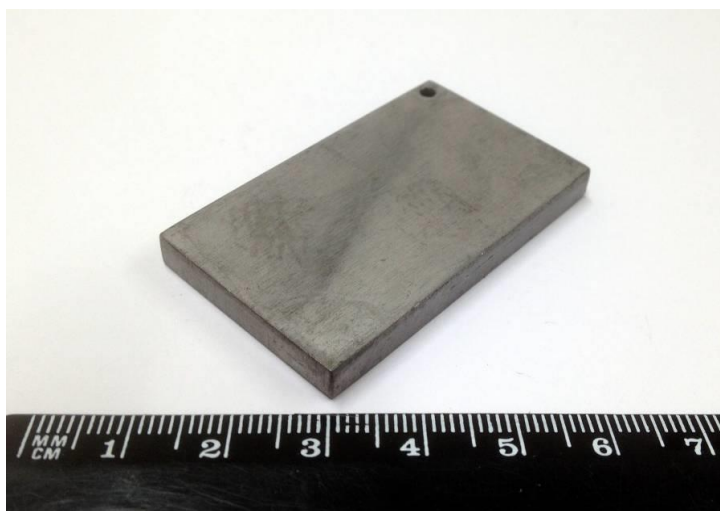


Рисунок 3.1 – Геометрия образцов для нанесения покрытий и проведения исследований

Для изготовления образцов были выбраны два типа подложек:

- 1) сталь 38ХМЮА по ГОСТ 3533-71 с объемной закалкой и высоким отпускком на структуру сорбита твердостью HRC30-32, с последующим газовым азотированием на глубину 0,3...0,55 мм с твердостью азотированного слоя $HRC \geq 82$; микроструктура образцов из стали 38ХМЮА приведена на рисунке 3.2;
- 2) сталь 12Х2Н4А по ГОСТ 3533-71 с бейнитной структурой сердцевины и поверхностным слоем глубиной до 1,5 мм и твердостью HRC58-61, полученным в

процессе газовой цементации с последующей неполной закалкой и низким отпуском; микроструктура образцов из стали 12Х2Н4А приведена на рисунке 3.3.

Сталь 38ХМЮА в исследуемых образцах имеет структуру сорбита (рисунок 3.2, *a*) с высоким комплексом прочности и пластичности, что обеспечивает высокую работоспособность при изгибающих и ударных нагрузках таких изделий, как шлицы или зубья нагруженных зубчатых передач.

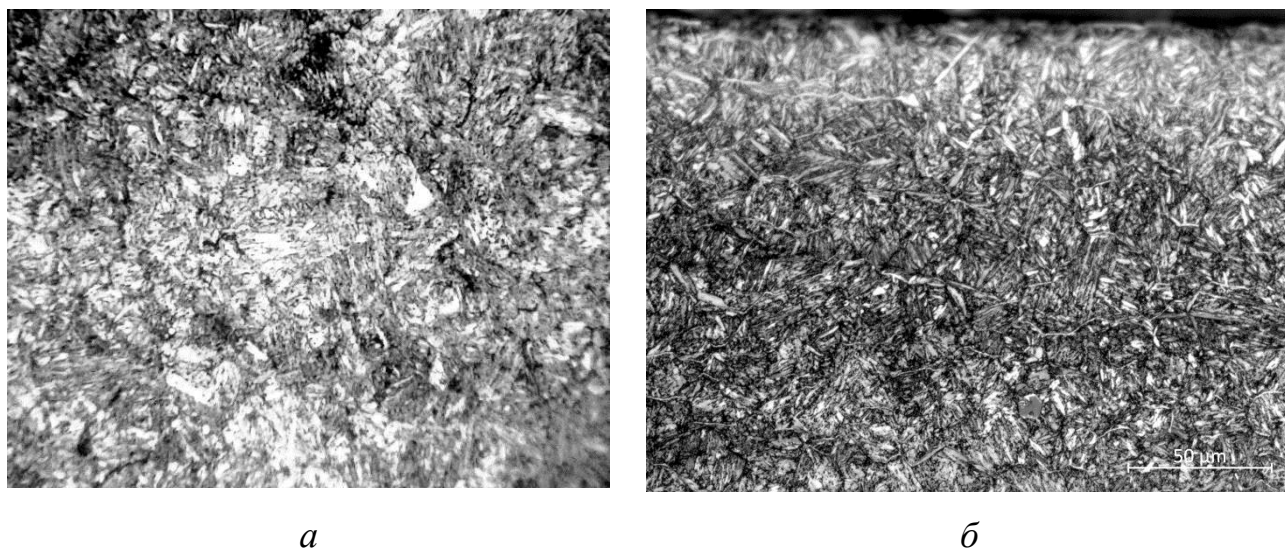


Рисунок 3.2 – Микроструктура образцов из стали 38ХМЮА после термической обработки в сердцевине (*a* $\times 350$) и на поверхности после азотирования (*б*), оптическая металлография

В поверхностном слое образцов из стали 38ХМЮА после азотирования получена однородная структура с равномерно распределенными мелкими нитридами и микротвердостью 11–13 ГПа (рисунок 3.2, *б*). Микротвердость плавно убывает от поверхности в глубину образца и стабилизируется на глубине ~ 300 мкм на уровне 3 ГПа, т. е. глубина азотирования составила около 0,3 мм, что соответствует техническим требованиям к образцам из стали 38ХМЮА, приведенным выше, в п. 1. Нитриды в азотированном слое представляют собой γ' -фазу $(\text{Fe,Al})_3\text{N}$, которая при газовом азотировании варьированием температуры процесса может быть сформирована как в виде сплошного нитридного слоя, так и в виде отдельных мелких нитридов [158]. При нанесении ионно-плазменных по-

крытий последний вариант более предпочтителен, так как в меньшей степени снижает адгезию покрытия и влияет на шероховатость поверхности стали. Далее по глубине образца, ниже слоя с дисперсными нитридами и максимальной твердостью, располагается слой так называемого «внутреннего азотирования» – это диффузионно-насыщенный азотом слой сорбитной структуры основного металла, в котором феррит является твердым раствором углерода и азота в железе $Fe_{\alpha}(C,N)$. Обычно для улучшения адгезии ионно-плазменных покрытий используется нанесение подслоя чистого металла (Ti, Cr, Ni и др.) на ювенильную поверхность подложки. Металлы же, как известно, плохо смачивают нитриды [159], поэтому сплошной нитридный слой $(Fe,Al)_3N$ должен обладать весьма невысокой адгезией к таким покрытиям, и поверхностный слой стали 38ХМЮА с дисперсными нитридами предпочтительнее.

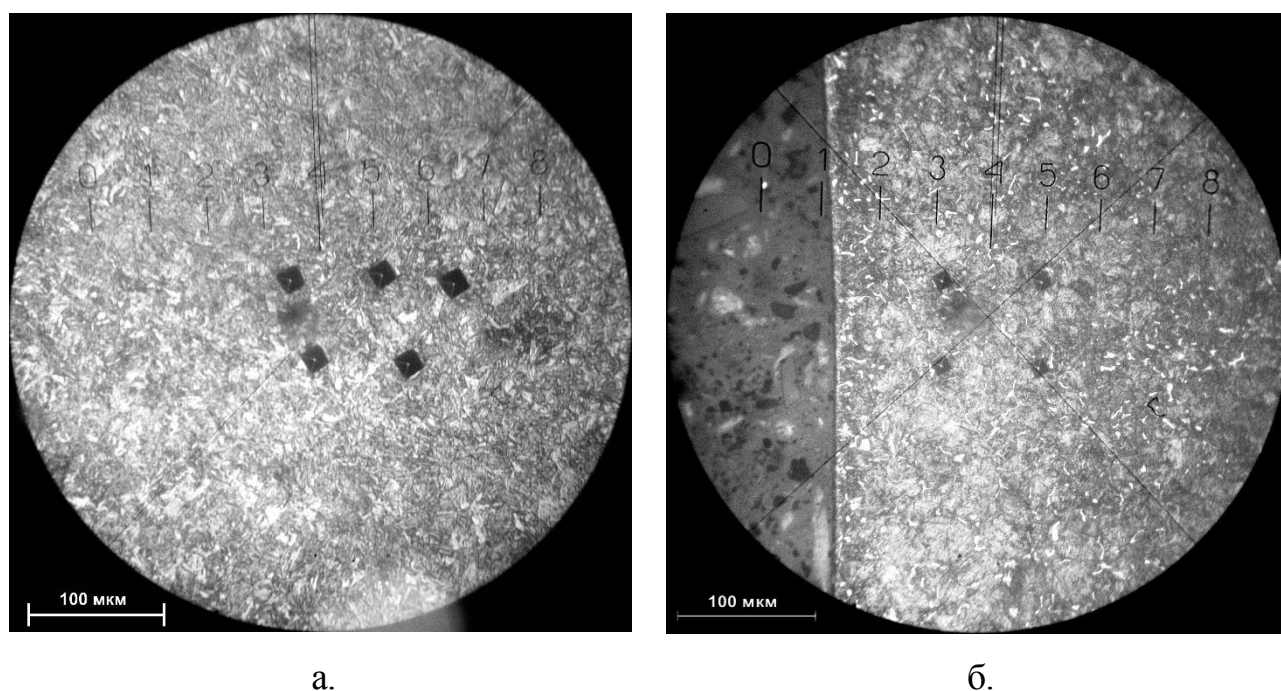


Рисунок 3.3 – Микроструктура и микротвердость образцов из стали 12Х2Н4А в сердцевине (а) и на поверхности после цементации (б),
оптическая металлография

Характерной особенностью образцов из стали 12Х2Н4А является структура низкоуглеродистого легированного бейнита (рисунок 3.3, а), высокий комплекс прочности и пластичности которой обеспечивает ей работоспособность в зубча-

тых и шлицевых передачах, аналогично стали 38ХМЮА. В поверхностном слое образцов из стали 12Х2Н4А после цементации и упрочняющей термической обработки (закалка + низкий отпуск) сформирована структура мелкоигольчатого высокоуглеродистого мартенсита (не выявляется в оптическом микроскопе) с дисперсными карбидами цементита (рисунок 3.3, б). Твердость образцов, измеренная на приборе Роквелла, составила HRC36 в сердцевине и HRC56-59 на поверхности, что в целом соответствует техническим требованиям к образцам из стали 12Х2Н4А, приведенным выше, в п. 2. Измерения микротвердости, выполненные на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 г, составили $330\text{HV}/0,1 = 3300$ МПа в сердцевине и $632\text{HV}/0,1 = 6320$ МПа в цементованном поверхностном слое. Эти данные могут быть оценены визуально по отпечаткам индентора Виккерса на микрофотографиях рисунка 3.3.

При аттестации образцов, используемых в качестве подложек для нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий, микроструктурные исследования, представленные выше, были выполнены с помощью оптических микроскопов МЕТАМ 22 РВ и ZEISS Neophot-21. Измерения микротвердости проведены с использованием микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г в соответствии с методиками ГОСТ 9350-76 (СТ СЭВ 1195-78) и ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007.

В процессе подготовки образцов большое внимание уделяется качеству механической обработки, формирующей рельеф поверхности. Вакуумные ионно-плазменные покрытия (тонкие пленки) весьма точно воспроизводят рельеф поверхности подложки. При высокой шероховатости, когда высота неровностей рельефа сравнима с толщиной пленки, покрытие практически перестает участвовать в процессе трения, поскольку он осуществляется путем избирательного контакта по возвышенностям рельефа. Кроме того, в покрытиях, нанесенных на грубый рельеф подложки, развиваются высокие напряжения и образуются дефекты роста (поры, деформации, трещины). Поэтому при нанесении вакуумных ионно-плазменных покрытий должны быть приняты во внимание эмпирические требования к рельефу поверхности подложки, которые задают уровень шероховатости не ниже 10-го класса по ГОСТ 2789-73: $R_z \leq 0,6$ мкм; $R_a \leq 0,12$ мкм.

Выбор в качестве подложки для нанесения ионно-плазменных покрытий сталей 38ХМЮА и 12Х2Н4А в указанном структурном состоянии обусловлен их использованием в ответственных нагруженных трибосопряжениях. В частности, такое сочетание азотированной и цементованной стальных поверхностей применяется в шлицевых муфтах хвостовой трансмиссии отечественных вертолетов. Разнородные поверхности (азотированная и цементованная) применяются с целью предотвращения заедания и схватывания в контактной зоне трения. Одной из задач настоящей работы как раз и является исследование возможности применения ионно-плазменных DLC-покрытий в тяжелонагруженных трибосопряжениях, поскольку применение таких тонких пленок трибологического назначения не требует изменения геометрической конфигурации изделий в зонах контакта.

Углеродные DLC-покрытия наносили в вакуумной камере установки *PLATIT* π^{80} (рисунок 3.4), используя в качестве рабочего газа смесь ацетилена C_2H_2 и метилсилоксана CH_3-Si-O . Технологическая температура составляла для стадии очистки поверхности образцов $300\text{ }^\circ C$, для процесса нанесения покрытия – $180\text{--}250\text{ }^\circ C$. Вследствие применения такой технологии получаемые DLC-покрытия состояли из двух слоев. На поверхности образца располагался слой, насыщенный кремнием (из метилсилоксана), а наружный слой покрытия практически полностью был углеродным (из ацетилена). Переходная зона между слоями плавная, размытая и не имеет характера межфазной границы. Стадии нанесения покрытия, которая в зависимости от его толщины составляла $30\text{--}180$ мин, предшествовала многоступенчатая стадия очистки поверхности образцов.

После прогрева и дегазации вакуумной камеры проводилось стандартное травление быстрыми ионами аргона под действием отрицательного напряжения смещения $300\text{--}700$ В в течение 5 мин. Далее в установке *PLATIT* π^{80} предусмотрен этап «целевой очистки» (Target clean) за счет формирования дуги, горящей на задней стороне мишени и эффективно удаляющей оксиды и нитриды с её поверхности. Технологические параметры этой стадии: $U_{см} = 700$ В, $I_{дуги} = 75$ А, $\tau = 5$ мин. Заключительным этапом очистки является травление быстрыми ионами металла, проводящееся при максимальном напряжении смещения $U_{см} = 800$ В и высокой степени ионизации ($I_{дуги} = 75$ А) в течение $\tau = 10$ мин. Последняя операция

проводилась ионами Ti и, учитывая достаточно высокое качество очистки предыдущих стадий, по сути дела являлась стадией ионной имплантации. В довершение подготовительных операций для повышения адгезии покрытия часть образцов перед стадией формирования DLC-покрытий подвергалась нанесению подслоя Ti, а часть образцов подвергалась легированию/ионной имплантации Nb и Hf.



Рисунок 3.4 – Общий вид вакуумной установки *PLATIT pi⁸⁰* для нанесения ионно-плазменных DLC-покрытий

3.2 Исследование строения DLC-покрытий методами электронной микроскопии (SEM) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

В настоящее время сканирующая электронная микроскопия (SEM) становится одним из наиболее универсальных, информативных и доступных современных методов металлофизического исследования. Высокое разрешение и реалистичная визуализация изображения делают его понятным инструментом прямого исследования самых разных объектов для широкого ряда специалистов из различных областей науки. Современные приборы SEM (микроскопы) обладают возможностью детектировать несколько видов излучения, индуцированных электронным лучом: рентгеновского, вторичных, отраженных и поглощенных элект-

тронов, катодолюминисценции. Это делает прибор полифункциональным, поскольку позволяет получать независимые массивы информации об объекте и формировать о нем более широкое поле научных данных. У современных микроскопов минимальный набор данных включает изучение рельефа поверхности, получение изображений фазового и ориентационного контрастов, микрорентгено-спектральный и энергодисперсионный анализ элементного состава поверхности. Существенно расширяет возможности SEM относительно новая функция – оснащение микроскопа ионным источником (FIB), с помощью которого могут выполняться сечения (cross-sections) практически любой конфигурации на исследуемых образцах прямо в вакуумной камере микроскопа. Все перечисленные возможности сканирующей электронной микроскопии использованы в диссертационной работе, результаты представлены в настоящем разделе. В проведенных исследованиях были задействованы электронные сканирующие микроскопы ZEISS EVO MA 18 и ZEISS CrossBeam 330. Последний из них относится к типу двулучевых. Он позволяет с помощью источника FIB проводить травление (очистку) поверхности и выполнять кросс-секции заданной конфигурации образцов с высокой точностью позиционирования. Оба микроскопа оснащены встроенными энергодисперсионными рентгеновскими детекторами модели X-Max 50N (Oxford Instruments) для проведения микрохимического анализа по методикам EDAX. Программное обеспечение AZtec, установленное на микроскопах, позволяет выполнять оценку размеров толщины покрытий, их отдельных слоев, структурных составляющих и фиксировать данные измерений на микрофотографиях.

С использованием методик SEM выполнены исследования структуры ионно-плазменных покрытий, топографии их поверхности и элементного состава, результаты которых представлены в настоящем разделе 3.2. Также с помощью этого метода проведены фрактографические исследования поверхностей трения, т. е. дорожек трения, образованных при трибологических испытаниях образцов. Результаты этой части исследований, полученные по методикам SEM, размещены в разделе 3.3. Они составили основу экспериментальных данных, которые позволили определить и анализировать механизмы изнашивания покрытий при трении.

Особенность строения вакуумных ионно-плазменных DLC-покрытий состоит в однородности структуры, которая, в свою очередь, является следствием способа нанесения. Эта особенность отличает монопокрытия на основе углерода от ионно-плазменных покрытий других систем (нитридных, карбидных, оксидных, металлокерамических, композиционных) и приводит к тому, что структура DLC-покрытий методами микроскопии не дифференцируется. Для этой цели требуются более тонкие методы исследования, поэтому в следующей части настоящего раздела работы представлены результаты изучения строения DLC-покрытий с помощью методик РФЭС.

Электронно-микроскопические фотографии строения исследуемых DLC-покрытий приведены на рисунке 3.5. Приведенные на рисунке 3.5 данные структурной морфологии покрытий, а также распределение в них элементного состава, показанное на рисунке 3.6, являются типичными для всех образцов, участвовавших в экспериментах.

Технология нанесения DLC-покрытий предусматривает использование в рабочей камере вакуумной ионно-плазменной установки газовой смеси ацетилена C_2H_2 и метилсилоксана CH_3-Si-O (см. раздел 3.1). В результате применения такой технологии (существуют и другие методы осаждения DLC-покрытий) структура покрытия в поперечном сечении приобретает двухслойный характер (рисунок 3.5, б): внешний слой покрытия – чисто углеродный, а внутренний слой насыщен кремнием (рисунок 3.6). Между слоями не образуется межфазной границы в виде плоскости раздела, а имеется переходная зона, в которой существует градиентное распределение концентрации кремния. Наличие такой зоны характеризуется положительно из-за отсутствия проблемы адгезии, однако, с другой стороны, градиент концентрации свидетельствует о неравновесном состоянии и метастабильности структуры покрытия.

В обзорном разделе 1.3 отмечалось, что дифференциация свойств DLC-покрытий может быть получена изменением объемной доли электронных конфигураций атомов углерода, которое достигается путем варьирования таких технологических параметров вакуумного осаждения, как температура, напряжение

смещения, каталитический эффект присутствия водорода и др. Если при этом удастся обеспечить доминирование объемной доли sp^3 -гибридизации углерода, то покрытие формируется сверхтвердым, по свойствам близким к алмазу [160, 119]. Однако для целей получения покрытия с высокими антифрикционными свойствами, в частности с низким коэффициентом трения, чрезмерное снижение доли sp^2 -гибридизации нежелательно [119, 110]. Поэтому для проведения комплексных металлофизических и трибологических исследований были использованы образцы сталей 38ХМЮА и 12Х2Н4А (см. раздел 3.1) с тремя типами DLC-покрытий:

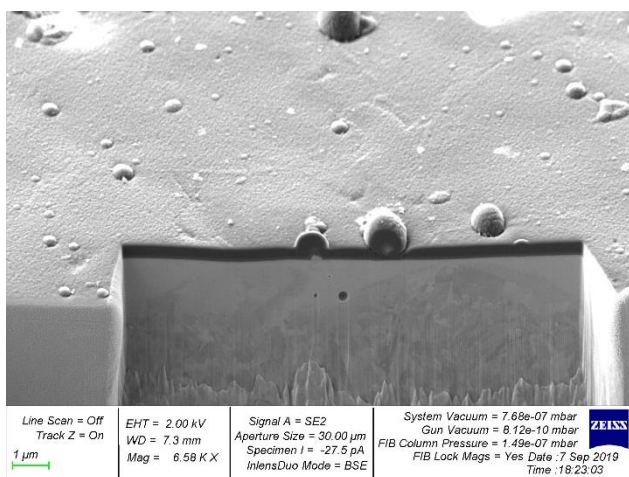
1) простое «холодное» DLC-покрытие, нанесенное на азотированную и цементованную поверхности образцов при относительно низкой температуре (180–250 °С);

2) «холодное» DLC-покрытие, нанесенное на аналогичные поверхности подложки после их вакуумного ионно-плазменного легирования (ионной имплантации) Ti, Nb, Hf;

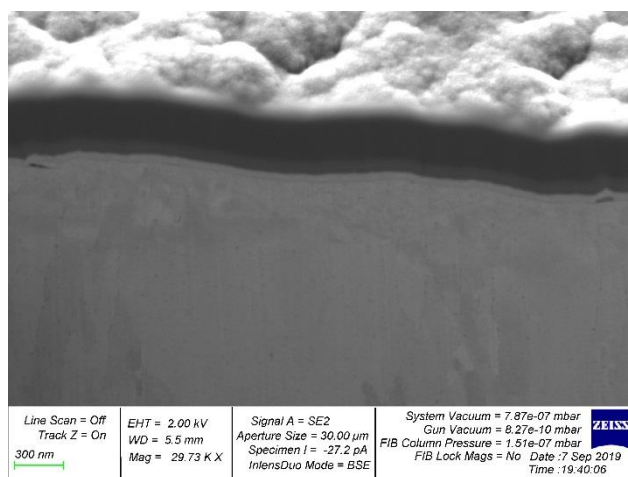
3) комбинированное покрытие, технология получения которого включает легирование подложки Ti, Nb, Hf, нанесение нитридного покрытия системы CrAlSiN в качестве внутреннего износостойкого слоя, осаждение DLC-покрытия в качестве наружного антифрикционного слоя.

Интервал значений толщины всех исследованных покрытий составил 0,8...1,8 мкм.

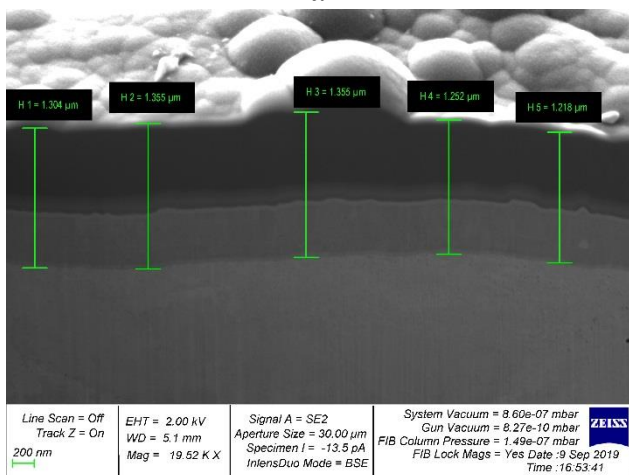
Строение исследуемых типов DLC-покрытий как в поперечном сечении, так и по поверхности приведено на рисунке 3.5. В поперечном сечении все покрытия являются двух- или трехслойными. Два слоя нечетко дифференцируются в простых DLC-покрытиях (тип 1 и 2 – см. выше). Как уже отмечалось, использование газовой смеси в рабочей камере вакуумной установки формирует на подложке сначала слой, насыщенный кремнием, осаждаемый преимущественно из метилсилоксана. На рисунках 3.5, б–г он выглядит более светлым и имеет меньшую толщину. Повышенное содержание Si в этом слое отмечается при микрорентгено-спектральном анализе (см. рисунок 3.6). В наружном слое покрытия кремния содержится менее процента (как и других элементов), что позволяет считать его чисто углеродным (см. рисунок 3.6).



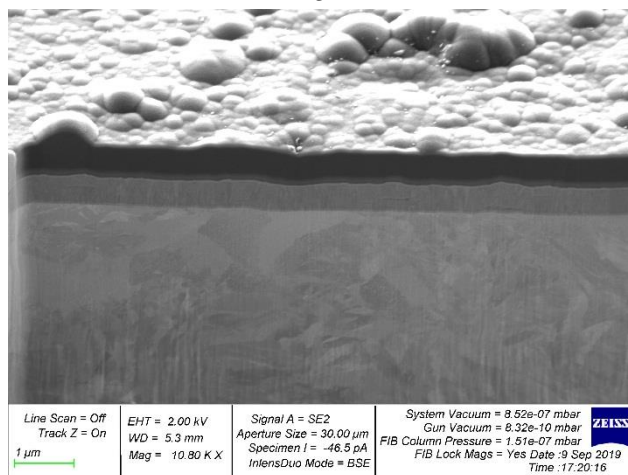
a



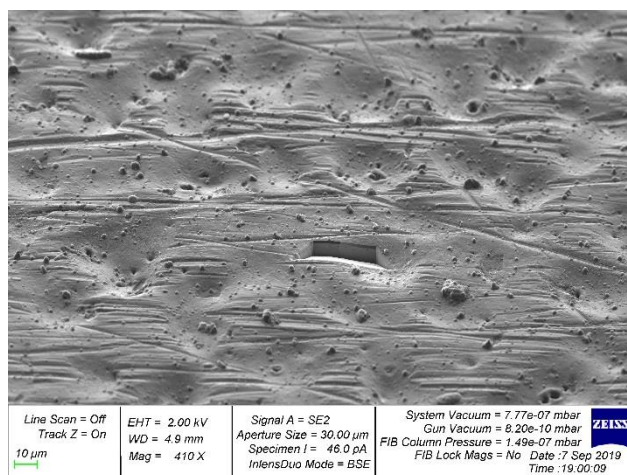
б



в



г



д

Рисунок 3.5 – Строение различных типов DLC-покрытий (SEM, кросс-сечения FIB с наклоном образца на 15–28 град.):

a – общий вид кросс-сечения FIB; *б* – поперечное сечение простого DLC-покрытия; *в*, *г* – структура и размеры комбинированного покрытия в поперечном сечении; *д* – поверхность DLC-покрытия (в центре – кросс-сечения)

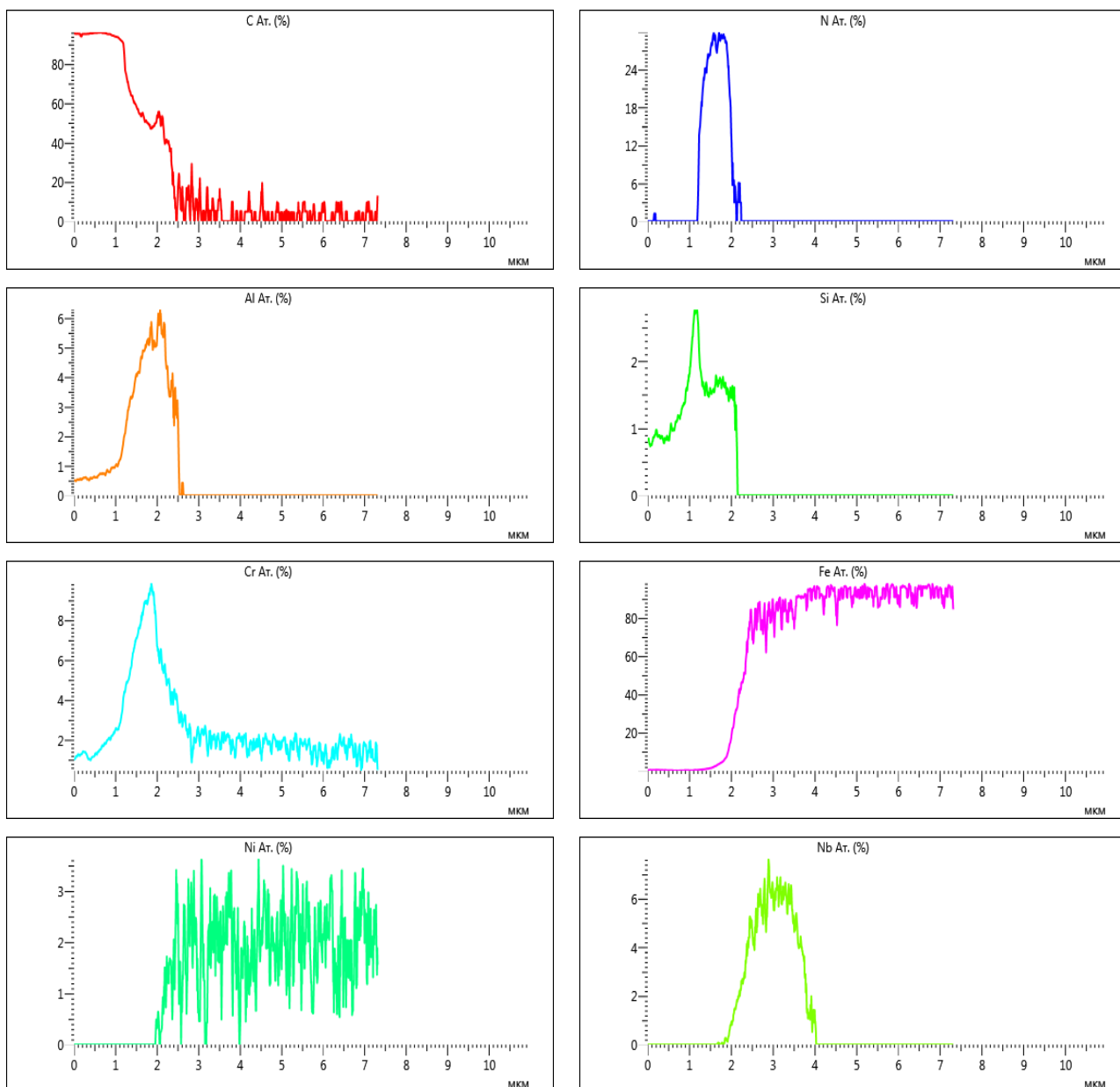
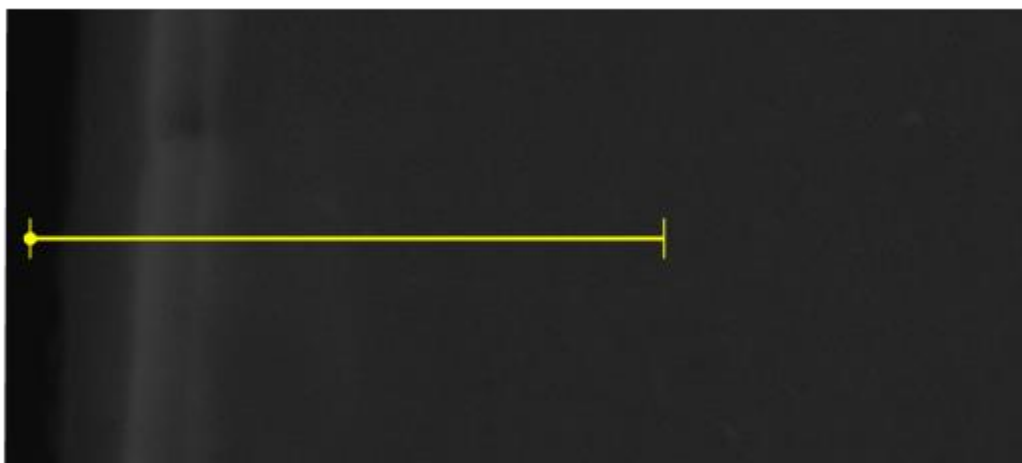


Рисунок 3.6 – Элементный состав комбинированного покрытия в поперечном сечении (на фото – от поверхности в глубину вдоль секущей; на графиках – вдоль горизонтальной оси)

На рисунках 3.5, б–г этот слой выглядит наиболее темным и по толщине превосходит слой, насыщенный кремнием, в 2–3 раза. Комбинированное покрытие является трехслойным. Третьим слоем, лежащим на подложке и отличающимся от DLC характерной гетерогенностью структуры, является нитридное покрытие CrAlSiN (рисунок 3.5, в, г). По толщине слои покрытий DLC и CrAlSiN соизмеримы, с небольшим преимуществом слоя DLC (до 1,5 раза). Износостойкий слой покрытия CrAlSiN отчетливо выявляется и по микрорентгеноспектральному распределению элементов, входящих в это покрытие (Cr, Al, Si, N), на рисунке 3.6. Там же четко обнаруживается эффект ионной имплантации (легирования) подложки ниобием. Содержание Nb в поверхностном слое основного металла глубиной около 1,5 мкм (под покрытием) достигает ~6 ат. %.

К другим особенностям строения DLC-покрытий, показанных на рисунке 3.6, следует отнести наличие рельефа и специфических дефектов на поверхности. Упорядоченный рельеф наблюдался на образцах с комбинированными покрытиями (рисунок 3.5, д). Вакуумные ионно-плазменные покрытия (тонкие пленки), как правило, весьма точно воспроизводят рельеф подложки, поэтому именно от качества её обработки зависит и качество поверхности покрытий. Поскольку и нитридное, и углеродное покрытия напылялись при относительно невысоких температурах (не более 300 °С) из причин образования рельефа следует исключить объемные изменения и наличие термических напряжений в покрытиях и подложке. Наиболее вероятной причиной формирования рельефа поверхности следует считать некачественную подготовку поверхности образцов перед нанесением покрытия. Рельеф поверхности подложки может быть следствием пластической деформации при фазовых превращениях, протекающих при термической или химико-термической обработке образцов (на стадии их изготовления, до нанесения покрытий) и не устраненных при окончательной механической подготовке поверхности. Или он может быть следствием грубой механической обработки на ещё более ранней стадии изготовления образцов, не обеспечившей требования к шероховатости, приведенные в разделе 3.1. Что касается отдельных специфических дефектов на поверхности покрытий, выступающих над ней в виде полусфер или

конусов на рисунке 3.6, то их наличие обусловлено использованием мощных дуговых испарителей вакуумной установки, работа которых имеет особенность в виде образования капельной фазы. Причем при формировании DLC-покрытий склонность к образованию капельной фазы возрастает из-за наличия в камере вакуумной установки реакционной газовой смеси ацетилена и метилсилоксана. Однако, в отличие от макрорельефа мехобработки (см. рисунок 3.5, д), который может существенно влиять на трибологические характеристики покрытия, капельные поверхностные дефекты DLC-покрытий имеют размер не более 1 мкм (см. рисунки 3.5, а, з) и обладают свойством «притираться» при контактной работе покрытия. На механические и трибологические свойства они влияния не оказывают.

Таким образом, с точки зрения изучения микроструктуры, DLC-покрытия представляют собой довольно однородные объекты. По результатам микроскопических исследований их сложно дифференцировать между собой и прогнозировать их различия в свойствах. С другой стороны, известно, что свойства DLC-покрытий существенно зависят от соотношения видов гибридизации sp^3/sp^2 электронных орбиталей атома углерода, о чем уже говорилось выше. Поэтому для получения данных об этом важном параметре были проведены исследования DLC-покрытий методом *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)*.

Следует сказать, что атом углерода в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Его четыре электрона внешней оболочки способны образовывать гибридные химические связи с участием одной, двух или трех атомных p -орбиталей. То есть возможны три варианта гибридизации: sp , sp^2 и sp^3 , каждый из которых связан с определенной полиморфной модификацией углерода, резко отличающейся от остальных по свойствам: карбином (линейный углерод), графитом (слоистый углерод) и алмазом (кубический углерод) соответственно. Создание искусственного углеродного материала, например, такого, как DLC-покрытия с комбинированными видами гибридизации, ведет к формированию комбинированного (промежуточного) уровня физических свойств у такого материала.

Для экспериментального исследования был выбран наиболее простой тип DLC-покрытия (без легирования и комбинирования слоёв, см. выше). Поскольку задача носила локальный характер и состояла только в определении видов гибридизации углерода в покрытии, то наличие других элементов или целого слоя в покрытии могло осложнить анализ и повлиять на чистоту эксперимента. Исследуемое покрытие располагалось на подложке из азотированной стали 38Х2МЮА и имело толщину около 1,3 мкм. Его изучение методом РФЭС было проведено путем послойного ионного профилирования поверхности покрытия на всю его глубину с помощью системы анализа поверхности SPECS (Германия). Источником излучения служила монохроматизированная линия Al-K α . Разрешение анализатора на линии Ag3d_{3/2} составляло 0,35 эВ (при постоянной энергии пропускания). Получение спектров осуществлялось при глубоком вакууме – 8·10⁻¹⁰ мбар.

Методика проведения исследований состояла в следующем:

- послойное профилирование (стравливание) покрытия со скоростью 2,6 Å/с с помощью ионного источника, которым оснащена система SPECS;
- запись и анализ обзорных электронных спектров с поверхности каждого профилированного (испаренного) слоя;
- определение качественного и количественного состава каждой профилированной поверхности.

Наиболее важный момент исследования состоял в определении химической связи (т. е. вида гибридизации), в которой состоит элемент, обнаруженный на поверхности. Метод РФЭС позволяет эффективно это сделать по электронным линиям элементов, выделенных в полученных обзорных спектрах. Для определения соотношения sp^3/sp^2 были использованы C (KLL) оже-спектры. Профилирование (ионное травление) поверхности DLC-покрытия проводилось по всей его толщине до появления в спектре электронных линий железа. Это указывало на то, что процесс травления дошел до подложки. Обзорные спектры снимались с исходной поверхности DLC-покрытия и через 10, 20, 30, 70, 90 и 130 минут профилирования. На рисунке 3.7 приведены подробные конфигурации двух обзорных спектров из полученных семи.

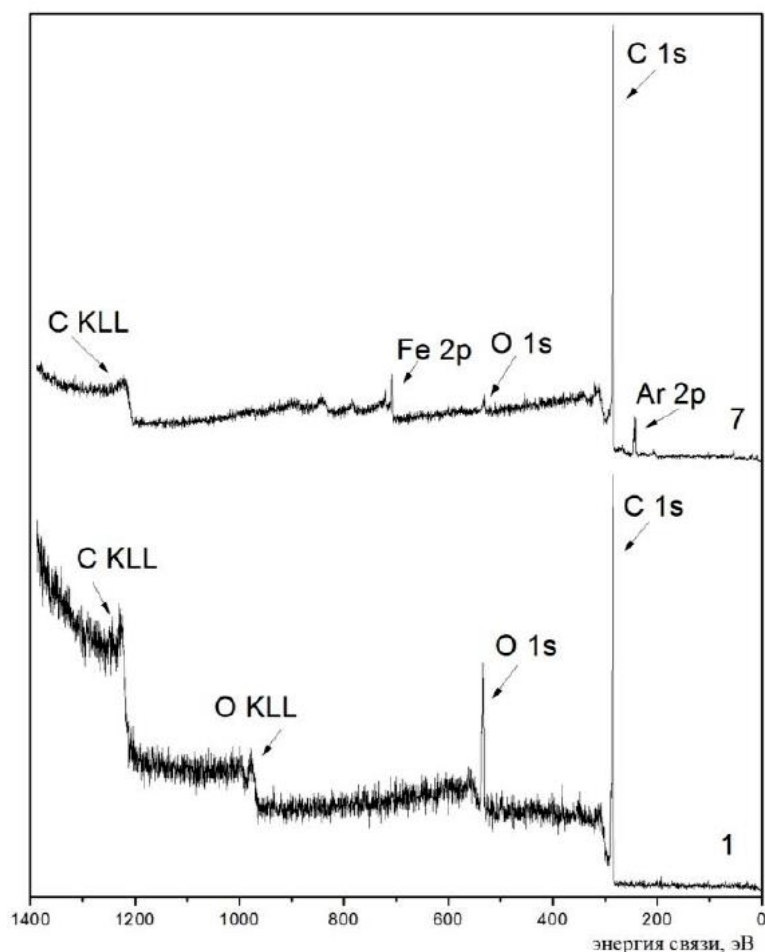


Рисунок 3.7 – Обзорные спектры РФЭС:

1 – исходная поверхность DLC-покрытия;

2 – после 130 минут профилирования ионами Ar

Полученные спектры на рисунке 3.7 отражают особенности технологии ионного профилирования. Так, начальный (1) и конечный (2) спектры показывают, что в процессе испарения DLC-покрытия в нем уменьшается концентрация кислорода и появляются атомы аргона как следствие их имплантации из ионного пучка.

Количественный анализ спектра исходной поверхности покрытия (1) показывает высокое содержание кислорода – 16,8 ат. %, остальное – углерод. Конечный спектр (2) на рисунке 3.7 также содержит информацию о резком падении концентрации углерода и наличии атомов железа (с рефлексом линии 2p). Наличие атомов Fe в обзорных спектрах фиксируется уже после 70 минут ионного профилирования (рисунок 3.8), что свидетельствует о начале влияния материала стальной

подложки на полученные спектры и спектральные характеристики при заключительных стадиях профилирования покрытия. Анализ спектра внутренней линии $2p$ железа показал (см. рисунок 3.8), что расположенные на финишной поверхности профилирования атомы Fe находятся в химически связанном состоянии. Наиболее интенсивный рефлекс при значении энергии связи $707,7$ эВ соответствует по типу связи карбонитридам переменного состава $Fe_x(N, C)$, где $x = 2, 3, 3$. Таким образом, внутренние спектры железа на рисунке 3.8 отвечают поверхностному азотированному слою подложки стали 38Х2МЮА, на которой располагалось исследуемое DLC-покрытие.

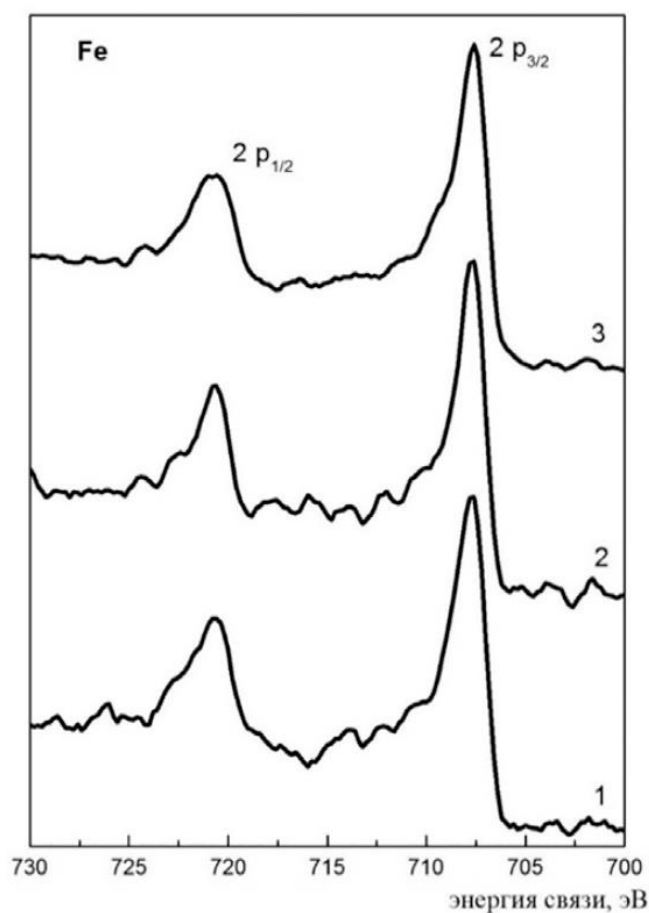


Рисунок 3.8 – Внутренняя спектральная линия $2p$ железа, полученная после различного времени ионного профилирования, мин:
 $1 - 70; 2 - 90; 3 - 130$

В соответствии со стандартами метода РФЭС теоретическое положение линии $1s$ углерода принимается равным энергии связи 285 эВ. Однако в реальности

для тонких алмазоподобных пленок, в зависимости от технологии нанесения и состояния поверхности, положение электронного рефлекса $C1s$ может ощутимо колебаться около значения 285 эВ, что сказывается на точности определения соотношения sp^3/sp^2 по линии $C1s$ [161]. В этом случае для определения sp^3/sp^2 рекомендуется использовать дифференциальные оже-спектры С (KLL). Эти спектры у алмаза с sp^3 -гибридизацией и у графита с sp^2 -гибридизацией существенно отличаются как при возбуждении пучком электронов [162, 163], так и при возбуждении рентгеновским излучением [163, 164]. Различия прежде всего заметны в тонкой структуре спектров, а также в расстояниях между экстремумами. В практике исследования алмазоподобных покрытий и пленок определение доли sp^3/sp^2 часто проводят именно по оже-спектрам С (KLL), полученным при рентгеновском возбуждении [164–177]. Для преодоления проблемы получения алмазных калибровочных оже-спектров С (KLL), связанной с высокой стоимостью и сложностью обработки эталонов, апробировано использование полиэтилена, который имеет оже-спектры С (KLL), идентичные алмазным [168, 169]. Эти методические рекомендации позволили получить необходимые калибровочные спектры для рефлекса $C1s$ и оже-спектров С (KLL) алмаза и пиролитического графита [170, 171], которые были использованы для определения отношения sp^3/sp^2 при исследовании DLC-покрытий на подложках из сталей 38Х2МЮА и 12Х2Н4А.

Оже-электронные спектры С (KLL) с поверхности исследуемого DLC-покрытия при различном времени профилирования представлены на рисунке 3.9. По этим данным были рассчитаны доли углеродных состояний sp^3 и sp^2 на различной глубине исследуемого алмазоподобного покрытия, которые приведены в таблице 3.1. Не вдаваясь глубоко в методические тонкости расчетов, отметим только, что они проводятся с использованием параметра δ (эВ), который представляет собой расстояние между положительным и отрицательным экстремумами дифференциальных спектров С (KLL). Эти расстояния на каждом спектре рисунка 3.9 отмечены вертикальными пунктирами, а слева от каждого спектра приведено его значение параметра δ . В общем случае значение параметра δ у графита выше. Имея в качестве эталона калибровочные дифференциальные спектры С

(KLL) графита с 100 % sp^2 и алмаза (полиэтилена) 100 % sp^3 и зная значение параметра δ , определяют долю конфигурации sp^3 в DLC-покрытии.

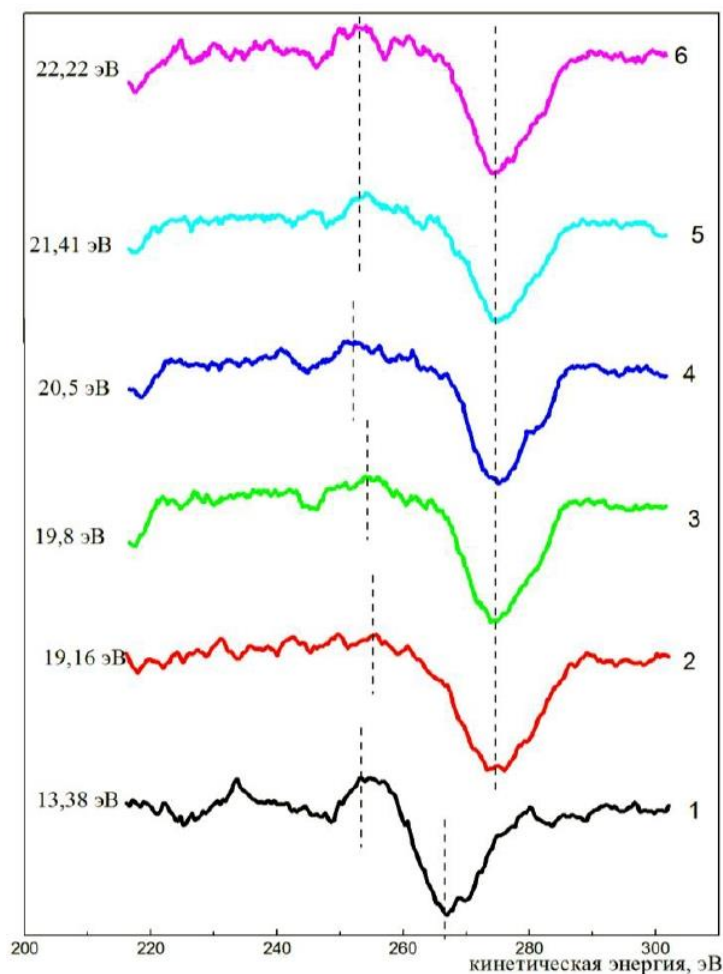


Рисунок 3.9 – Дифференциальные спектры С (KLL) с поверхностями DLC-покрытия, полученных после различного времени ионного профилирования, мин: 1 – исходная поверхность (без профилирования); 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 70; 6 – 90

Таблица 3.1 – Экспериментальные данные электронных состояний углерода по глубине DLC-покрытия, определенных по спектрам С (KLL)

Спектральные характеристики	Время профилирования, мин					
	Исходная поверхность (без профилирования)	10	20	30	70	90
Параметр δ , эВ	13,3	19,6	19,8	20,5	21,31	22,2
Доля sp^3 -связей, %	66,2	50,2	33,6	32,6	19,6	10,3
Доля sp^2 -связей, %	33,8	39,2	56,3	67,3	80,3	89,3

Результаты расчетов в таблице 3.1, которые являются итогом исследования алмазоподобных покрытий методом РФЭС, показали градиентное распределение соотношения sp^3/sp^2 по глубине покрытия от 2/1 на поверхности до 1/9 у подложки. Это свидетельствует о том, что структура DLC-покрытия также является градиентной по глубине. По мере приближения к подложке происходит её аморфизация и доля графитоподобной составляющей возрастает. В свою очередь, увеличение доли гибридных орбиталей sp^3 у поверхности покрытия свидетельствует об алмазоподобной поверхности покрытия, что должно существенно снижать коэффициент трения такого покрытия при трибологических испытаниях.

3.3 Испытания механических и трибологических свойств вакуумных ионно-плазменных алмазных пленок

Измерение физико-механических характеристик DLC-покрытий проводилось по методикам непрерывного индентирования [172] в соответствии с требованиями ГОСТ 8.738-2011 к условиям индентирования и к обработке его данных. Измерения проводились с использованием платформы Nanotest 600. Это оборудование позволяет измерять твердость H и модуль упругости E как в микро-, так и в нанодиапазоне. Для измерений в микродиапазоне используется пирамидка Виккерса и нагрузка не более 2 Н. Разграничение между микро- и нанодиапазонами проходит по глубине отпечатка индентора: при его глубине более 0,2 мкм измерения квалифицируются как микротвердость, при глубине 0,2 мкм и менее – нанотвердость. Для работы в нанодиапазоне на установке Nanotest 600 используется трехгранный индентор – пирамидка Берковича. Статистическая обработка данных измерений выполнялась по рекомендациям ГОСТ Р ИСО 16269-3-2017 и ГОСТ Р 50779.25-2005. На результаты индентирования, особенно в нанодиапазоне, большое влияние оказывает рельеф поверхности. Для исключения этого влияния при статистической обработке не учитывались данные с отклонениями более 10 % от средневзвешенных значений \bar{H} и \bar{E} . Неровности рельефа подложки, как уже отмечалось ранее, имеют также большое значение при формировании

покрытий. Для оценки качества поверхности образцов и изучения его влияния на свойства покрытий применялся атомно-силовой микроскоп NanoEducator, работающий также в режиме туннельного микроскопа и имеющий функцию профилометра.

Величины E и H измеряются по единой методике на одном и том же оборудовании. Модуль упругости E определяется прочностью химических связей материала и является структурно независимым свойством, с этой точки зрения он принадлежит к группе физических свойств. Твердость же H – структурно зависимое свойство, что характерно для всех механических свойств. Учитывая эти различия и методическое единство измерений, E и H объединяются в смешанную группу физико-механических свойств. Помимо измеряемых значений E и H , комплекс физико-механических свойств включал соотношения H/E и H^3/E^2 , получаемые расчетом. Эти величины особенно важны при исследовании поведения покрытий под нагрузкой, поскольку для покрытий они определяют сопротивление упругой и пластической деформации соответственно [113]. Кроме того, отношение H/E , по мнению некоторых авторов [108, 173], прямо пропорционально коррелирует с износостойкостью при трении.

Физико-механические свойства исследуемых DLC-покрытий приведены в таблицах 3.2 и 3.3. В таблице 3.2 представлены экспериментальные данные измерений модуля упругости E и твердости H вместе с полным описанием характеристик покрытий и подложек. В таблице 3.3 показаны экспериментальные и расчетные значения свойств DLC-покрытий вместе со значениями их толщины, которая также является одним из параметров оптимизации покрытий при работе в нагруженных трибосопряжениях.

Для сравнения и анализа полученных характеристик покрытий в качестве эталонных (реперных) значений необходимо использовать физико-механические свойства подложек перед нанесением покрытия. Их среднестатистические значения по всей совокупности исследованных образцов приведены ниже.

Таблица 3.2 – Описание образцов с ионно-плазменными алмазоподобными покрытиями (DLC) и их физико-механические свойства

Тип подложки и покрытия	Наименование	Максимальная глубина проникновения индентора h, нм	Микротвердость Н, ГПа	Модуль упругости E, ГПа
1.1	38X2MЮА-Ш Азотировано + DLC холодное (t=250 °C)	при 10мН - 179,75±9,08 при 100мН - 580,87±16,11	11,99±1,07 13,61±0,93	174,15±18,49 206,5±7,87
2.1	12X2H4А-Ш Цементировано + DLC холодное (t=250 °C)	при 10мН - 135,88±12,5 при 100мН - 630,09±49,74	32,28±8,16 12,62±2,68	203,82±34,62 164,88±15,53
1.2	38X2MЮА-Ш Азотировано + Поверхностное легирование NbHfTi (t=250 °C) + DLC холодное (t=250 °C)	при 10мН - 167,21±23,45 при 100мН - 565,56±84,46	15,3±4,54 16,69±5,54	191,59±46,4 201,26±47,09
2.2	12X2H4А-Ш Цементировано + Поверхностное легирование NbHfTi (t=250 °C) + DLC холодное (t=250 °C)	при 10мН - 178,49±8,77 при 100мН - 683,76±91,4	12,44±1,12 9,64±2,22	170,59±18,55 176,76±28,02
1.3	38X2MЮА-Ш Азотировано + Поверхностное легирование NbHfTi (t=250 °C) + покрытие (CrAlSi)N (t=350 °C) + DLC холодное (t=250 °C)	при 10мН - 180,63±36,86 при 100мН - 528,14±88,72	15,42±4,76 20,89±8,88	153,72±56,51 219±50,83
2.3	12X2H4А-Ш Цементировано + Поверхностное легирование NbHfTi (t=250 °C) + покрытие (CrAlSi)N (t=350 °C) + DLC холодное (t=250 °C)	при 10мН - 145,57±24,09 при 100мН - 553,59±63,55	29,67±13,95 17,39±3,89	198,9±56,4 198,06±30,52
3.1	38X2MЮА-Ш, Без обработки (1. Азотирование; 2. Легирование поверхности сплавом NbHf; 3. Термообр: закалка 910 С; 4. DLC покрытие (300 С чистка, 180 С нанесение)	при 10мН - 161,8±32,8 при 100мН - 744,03±79,58	22,01±8,99 8,26±1,95	171,54±42,55 151,85±17,02
3.2	38X2MЮА-Ш, Без обработки (1. Азотирование; 2. Термообр; 3. Поверхностное легирование; 4. DLC)	при 10мН - 130,52±17,83 при 100мН - 664,51±83,56	32,91±13,77 10,94±3,62	230,32±41,5 176,39±28,33
3.3	38X2MЮА-Ш, Без обработки (1. Азотирование; 2. Термообр; 3. DLC)	при 10мН - 145,57±24,09 при 100мН - 553,59±63,55	22,45±12,38 8,65±4,27	182,76±72,47 161,32±36,24

Сталь 38X2МЮА с азотированной поверхностью:

$$E = 231 \text{ ГПа}; H = 12 \text{ ГПа}; H/E = 0,0398; H^3/E^2 = 0,02975 \text{ ГПа.}$$

Сталь 12X2Н4А с цементованной поверхностью:

$$E = 200 \text{ ГПа}; H = 6,32 \text{ ГПа}; H/E = 0,0321; H^3/E^2 = 0,0066 \text{ ГПа.}$$

Таблица 3.3 – Экспериментальные и расчетные физико-механические характеристики образцов с ионно-плазменными алмазоподобными покрытиями (DLC)

Характеристика	Подложка								
	Сталь 38X2МЮА (азотирование)			Сталь 12X2Н4А (цементация)			Сталь 38X2МЮА (без термообработки)		
Технология нанесения (по шифру образцов)	PS.1.008	PS.1.009	PS.1.010	PS.2.008	PS.2.009	PS.2.010	PS.4.001	PS.4.002	PS.4.003
Толщина h , мкм	0,36-0,40	1,23-1,33	0,7-0,8	0,915-0,955	~ 0,4	0,5-0,6	~ 0,9	0,75-0,82	1,416-1,484
H , ГПа: - при 100 мН - при 10 мН	13,6 12,0	16,7 15,3	20,9 15,4	12,6 –	9,6 12,4	17,4 –	8,3 22,0	10,9 32,9	8,7 22,5
E , ГПа: - при 100 мН - при 10 мН	206,5 174,2	201,3 191,6	219,0 153,7	164,9 203,8	176,8 170,6	198,1 198,9	151,9 171,5	176,4 230,3	161,3 182,7
H/E : - при 100 мН - при 10 мН	0,066 0,0689	0,083 0,080	0,0954 0,1002	0,0764 0,1585	0,0543 0,0727	0,0878 0,1493	0,0546 0,1283	0,0618 0,1429	0,0539 0,1231
H^3/E^2 , ГПа: - при 100 мН - при 10 мН	0,059 0,057	0,115 0,0976	0,1904 0,1546	0,0736 0,8113	0,0283 0,0655	0,1342 0,6622	0,0247 0,3620	0,0416 0,6714	0,0253 0,3410

Оценивая физико-механические свойства DLC-покрытий в сравнении, например, с покрытиями нитридных систем TiAlN и CrAlSiN, полученными по аналогичной вакуумной ионно-плазменной технологии и на аналогичных подложках из сталей 38X2МЮА и 12X2Н4А (данные приведены в работе [174]), можно констатировать, что в целом, по совокупности исследованных углеродных и нитридных покрытий, DLC имеют более низкие базовые механические характеристики H и E . Это результат не является неожиданным, поскольку металлокерамические нитридные покрытия в силу своей химической природы и по своей функциональности являются износостойкими. Исследуемые углеродные покрытия, как было установлено в разделе 3.2, содержат изрядную долю графитной электронной гибридизации sp^2 , что не предполагает их максимально возможной твердости и больше ориентировано на достижение высоких трибологических

свойств. Однако из таблицы 3.3 и данных работы [174] следует, что по расчетным характеристикам H/E и H^3/E^2 полученные углеродные покрытия вполне конкурентоспособны в сравнении с нитридными, т. е. имеют достаточно высокое сопротивление как упругой H/E , так и пластической H^3/E^2 деформации. Необходимо также отметить, что для DLC-покрытий на подложке из стали 38Х2МЮА с газовым азотированием (типы 1.1–1.3 в таблице 3.3) отмечается тенденция возрастания всех механических свойств (кроме E) при увеличении числа операций по формированию покрытия в ряду: «простое» DLC-покрытие; ионная имплантация (легирование) подложки + DLC-покрытие; легирование + комбинированное покрытие (CrAlSiN + DLC).

Кроме образцов из азотированной стали 38Х2МЮА (подложка типа 1 в таблице 3.2) и цементованной стали 12Х2Н4А (подложка типа 2) с тремя типами DLC-покрытий, представленных ранее в разделе 3.2, в таблицу 3.2 дополнительно включены образцы с теми же тремя типами покрытий, но нанесенными на особую подложку (подложка типа 3). Она представляет собой сталь 38Х2МЮА после нормализации, т. е. без упрочняющей объемной термообработки (ТО) и без газового азотирования. Вместо этих видов ТО и ХТО для подложки этого типа выполнено вакуумное азотирование с последующей ТО, а затем на подложку нанесены известные три типа DLC-покрытий. Все операции ХТО, ТО и нанесения покрытия выполнены в вакуумной камере, что обеспечивает существенное сокращение технологического цикла по сравнению с объемными ТО и ХТО. Целью такого эксперимента было сравнение свойств образцов с традиционной объемной технологией и вакуумной. Поскольку исследуемые изделия и образцы предназначены для использования в нагруженных ответственных трибосопряжениях, то их механические и трибологические свойства более важны, чем технологические преимущества изготовления.

Измерения физико-механических характеристик, приведенные в таблице 3.2, показывают, что механические свойства подложки с вакуумным азотированием (3.1–3.3) уступают свойствам подложки с газовым азотированием (1.1, 1.2, 1.3) как по параметру H , так и по параметру E . Свойства подложки в таблице 3.2 про-

являются при нагрузке 100 мН, так как, судя по глубине отпечатка, при этой нагрузке покрытие «продавливается» не менее чем на половину толщины. Измерения при нагрузке 100 мН соответствуют микродиапазону, тогда как при нагрузке 10 мН глубина отпечатка составляет не более 20 % толщины покрытия и находится в нанодиапазоне – глубина индентирования менее 0,2 мкм. То есть при нагрузке 10 мН измеряются характеристики DLC-покрытия. Для подложки из стали 38Х2МЮА с вакуумным азотированием $H = 8...11$ ГПа и $E = 150...180$ ГПа, для подложки со стандартным газовым азотированием $H = 13,6...21$ ГПа и $E = 201...219$ ГПа. Что касается покрытий, то DLC-покрытия на подложке из стали 38Х2МЮА с вакуумным азотированием имеют гораздо более высокие значения твердости $H = 20...32$ ГПа, чем покрытия на подложке с газовым азотированием – $H = 12...16$ ГПа. По параметру E существенного различия в свойствах покрытий на этих подложках не обнаружено, за исключением типа 3.2 (см. таблицу 3.2) с максимальными значениями $H = 33$ ГПа и $E = 230$ ГПа.

Таким образом, опираясь на результаты таблицы 3.2, можно сделать вывод о том, что образцы из стали 38Х2МЮА с вакуумным азотированием и DLC-покрытиями имеют пониженную твердость основы и высокую твердость тонкой пленки на поверхности. Этот случай рассмотрен в обзорном разделе 1.2 (см. рисунок 1.1). В условиях нагружения в направлении нормали к поверхности, он чреват разрушением покрытия по механизму образования кольцевых трещин. Другой вывод может быть сформулирован следующим образом. Известно, что наиболее благоприятным сочетанием свойств покрытия и подложки являются близкие значения их модулей упругости. В этом случае при циклическом нагружении не возникает знакопеременных напряжений на границе «подложка – покрытие» и работоспособность покрытия в целом оказывается выше. С этой точки зрения наиболее высокой износостойкости следует ожидать от DLC-покрытий на подложке из цементованной стали 12Х2Н4А, особенно от комбинированного покрытия (тип 2.3) с высокой твердостью покрытия $H = 29,7$ ГПа и высокими, практически одинаковыми значениями модуля упругости у покрытия и подложки $E = 198$ ГПа. Однако окончательные выводы можно делать только после испытания трибологи-

ческих свойств покрытий, поскольку исследованные физико-механические свойства полностью не определяют их работоспособность в трибосопряжениях.

Испытания трибологических свойств покрытий выполнялись с использованием машины трения TRB компании Anton Paar TriTec концерна CSM Instruments (Швейцария). Методическое обеспечение трибологических испытаний составили рекомендации стандартов ASTM G99 и DIN 50323. Испытательный процесс характеризуется следующими основными параметрами: схема испытаний – «шар – 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 представлены в таблицах 3.4 и 3.5.

Экспериментальные данные таблицы 3.4 свидетельствуют о том, что в условиях проведенных испытаний исследованные DLC-покрытия не обеспечивают значительных преимуществ по износостойкости J в сравнении с азотированной сталью. При этом коэффициент трения μ снижается примерно в 1,5 раза и в 1,5–2,0 раза уменьшается износ контртела J_K . В отличие от этих скромных показателей, при нанесении DLC-покрытия на цементованную поверхность обеспечивается существенное снижение всех трибологических характеристик μ , J , J_K . Наибольший выигрыш достигается в отношении коэффициента трения и износа контртела. Ещё более значительное снижение этих показателей достигается при вакуумном азотировании с последующим нанесением DLC-покрытия, причем по наиболее простому технологическому циклу (без поверхностного легирования подложки – тип 3.3).

Отсюда может быть сделан **вывод** о том, что DLC не является универсальным средством повышения износостойкости нагруженных трибосопряжений, а может обеспечить трибологические преимущества в определенных условиях ра-

боты, одним из которых является тип подложки. Универсальность DLC-покрытий проявляется только по отношению к снижению коэффициента трения.

Таблица 3.4 – Экспериментальные трибологические характеристики* образцов с ионно-плазменными алмазоподобными покрытиями (DLC)

Состав и структура покрытия		Данные трибологических испытаний		
		Коэффициент трения μ	Интенсивность износа образца J , 10^{-7} мм ³ /Н/м	Интенсивность износа контртела J_K , 10^{-7} мм ³ /Н/м
<u>Подложка из стали 38Х2МЮА (газовое азотирование)</u>				
Образцы без покрытия		0,528	4,50	3,96
Тип подложки и покрытия DLC	1.1	0,36	8,41	3,03
	1.2	0,32	7,53	1,72
	1.3	0,45	–	2,63
<u>Подложка из стали 12Х2Н4А (цементация)</u>				
Образцы без покрытия		0,9	12,3	4,46
Тип подложки и покрытия DLC	2.1	0,33	3,88	0,91
	2.2	0,50	10,46	2,75
	2.3	0,50	–	2,57
<u>Подложка из стали 38Х2МЮА (без термообработки)</u>				
Тип подложки и покрытия DLC	3.1	0,28	5,43	1,55
	3.2	0,38	8,08	1,57
	3.3	0,25	2,55	0,87

* Прочерки в таблице характеризуют результаты, находящиеся за пределами доверительного интервала.

Наиболее оптимальный комплекс трибологических параметров, по данным таблицы 3.4, имеют образцы с «простыми» DLC-покрытиями (типы 2.1 и 3.3), причем все их параметры оказываются примерно одного уровня.

Таблица 3.5 – Сравнительные характеристики механических и трибологических свойств образцов с вакуумными ионно-плазменными покрытиями различных типов на подложке из цементованной стали 12Х2Н4А

Характеристика образцов	Трибологические свойства		
	μ	J , 10^{-7} мм ³ /Н/м	J_K , 10^{-7} мм ³ /Н/м
Сталь без покрытия	0,902	12,3	4,46
Монослойное покрытие TiAlN	0,756	12,91	4,79
Многослойное покрытие TiAlN	0,722	10,6	4,64
Наноструктурированное покрытие CrAlSiN	0,820	0,792	1,66
DLC-покрытие	0,330	3,88	0,91

Для сравнительного анализа трибологических свойств покрытий различных типов в таблице 3.4 приведены характеристики ионно-плазменных покрытий нитридных и углеродных систем [174, 175], нанесенных на одинаковую подложку из цементованной стали 12Х2Н4А. В качестве представителя DLC в таблице 3.5 показаны данные образца с оптимальным комплексом трибологических параметров (тип 2.1).

По механическим свойствам все покрытия, представленные в таблице 3.5, могут быть охарактеризованы как износостойкие и высокопрочные. Несмотря на это, их трибологические характеристики не свидетельствуют о снижении износа при использованной схеме испытаний. Из всех видов нитридных покрытий только наноструктурированные покрытия CrAlSiN характеризуются уменьшением износа как у образцов (на порядок), так и у контртела (до 3 раз). Однако коэффициент трения μ у них остается высоким. На фоне покрытий нитридных систем DLC-покрытие выбранного типа показывает существенное уменьшение μ (в 2,5–3,0 раза) и износа контртела J_K (вдвое по сравнению с покрытием CrAlSiN и в 5 раз по сравнению с другими типами образцов таблицы 3.4). При этом износ образца с DLC-покрытием более чем вчетверо превышает износ образца с покрытием CrAlSiN. Неоднозначность полученных результатов не позволяет выделить главный фактор, определяющий износ покрытий, и требует более глубокого изучения. С этой целью в следующем разделе работы проведено изучение механизмов износа DLC-покрытий.

3.4 Экспериментальные исследования механизмов изнашивания образцов с DLC-покрытием

DLC-покрытия, исследуемые в настоящей работе, получены по единой ионно-плазменной технологии (см. раздел 3.1) и по структуре друг от друга практически не отличаются (см. раздел 3.2). Различие заключено в образцах-подложках (см. разделы 3.1 и 3.3). И хотя в некоторых случаях покрытие формировалось комбинированным (когда на подложке сначала размещалось нитридное покрытие

системы CrAlSiN, а затем наносился внешний слой DLC), наружный слой всех образцов с DLC-покрытиями, участвующий в процессе трения, имел одинаковое строение. Это видно из сравнения структур в поперечном сечении различных типов DLC на рисунках 3.5 и 3.10. В связи с этим механизм износа всех исследуемых DLC-покрытий при одинаковых условиях трибологических испытаний также отличаться не будет.

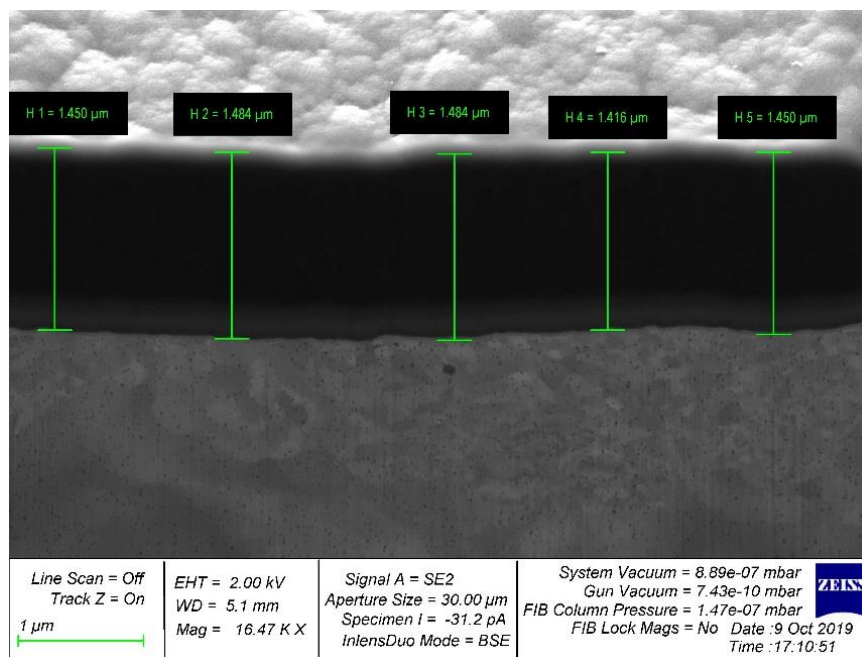
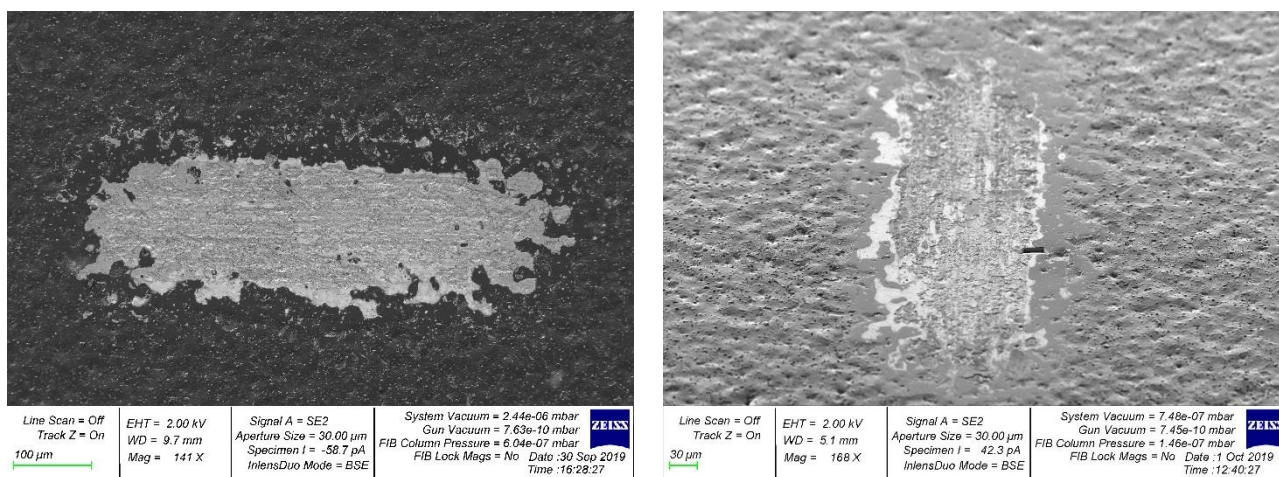


Рисунок 3.10 – Поперечное сечение (кросс-секция) DLC-покрытия на образце из стали 38Х2МЮА с вакуумным азотированием (тип 3.3)

Поэтому он может быть рассмотрен, как унифицированный, на примере одного из представителей DLC, например, на образце с «простым» DLC-покрытием типа 3.3 (см. таблицу 3.3), структура которого приведена на рисунке 3.10. Покрытие имеет оптимальную толщину $\sim 1,5$ мкм, около 20 % которой занимает слой, насыщенный Si, – он расположен на подложке. Поверхность подложки характеризуется незначительной шероховатостью, которая не оказывает влияния на состояние покрытия при его ионно-плазменном осаждении и обеспечивает плотное прилегание (адгезию) покрытия к основному металлу.



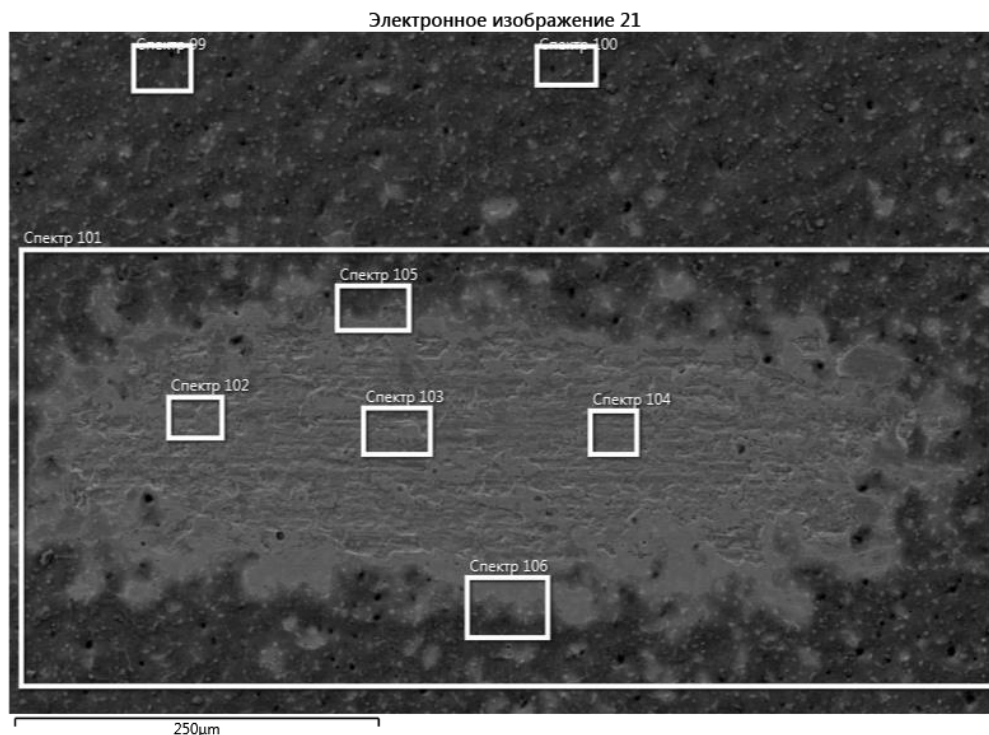
a

б

Рисунок 3.11 – SEM-изображения дорожки трения DLC-покрытия в обратно рассеянных BSE- (*a*) и вторичных SE- (*б*) электронах; на снимке *б* в правой части периферийной зоны видна радиально расположенная кросс-секция

Характерный для образцов с DLC-покрытиями вид дорожки трения показан на рисунке 3.11, где выделяются две области – центральная и периферийная. Периферийная зона имеет специфическую морфологию с разветвленными внутренними границами, тогда как центральная зона достаточно однородна. Периферия дорожки трения является переходной областью между собственно областью износа в центре и исходной поверхностью DLC за пределами дорожки трения. По картине элементного распределения, показанной на рисунке 3.12, можно сделать заключение о высоком износе покрытия в центре дорожки трения.

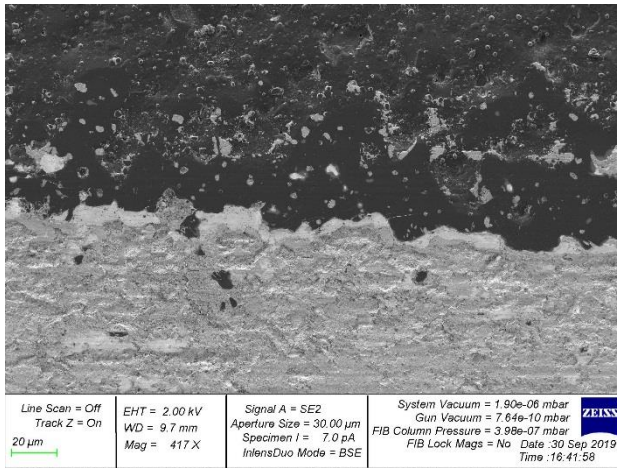
Это следует из сравнительно малых содержаний основных элементов DLC-покрытия C и Si в спектрах 102–103 рисунка 3.12, тогда как содержание O, Fe и Al в этих точках резко возрастает. Высокое содержание кислорода (22–23 ат.%) указывает на протекание окислительных процессов. Детектирование элементов подложки в указанных спектрах (Fe, Cr и Al, а также Nb как результат поверхностного ионного легирования) говорит о тонком остаточном слое покрытия в центре дорожки. Однако окисления подложки после проведенного цикла трибологических испытаний не наблюдается, в отличие, например, от покрытий системы TiAlN, дорожка трения которых после аналогичного цикла испытаний практически полностью состояла из окиси железа FeO [175].



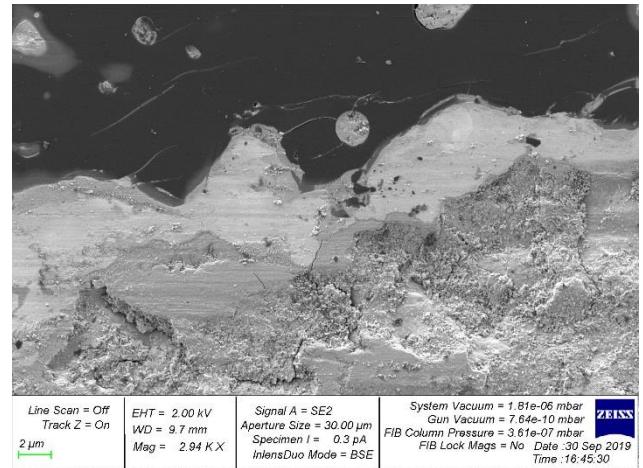
Название спектра	Спектр 99	Спектр 100	Спектр 101	Спектр 102	Спектр 103	Спектр 104	Спектр 105	Спектр 106
C	90.73	90.67	74.28	16.55	16.08	15.29	82.40	83.13
O			8.60	22.33	24.00	22.06	2.90	
Al	0.25	0.16	0.41	1.43	1.50	1.17	0.42	0.35
Si	1.99	1.99	1.68	0.46	0.33	0.39	1.92	1.88
S						0.11		
Cr	0.49	0.51	0.53	0.95	0.97	0.90	0.56	0.59
Fe	5.76	5.95	13.38	57.46	55.63	59.60	10.58	12.61
Ni	0.04		0.07					0.09
Nb	0.60	0.63	0.89	0.81	1.49	0.49	1.00	1.14
Hf	0.15	0.10	0.17				0.23	0.20
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Рисунок 3.12 – Элементный состав дорожки трения DLC-покрытия, ат.%

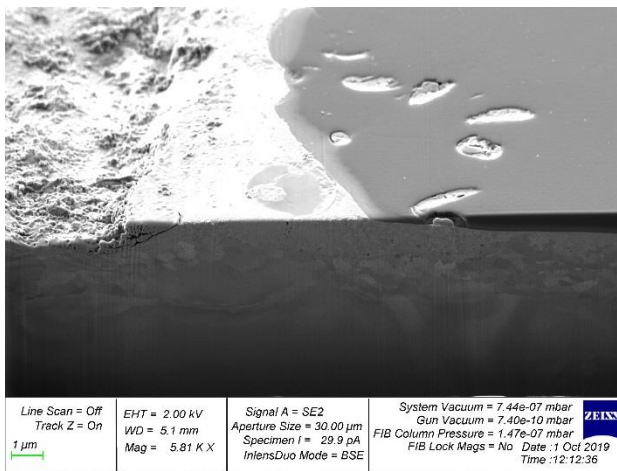
Характерные особенности строения и стадии формирования дорожки трения образцов с DLC-покрытиями представлены на рисунке 3.13.



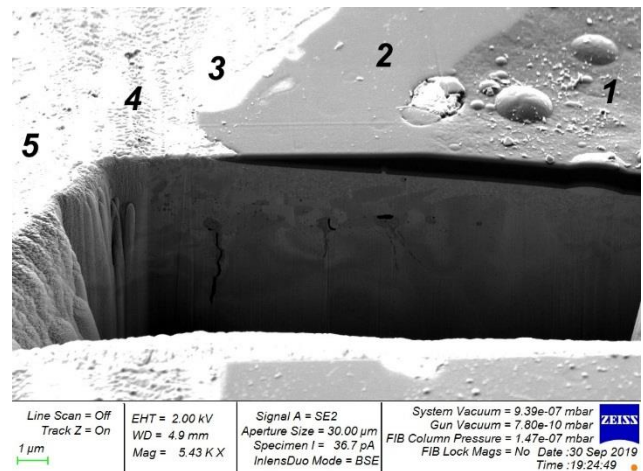
a



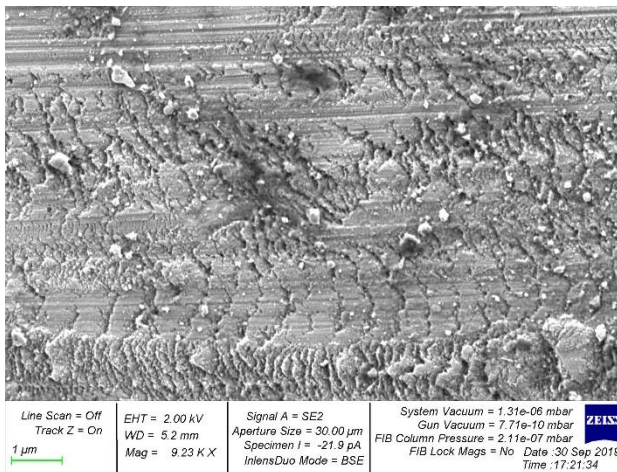
б



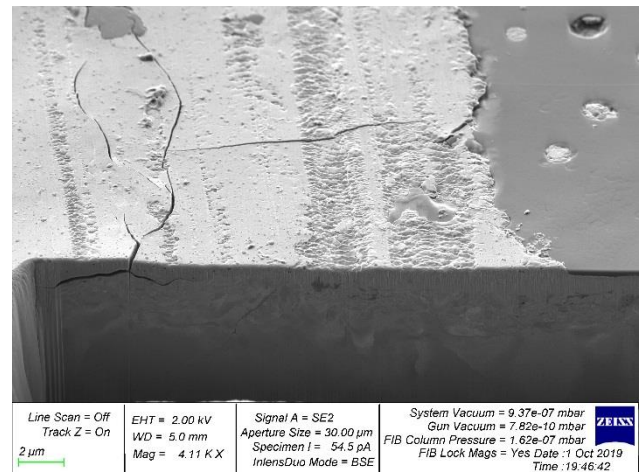
в



з



д



е

Рисунок 3.13 – Строение различных областей износа дорожки трения DLC-покрытия: *a, б, д* – вид в направлении нормали к поверхности; *в, з, е* – кросс-секции (описание фотографий дано в тексте)

На снимках 3.13, *a–в* видны причины неоднородности периферийной области дорожки трения. Её контрастность объясняется тем, что неметаллическая поверхность DLC-покрытия рассеивает электроны луча в микроскопе и поэтому выглядит темной на SEM-изображениях. Металлическая же поверхность подложки большую часть электронов отражает, благодаря чему выглядит светлой. В процессе испытаний покрытие равномерно истирается (рисунок 3.13, *в, з*), обнажая неровности рельефа подложки. Холмы рельефа на фиксируемой стадии изнашивания видны как светлые зоны на рисунках 3.11–3.13, а впадины рельефа ещё заполнены углеродом (и кремнием) покрытия, поэтому проявляются на снимках темными областями.

На рисунке 3.13, *з* все последовательные стадии износа, которые характеризуются различной морфологией строения дорожки трения на SEM-изображениях, обозначены цифрами от 1 до 5:

1) исходная поверхность DLC-покрытия с характерными капельными микродефектами диаметром около 1 мкм;

2) поверхность износа DLC-покрытия, расположенная под углом к поверхности подложки (этот угол наклона зависит от диаметра шарика контртела машины трения);

3) области обнажившихся холмов рельефа подложки, о которых говорилось выше; исходя из элементного состава дорожки трения (см. рисунок 3.12) можно предположить, что эти области преимущественно состоят из пластичного твердого раствора Fe(C,O), поэтому, как и области 2 покрытия, не обнаруживают следов деформации;

4) поверхность износа подложки с признаками пластической деформации фасеточной морфологии, напоминающей выходы на поверхность полос скольжения (рисунок 3.13, *д*); количество трещин в этой зоне незначительно;

5) поверхность износа подложки с признаками разрушения в виде трещин (рисунок 3.13, *е*); содержание кислорода в этих зонах наибольшее (см. рисунок 3.12), поэтому можно допустить, что трещины связаны с разрушением окисной пленки, сформировавшейся на подложке в зоне максимальных контактных напряжений.

Заключение о механизме износа DLC-покрытий может быть сделано на основании характерных морфологических признаков области 2 на рисунке 3.13, з. Учитывая идеально гладкий характер её поверхности, относительно невысокую твердость (в слое покрытия, близком к подложке, при доминировании графитной гибридизации sp^2), а также особый характер пластичности, определяемый как упругопластическое состояние, механизм износа DLC-покрытий может быть классифицирован как *механизм истирания*, аналогичный изнашиванию износостойких резин [176].

Результаты исследований, изложенных в разделе 3.3, демонстрируют принципиальное отличие механизма износа исследованных углеродных покрытий от механизмов износа нитридных покрытий [174, 175], а также характеризуют специфические свойства DLC-покрытий, проявляющиеся при работе в нагруженных трибосопряжениях. Среди них смазывающая способность и упругопластическое состояние, благодаря которому в период разгрузки в процессе трения покрытия способны к релаксации напряжений за счет сил поверхностного натяжения. Всё это позиционирует DLC-покрытия как функциональные антифрикционные покрытия трибологического назначения.

Выводы по главе 3

На основе выполненного обзорного анализа, представленного в разделе 1.2, определены технологии и материалы для получения пленок триботехнического назначения на стальных подложках, а также был обоснован выбор DLC-покрытий в качестве объекта исследований. С учетом установленных результатов технологического способа получения DLC-покрытий – исследование способов повышения адгезии покрытий за счет нанесения подслоя Ti и легирования / ионной имплантации Nb и Hf, а также определения конфигурации DLC-покрытия можно сделать следующие выводы:

1. Исследования алмазоподобных покрытий методом РФЭС показали градиентное распределение соотношения электронных конфигураций sp^3/sp^2 по глубине покрытия от 2/1 на поверхности до 1/9 у подложки. То есть по мере прибли-

жения к подложке происходит аморфизация структуры покрытия и доля графитоподобной составляющей возрастает. В свою очередь, увеличение доли орбиталей sp^3 у поверхности покрытия свидетельствует о её алмазоподобном строении. Это позволяет предположить, что свойства DLC-покрытия также неоднородно распределяются по глубине, что подтверждается результатами индентирования при различных значениях нагрузки.

2. Сравнительный анализ показал, что в целом DLC-покрытия имеют более низкие базовые механические характеристики твердости H и модуля упругости E , чем покрытия нитридных систем, полученные по аналогичной вакуумной ионно-плазменной технологии. Однако по расчетным характеристикам H/E и H^3/E^2 полученные углеродные покрытия вполне конкурентны в сравнении с нитридными, т. е. имеют достаточно высокое сопротивление как упругой H/E , так и пластической H^3/E^2 деформации.

3. Тип подложки оказывает влияние на свойства углеродных покрытий DLC. Так, нанесение DLC-покрытий на цементованную стальную поверхность в целом обеспечивает повышение и механических, и трибологических свойств изделий. Для азотированной стальной поверхности изменение свойств носит избирательный характер. Предположительно, это связано с силой адгезии, которая у покрытия и подложки одной химической природы (углеродная основа DLC и цементованной поверхности подложки) всегда выше, чем у разнородных поверхностей (DLC и азотированная подложка).

4. В случае разнородной поверхности «покрытие – подложка» положительное действие на адгезию DLC-покрытий оказывает ионная имплантация (легирование) подложки Nb и/или Hf, а также нанесение промежуточных слоев в покрытии, например тонкого нитридного слоя CrAlSiN. Это было экспериментально показано на подложке из стали 38Х2МЮА с газовым азотированием, что дало возрастание всех механических свойств (кроме E) при увеличении числа операций по формированию покрытия в ряду: «простое» DLC-покрытие; ионная имплантация (легирование) подложки + DLC-покрытие; легирование + комбинированное покрытие (CrAlSiN + DLC).

5. Апробированная в работе технологии вакуумного азотирования подложки существенно упрощает технологический цикл, включающий вакуумные операции ТО, ХТО и нанесения DLC. Однако уровень физико-механических характеристик газового азотирования при этом не обеспечивается. В то же время DLC-покрытие, сформированное на такой подложке, приобретает значительно более высокие механические свойства.

6. С выводами об адгезии DLC-покрытий (п. 3) коррелируют экспериментальные данные проведенных трибологических испытаний, по которым исследованные DLC-покрытия не обеспечивают существенных преимуществ по износостойкости J в сравнении с азотированной сталью. При этом коэффициент трения μ снижается примерно в 1,5 раза и в 1,5–2,0 раза уменьшается износ контртела J_K . В отличие от этих скромных показателей, при нанесении DLC-покрытия на цементованную поверхность обеспечивается значительное снижение всех трибологических характеристик – μ , J , J_K . Причем, наибольший выигрыш достигается в отношении тех же параметров – коэффициента трения μ и износа контртела J_K . Ещё более значительное снижение этих показателей достигается при вакуумном азотировании с последующим нанесением DLC-покрытия, причем по наиболее простому технологическому циклу (без поверхностного легирования подложки). Отсюда следует заключение о том, что DLC не является универсальным средством повышения износостойкости нагруженных трибосопряжений, а может обеспечить трибологические преимущества в определенных условиях работы, одним из которых является тип подложки.

7. Универсальность применения DLC-покрытий в трибосопряжениях проявляется только по отношению к снижению коэффициента трения, которое наблюдалось при любых опробованных в работе вариантах использования DLC, что характеризует их как функциональные анитрибционные покрытия. Для расширения их функционала как высокотвердых износостойких покрытий необходима оптимизация режимов нанесения с целью стабилизации в покрытии «алмазной» электронной конфигурации sp^3 .

Глава 4. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОВЫШЕНИЮ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ШЛИЦЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХВОСТОВОЙ ТРАНСМИССИИ ВЕРТОЛЕТА МИ-26

В ходе становления научного знания, в поиске управления фрикционными свойствами непосредственно в процессе взаимодействия, сформировалось три подхода:

– для металлополимерных трибосистем – поиск способов транспортировки упрочняющих элементов в поверхностные слои металлического контртела, обеспечивающих повышение износостойкости за счет диффузионно-сегрегационных процессов;

– для металлических трибосистем – разработка материалов, технологии и режимов модифицирования металлической поверхности и использования алмазоподобных (DLC) покрытий.

Что касается металлополимерных узлов трения, то проведенные в главе 2 исследования влияния диффузионных и сегрегационных процессов на их физико-механические и трибологические характеристики позволили ответить на вопрос: «Как процесс трения сделать из разрушительного созидательным?».

Для этого не только установлен элементный состав упрочняющих элементов, способы их введения в поверхностные слои узлов трения, но и проведены стендовые испытания в натурном узле «колесо – тормозная колодка».

В главе 4 представлены результаты стендовых испытаний модифицированных покрытий шлицевых соединений хвостового вала вертолета МИ-26.

Одними из наиболее распространенных способов соединений валов трансмиссии летательных аппаратов являются редуктора и муфты. Работоспособность соединений валов трансмиссии во многом определяется соединениями валов с главным, промежуточным и хвостовым редукторами посредством шлицевых муфт. Эксплуатационная эффективность и надежность тяжело нагруженных муфт привода вертолетов определяется как нагрузочно-скоростными условиями экс-

плуатации, так и физико-механическими, физико-химическими, трибологическими параметрами процессов трения во фрикционных подсистемах.

Схема привода хвостового винта показана на рисунке 4.1.

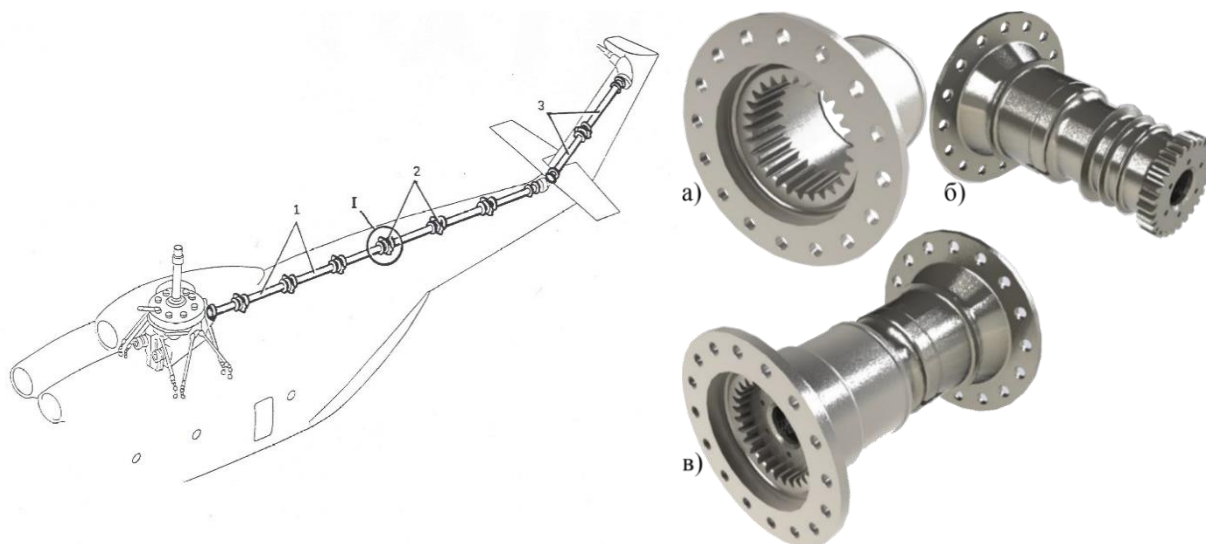


Рисунок 4.1 – Вал хвостовой вертолётa МИ-26:

1 – трубы горизонтальной части хвостового вала; 2 – шлицевое соединение:

а) стакан, б) наконечник, в) соединение в сборе;

3 – трубы наклонной части хвоста

Вращающий момент от главного редуктора передается винту через хвостовой вал, промежуточный и хвостовой редукторы. На главном редукторе установлен датчик вращающего момента двигателя. Контроль вращающего момента осуществляется на приборной доске внутри кабины вертолета.

Привод хвостового винта вертолета МИ-26 состоит из валопровода, промежуточного и хвостового редукторов. Основное назначение валопровода – передача вращающего момента от главного редуктора хвостовому винту посредством последовательно соединенных упругих элементов, имеющих определенные массы и моменты инерции. Валопровод состоит из девяти валов трубчатого сечения (7 – в горизонтальной балке фюзеляжа, 2 – в киле), соединенных семью зубчатыми шлицевыми муфтами, одна часть которых (наконечник) вращается в подшипнике,

закрепленном посредством монтажного фланца на шпангоуте. При этом шесть муфт установлены на шпангоутах фюзеляжа, а одна – на нервюре кила.

Элементы горизонтальной части валопровода показаны на рисунке 4.2. Хвостовой вал состоит из отдельных полых валов (труб 4), последовательно соединённых шлицевыми муфтами 17, образуемыми стаканом 13 и наконечником 15. Зубчатые муфты с фланцами вращаются в подшипниках 9 промежуточных опор 5, на которых смонтированы также и датчики контроля температуры подшипников.

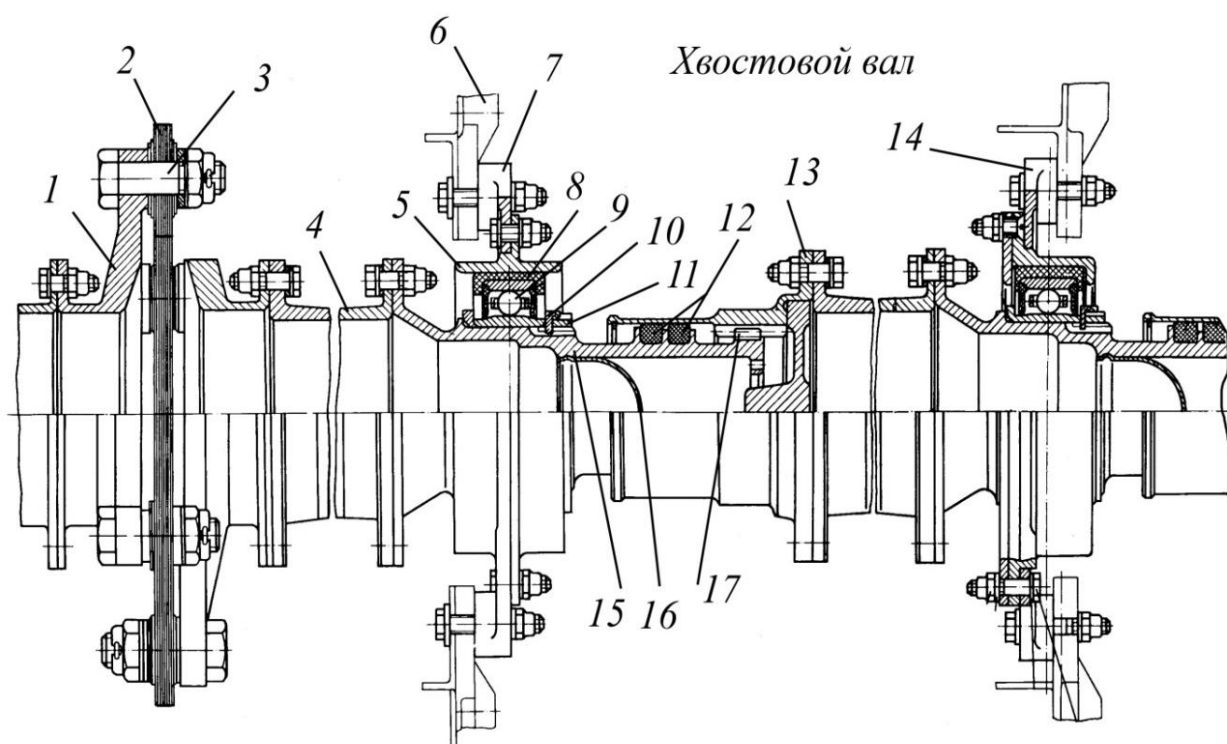


Рисунок 4.2 – Элементы трансмиссии хвостового винта:

- 1 – фланец; 2 – упорная муфта; 3 – крепёж; 4 – труба хвостового вала;
- 5 – опора; 6 – шпангоут; 7 – переходной фланец; 8 – резиновая опора;
- 9 – шарикоподшипник; 10 – стопорное кольцо; 11 – гайка; 12 – резиновые уплотнения; 13 – стакан; 14 – переходной фланец; 15 – наконечник;
- 16 – заглушка; 17 – шлицевое соединение

Установлено, что основными неисправностями шлицевых муфт трансмиссии вертолета являются образование трещин и расслоений резиновой обоймы подшипника, а также подтекание смазочного материала из-под уплотнений шлицевых муфт.

цевых соединений и подшипника, в результате чего при высоких контактных напряжениях возрастают сопротивления, повышается коэффициент трения, способствующий перегреву подшипника, муфты и её опоры, деформации и образованию продуктов износа деталей муфты, образованию бокового зазора в соединениях муфт, перекоосу опоры хвостового вала, повышенному биению трубы вала, излому оси или скручиванию вала.

Взаимодействие в зоне фрикционного контакта «стакан – наконечник шлицевого соединения» характеризуется значительными динамическими нагрузками и малыми по амплитуде относительными перемещениями в эксплуатационных условиях. В шлицевом соединении имеют место и циклические нагрузки, связанные с вибрацией хвоста вертолета. В зоне контакта «стакан – наконечник» из-за малого по амплитуде относительного перемещения, помимо усталостного износа, наблюдаем и фреттинг-коррозию. Эффективным средством борьбы с усталостным разрушением и фреттинг-коррозией, как отмечает И.В. Крагельский [31], является такой технологический метод, как упрочнение контактирующих поверхностей. В нашей работе это будет реализовано путем модификации поверхности и нанесения алмазоподобных (DLC) покрытий на шлицевое соединение вертолета МИ-26.

4.1 Технология модифицирования шлицевых соединений хвостового вала вертолета МИ-26 алмазоподобными (DLC) покрытиями

Для проведения стендовых испытаний и оценки покрытия CrAlSiN плюс DLC покрытия, а также покрытия из материалов Nb–Hf, обеспечивающие легирование поверхности, плюс антифрикционное алмазоподобное (DLC) покрытие были изготовлены образцы стакана и наконечника и подвержены технологическому процессу на вакуумной установке BRV600Ф, предназначенной для нанесения в вакууме многослойных высокоэнтропийных покрытий, общий вид которой и расположение аппаратуры представлены на рисунке 4.3.

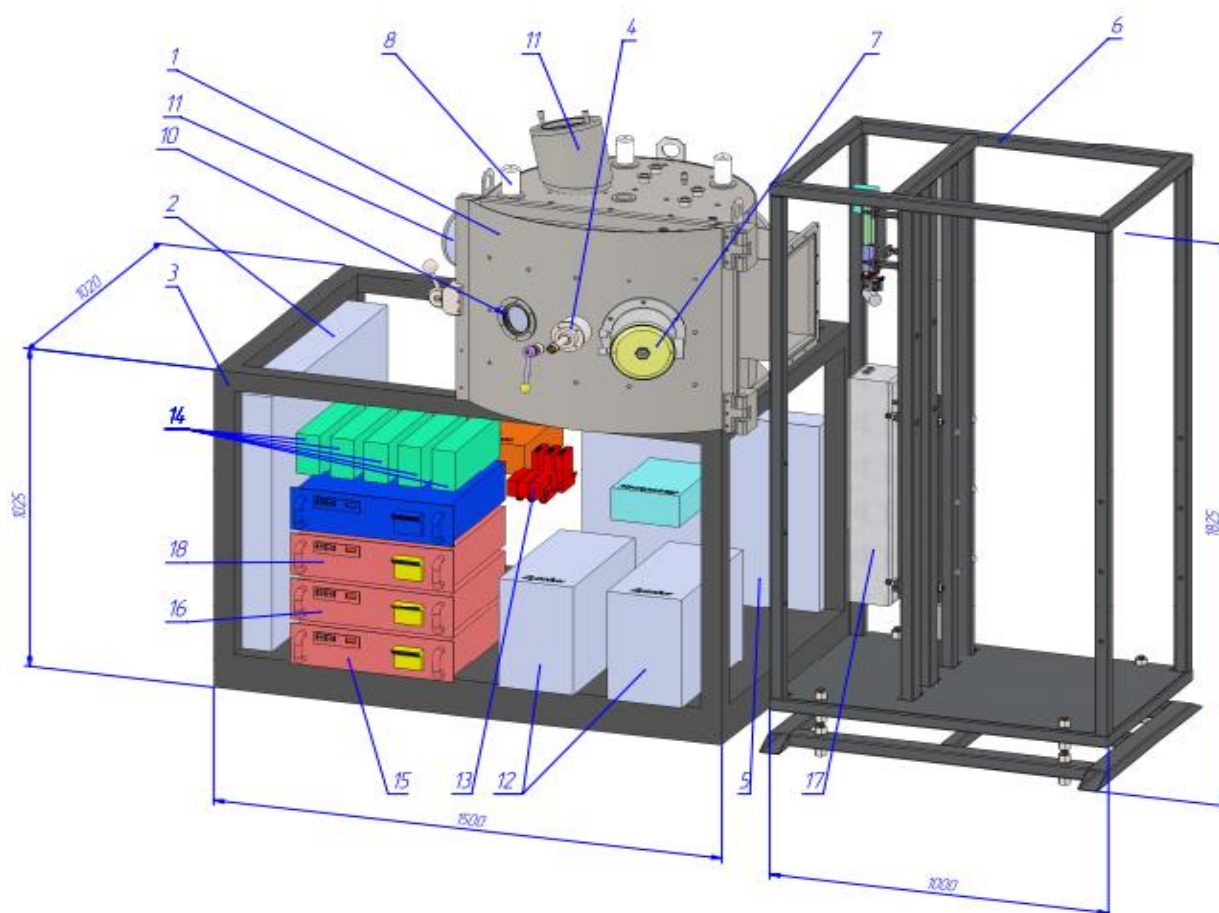


Рисунок 4.3 – Общий вид установки BRV600Ф и расположение аппаратуры:
 1 – камера вакуумная; 2 – система управления; 3 – каркас силовой; 4 – пирометр;
 5 – гидропанель; 6 – каркас углеродного блока; 7 – ионный источник; 8 – ТЭН;
 10 – смотровое окно; 11 – дуговой испаритель; 12 – блок питания дугового
 испарителя; 13 – блок расходомеров; 14 – блоки питания соленоидов; 15 – блок
 питания ионного источника; 16 – блок питания магнетронов; 17 – лазер LF 117;
 18 – блок смещения

Сущность метода ионной имплантации состоит в бомбардировке поверхности инструментального материала ионами, имеющими энергию около 5–40 кВ, в результате которой происходит внедрение ионов и атомов легирующего элемента.

Методы физического осаждения покрытий (вакуумно-плазменные методы) основаны на получении в среде вакуума пара осаждаемого материала в результате воздействия на изготовленный из него катод (мишень) различных источников энергии – мощных высокотемпературных нагревателей, лазерного луча, электронных и ионных пучков, катодных пятен вакуумной дуги, сильноточного импульса и др.

Технологический процесс заключался в проведении следующих операций:

1. Подготовка камеры к работе – открыть байпасный клапан, откачать камеру при помощи вакуумного насоса до давления $2 \cdot 10^{-2}$ Па, затем закрыть байпасный клапан и с помощью турбомолекулярного насоса откачать камеру до давления $5 \cdot 10^{-4}$ Па.

2. Подготовка изделия – «стакан – наконечник» к технологическому процессу: очистка изделий электроимпульсным полированием в водном растворе солей аммония в концентрации 3–6 % в течение 2–8 минут, затем сушка в сушильном шкафу в течение 5–10 минут, загрузка детали в камеру и крепление ее.

3. Нанесение покрытия:

3.1 Нанесение многослойного покрытия CrAlSiN.

- Включить карусель вращения со скоростью 6 об/мин.
- Включить блок нагревателя тэнами (ТЭН) и довести температуру до
- 250–300 °С.
- Включить ионные источники и подать аргон $6 \text{ см}^3/\text{мин}$ и провести активацию поверхности изделия в течение 10 минут.
- Осуществить очистку в газовом разряде в два этапа:
 - подать на Cr катод 120 А. Опорное напряжение (на деталях) 400 В. Давление аргона – 2 Па ($300 \text{ см}^3/\text{мин}$), время очистки 20 минут;
 - опорное напряжение – 750 В. Ток дуги на хромовом испарителе – 80 А, время очистки – 20 минут. Давление аргона – 2 Па ($300 \text{ см}^3/\text{мин}$).
- Провести осаждение многослойного покрытия с чередованием слоев:
 - нанесение подслоя Cr. Время – 90 секунд. 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 (линейное изменение параметров за время этапа от начального значения к конечному). Время – 90 с. Опорное напряжение 100 → 65 В. Поток азота $250 \rightarrow 400 \text{ см}^3/\text{мин}$, давление в камере 1,2 Па. Ток дуги на хромовом испарителе 80 → 90 А;

– нанесение покрытия Cr. Время – 180 с. Опорное напряжение 65 В. Поток азота 500 см³/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 см³/мин, давление в камере 1,2→4 Па. Ток дуги на хромовом испарителе 90→80 А. Ток дуги на испарителе Al-Si 90→100 А;

– нанесение покрытия Al-Si. Время – 1 час. Опорное напряжение 65 В. Поток азота 500 см³/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 сек. Опорное напряжение 45→30 В. Поток азота 500 см³/мин, давление в камере 4→2,5 Па. Ток дуги на хромовом испарителе 85→80 А. Ток дуги на испарителе Al-Si 100→90 А;

– нанесение градиентного покрытия Cr. Время – 8 мин. Опорное напряжение 30→110 В. Поток азота 400 см³/мин, давление в камере 2,5→1 Па. Ток дуги на хромовом испарителе 90 А.

- Отключить инвертор. Выключить дуговые испарители. Прекратить подачу азота.

- Провести остывание изделий в течение 30 мин. Для крупных изделий остывание провести в течение 45 мин.

3.2 Легирование образцов Nb + Hf с нанесением алмазоподобных (DLC) покрытий:

После предварительной подготовки камеры и изделия, технологический процесс осуществляется в следующей последовательности:

- Подать в камеру рабочую смесь газов: 70 % – N₂, 30 % – Ar.

- Произвести процесс азотирования в течение 90 минут при температуре 600–650 °С. Температуру поддерживать, регулируя величину опорного напряжения в диапазоне 400–550 В.

- Отключить инвертор. Выключить дуговые испарители. Прекратить подачу азота.

- Провести охлаждение изделий в течение 30 мин. Для крупных изделий охлаждение провести в течение 45 мин.

- Откачать воздух до давления $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па.
- Напустить рабочий газ Ar до давления $3 \cdot 10^{-1}$ Па.
- Переместить образцы под магнетронный распылитель с мишенью из сплава Nb–Hf.
- Провести поверхностное осаждение легирующих элементов:
 - Время – 60 с. Мощность разряда – 400 Вт. Индукция магнитного поля на поверхности катода – 500 Гс. Скорость осаждения покрытия – 1–10 мкм/ч.
- Переместить образцы под электронную пушку.
- Провести поверхностное легирование:
 - Ускоряющее напряжение – 32 кВ. Количество обрабатывающих импульсов низкоэнергетического сильноточного электронного пучка – 24. Длительность импульса – 5 мкс.
- Операции поверхностного осаждения и легирования повторить 3 раза, чтобы получить $h_y = 0,3 - 0,5$ мкм.
- Отключить инвертор. Выключить дуговые испарители. Прекратить подачу азота.
- Провести охлаждение изделий до 180 °С.

3.3 Нанесение покрытия DLC

- Произвести откачку камеры до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па.
- Включить вращение карусели, 6 об/мин.
- Перевести деталь в позицию – перед ионным источником.
- Напустить аргон в камеру до давления 0,2–0,5 Па.
- Включить ионный источник с параметрами: Ток анода 2–3 А, Напряжение анода 150–200 В, Ток накала 15–18 А, Ток соленоида 1–3 А.
- Время обработки 10–15 минут.
- Выключить газ Ar.
- Перевести деталь в позицию – перед створом сепаратора.
- Включить соленоиды на сепараторе с токами 1–3 А.
- Включить дуговые испарители с токами – 100 А каждый.

- Включить высокое напряжение на блоке смещения – 1000–1100 В.
- Время обработки 5–10 мин. Контроль температуры во время обработки.

Критическое значение температуры – на 20 % меньше температуры отпуска.

- Выключить дуговые испарители, выключить высокое напряжение.
- Выключить соленоиды сепаратора.
- Перевести деталь в позицию – напротив углеродного модуля.
- Провести охлаждение детали до температуры 30–40 град.
- Задание параметров углеродного модуля: напряжение заряда конденсаторов – 200 В, частота лазера – 10 Гц, энергия лазера 600–700 мДж, скорость перемещения стейпера – 1 мм/с, скорость вращения катода – 1 об/мин.
- Включить углеродный модуль.
- Время нанесения алмазоподобного покрытия 10–30 мин до толщины 200–300 нм.
- Включить напряжение смещения 200–250 В, контроль температуры во время нанесения – критическое значение 100–120 град.
- Отключить инвертор. Выключить дуговые испарители. Прекратить подачу азота.
- Провести остывание изделий в течение 45 мин.

Использование карусельно-планетарного механизма вращения позволяет получать однородные покрытия на всей поверхности обрабатываемых деталей и уменьшать их нагрев.

4.2 Оценка трибологических характеристик модифицированных алмазоподобных (DLC) покрытий шлицевых соединений хвостового вала вертолета МИ-26

Процесс работы шлицевого соединения вертолета происходит в среде смазочного материала. Для проведения стендовых испытаний использовали авиационное масло ТСгип, применяемое в трансмиссии вертолета.

Для оценки эффективности покрытия в условиях, приближенных к условиям эксплуатации муфт трансмиссии вертолета, нами спроектирован и создан стенд (рисунок 4.4).

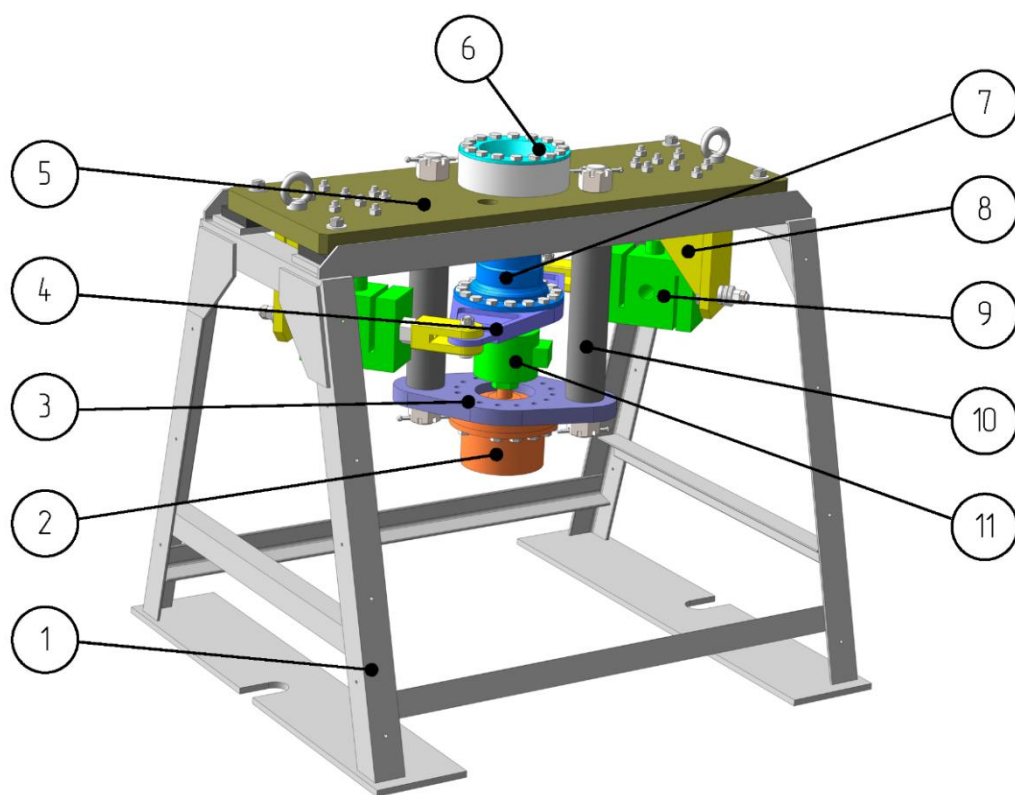


Рисунок 4.4 – Испытательный стенд, имитирующий работу трансмиссионного шлицевого соединения:

1 – станина; 2 – гидроцилиндр; 3 – нижняя плита; 4 – коромысло; 5 – верхняя плита; 6 – образец-наконечник; 7 – образец-стакан; 8 – стойка; 9 – тензорезисторный датчик С2Н-10-С3; 10 – распорка; 11 – тензорезисторный датчик U2В/50KN

При реализации стенда была учтена несоосность ведущего и ведомого звеньев – наконечника с зубьями и стакана со шлицами, что обеспечивается продольным скольжением в паре «зуб – шлиц» и воспроизведением аналогичных по величине нормальных и касательных нагрузок в контактах зубьев и шлицев.

Условия эксплуатации шлицевого соединения на спроектированном стенде достигаются за счет малых перемещений части муфты, обеспечиваемых гидроцилиндром, а также статическим крутящим моментом, создаваемым парой сил.

Режим испытания муфты, а именно момент нагрузки, амплитуда и частота перемещения элемента шлицевой пары, соответствует эксплуатационному, что создает возможность применять разработанный стенд при сравнительных испытаниях покрытий в условиях форсированного режима.

Стенд состоит из нижней части станины 1, на которой располагается массивная плита 5 через демпфирующие прокладки. Верхняя плита является основанием для закрепления: наконечника 6 шлицевой муфты, двух колон распорок 10, замыкающих силовой контур через нижнюю плиту 3, а также стоек 8 для удержания тензорезисторных датчиков 9. На нижней плите устанавливается гидроцилиндр 2, который создает перемещение стакана 7, жестко закрепленного на коромысле 4 через тензорезисторный датчик 11. Управление гидроцилиндром осуществляется электрогидрораспределителем. Статический крутящий момент создается винтами на стойках через тензорезисторные датчики 9 и коромысло.

Контроль и запись параметров испытаний шлицевых муфт осуществляются при помощи тензометрической станции, которая фиксирует сигналы, поступающие с датчиков измерения усилий, осевой нагрузки и изгибающего момента.

Работа стенда обеспечивает имитацию эксплуатационных условий работы шлицевых муфт хвостовой трансмиссии вертолета. В частности, передача крутящего момента и воспроизведение динамических осевых нагрузок, создаваемых силовыми элементами, аналогичны воспроизведению нагрузок, создаваемых приводом трансмиссии и отклонениями валов трансмиссии от оси вращения. Для этого на установленные элементы шлицевой муфты прикладывается пара сил с помощью винтов, осуществляется нагружение испытываемого изделия изгибающим моментом. Возвратно-поступательное перемещение с амплитудой и частотой, задаваемыми распределителем стакана муфты, осуществляется с помощью гидроцилиндра.

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

Величина статического крутящего момента измеряется тензорезисторными датчиками С2Н-10-С3, а нагрузки в осевом направлении – тензорезисторным дат-

чиком U2B/50KN. Регистрация сигналов осуществляется анализатором спектров ZET 017-T8.

Испытания проводились при следующих режимах:

- возвратно-поступательное движение наконечника относительно неподвижного стакана;
- частота перемещения частотой 50 Гц;
- амплитуда перемещения 100 ± 5 мкм;
- нормальная нагрузка 24 300 Н, 30 000 Н;
- продолжительность испытания 500 000, 1 000 000 циклов.

Испытаниям подвергались образцы:

- № 00, № 10 – стакан и наконечник муфты, прошедшие полный цикл заводских операций изготовления, включая термообработку, цементацию внешних шлицевых зубьев наконечника и азотирование внутренних шлицевых зубьев стакана;
- № 01, № 11 – стакан и наконечник муфты, прошедшие полный цикл заводских операций изготовления, включая термообработку, цементацию внешних шлицевых зубьев наконечника и азотирование внутренних шлицевых зубьев стакана, с нанесенным на поверхность зубьев DLC-покрытием;
- № 02, № 12 – стакан и наконечник муфты, прошедшие полный цикл заводских операций изготовления, включая термообработку, цементацию внешних шлицевых зубьев наконечника и азотирование внутренних шлицевых зубьев стакана, с нанесенным на поверхность зубьев покрытием системы CrAlSiN (в качестве внутреннего слоя) со слоем DLC-покрытия (в качестве наружного слоя);
- № 03, № 13 – стакан, прошедший глубокое вакуумное азотирование, термообработку, поверхностное легирование Hf и Nb, с нанесенным на поверхность зубьев DLC-покрытием, а наконечник – прошедший полный цикл заводских операций изготовления, включая термообработку и азотирование внутренних шлицевых зубьев.

Для определения параметров износа и локальных дефектов поверхности неразрушающим методом применялся 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 (рисунки 4.5, 4.6).

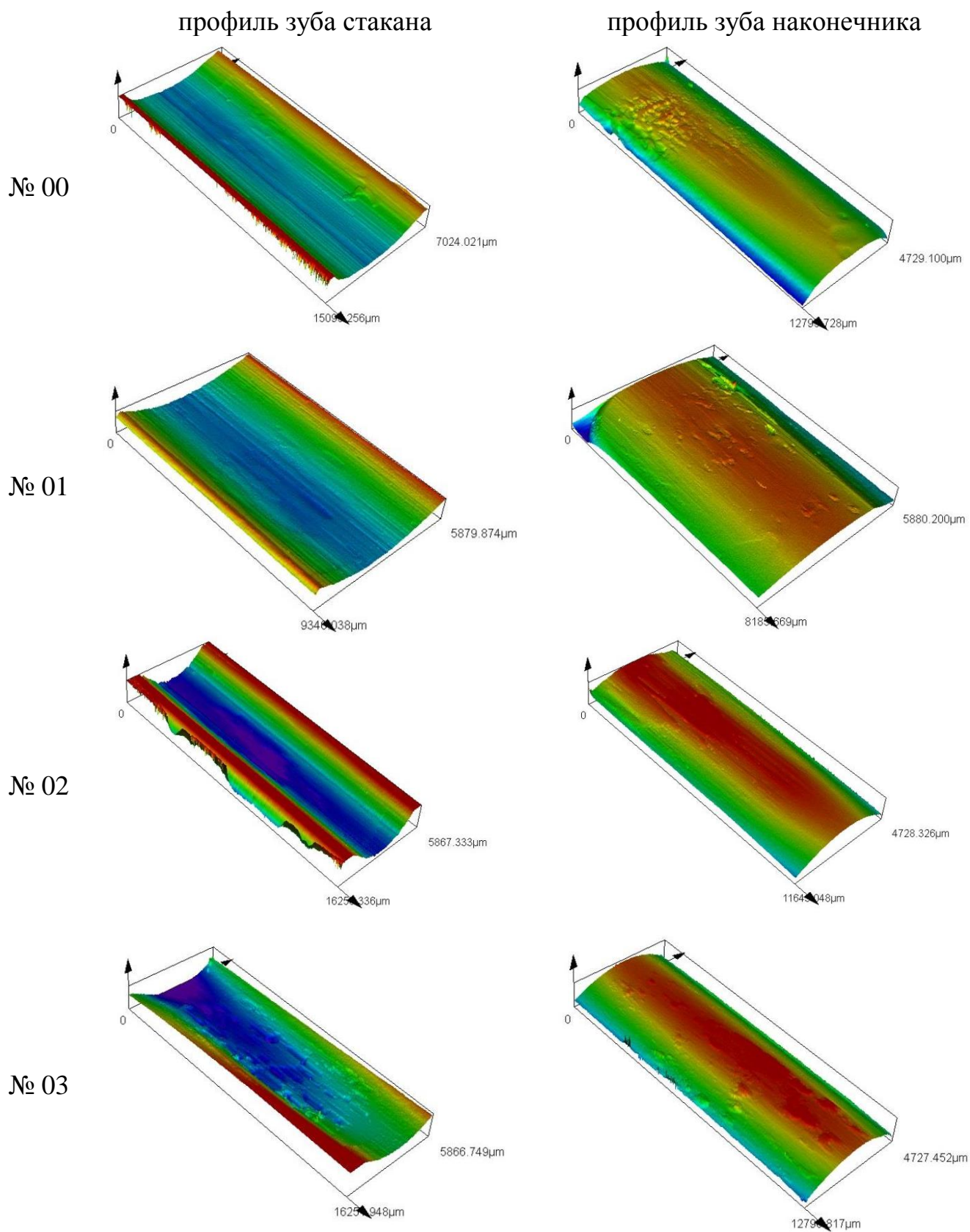


Рисунок 4.5 – Морфология поверхности зубьев после стендовых испытаний
при режимах 24 300 Н, 500 000 циклов

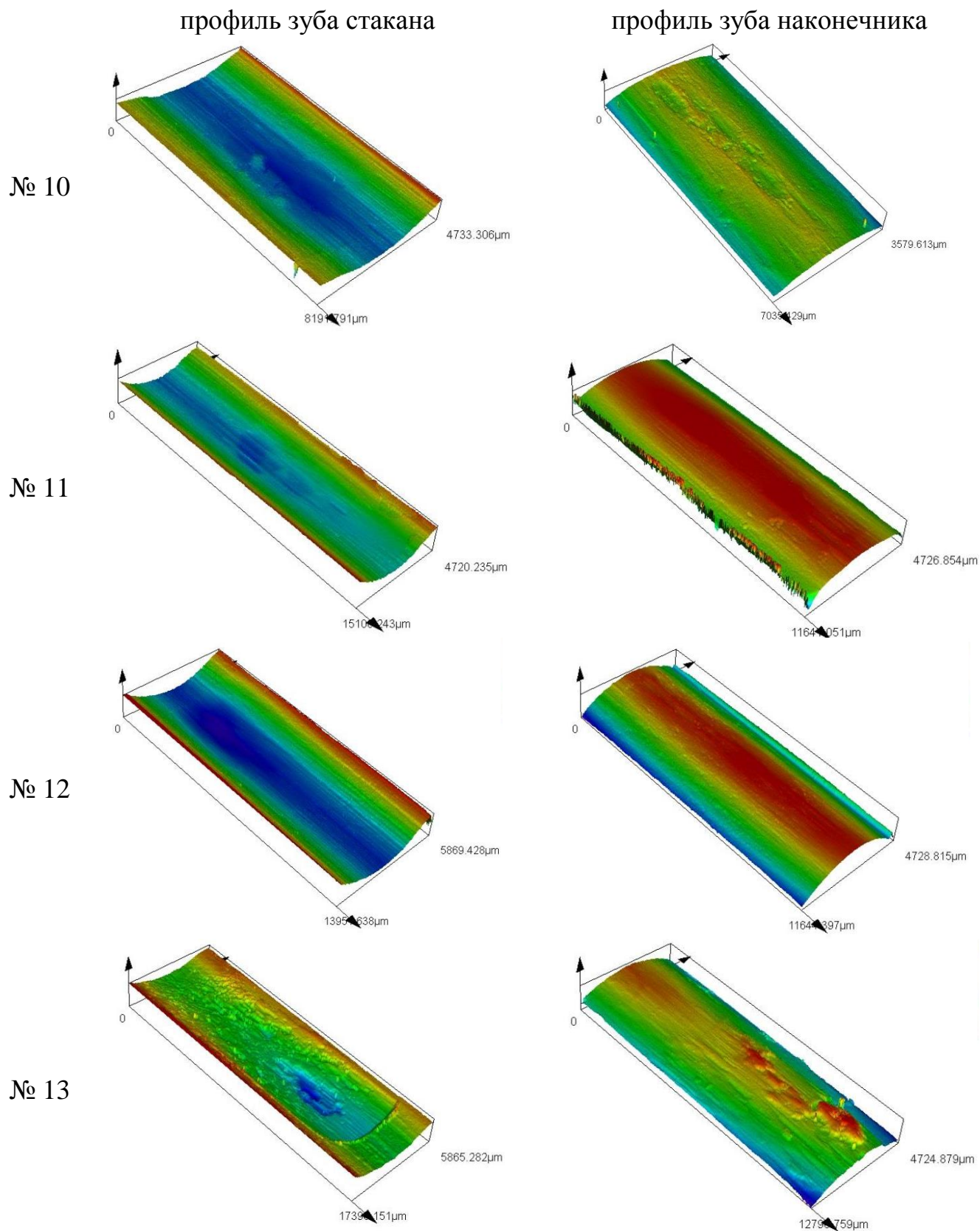


Рисунок 4.6 – Морфология поверхности зубьев после стендовых испытаний

при режимах 30 000 Н, 1 000 000 циклов

В результате исследования морфологии поверхности определены объемы износа трущихся сопряжений (рисунки 4.7, 4.8) и интенсивность их износа (таблица 4.1).



Рисунок 4.7 – Гистограмма распределения объема износа трущихся сопряжений шлицевой муфты при режимах стендовых испытаний 24 300 Н, 500 000 циклов

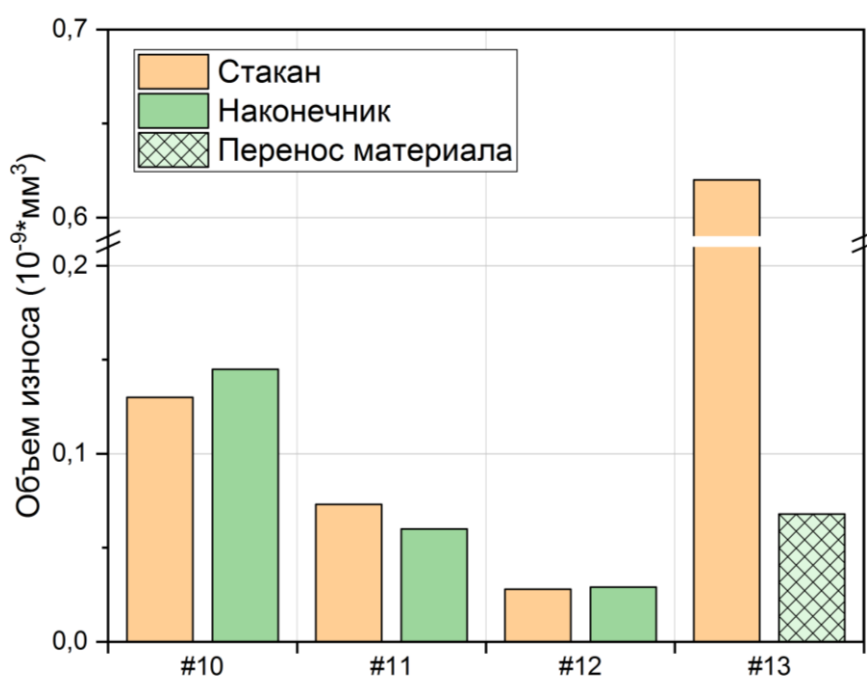


Рисунок 4.8 – Гистограмма распределения объема износа трущихся сопряжений шлицевой муфты при режимах стендовых испытаний 30 000 Н, 1 000 000 циклов

Таблица 4.1 – Результаты оценка износа деталей трущихся сопряжений при стендовых испытаниях

Образец	Материал покрытия	Объем износа зуба стакана, $10^{-9} \cdot \text{мм}^3$	Объем износа зуба наконечника, $10^{-9} \cdot \text{мм}^3$	Интенсивность изнашивания зуба стакана, $10^{-7} \cdot \text{мм}^3/\text{Н/м}$	Интенсивность изнашивания зуба наконечника, $10^{-7} \cdot \text{мм}^3/\text{Н/м}$
24 300 Н, 500 000 циклов					
№ 00	Стандарт	0,071	0,11	15,78	24,44
№ 01	DLC	0,038	0,029	8,44	6,44
№ 02	(CrAlSi)N+DLC	0,01	0,011	2,22	2,44
№ 03	Легирование (Nb+Hf)+DLC	0,309	-0,099	68,67	-2
30 000 Н, 1 000 000 циклов					
№ 10	Стандарт	0,13	0,145	11,7	13,05
№ 11	DLC	0,073	0,06	6,57	5,4
№ 12	(CrAlSi)N+DLC	0,028	0,029	2,52	2,61
№ 13	Легирование (Nb+Hf)+DLC	0,62	-0,146	55,8	-13,14

Результаты проведенных стендовых испытаний показывают эффективность применения в тяжелонагруженных трибосопряжениях покрытий системы (CrAlSi)N+DLC.

Выводы по главе 4

1. Использование DLC-покрытий, нанесенных на подложку после её вакуумного ионно-плазменного легирования (ионной имплантации) ниобием и гафнием, резко ухудшает износостойкость и способствует переносу материала покрытия со стакана на наконечник.

2. Покрытие системы (CrAlSi)N+DLC способствует снижению объема износа в 4,5 раза при режиме испытаний с нагрузкой 30 000 Н и количестве пройденных циклов 1 000 000.

Полученные данные связаны с тем, что комбинированное покрытие (CrAlSi)N+DLC, по замыслу его нанесения, сочетает высокую твердость и изно-

состоятельность нитридной системы, расположенной на подложке, и высокие трибологические свойства (прежде всего, μ) внешнего алмазоподобного слоя (DLC). Кроме того, нитридный слой такого покрытия имеет более высокую адгезию к азотированной поверхности стакана, чем DLC (о чем говорилось в главе 3: см. выводы, п. 3). При жестких режимах испытаний с высокой нагрузкой даже ионная имплантация Nb+Hf не может настолько повысить адгезию углеродного DLC-покрытия к азотированной поверхности стакана (разнородные материалы!), чтобы гарантировать отсутствие переноса материала покрытия со стакана на наконечник. К тому же уровень механических характеристик исследованных DLC-покрытий (а вместе с ними и износостойкость) при использованных жестких режимах эксплуатации оказывается недостаточным. Эти факторы, подтвержденные результатами стендовых испытаний, из всех предложенных в главе 3 (с. 77) типов углеродных DLC-покрытий позволяют рекомендовать к применению в тяжело-нагруженных трибосопряжениях, аналогичных шлицевой муфте хвостовой трансмиссии вертолета, комбинированные покрытия системы (CrAlSi)N+DLC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итогом проведенных исследований стала разработка научно-теоретических и практических критериев создания нового класса металлополимерных трибосистем и технологии формирования алмазоподобных (DLC) покрытий на поверхности трибоконтакта, что позволяет сделать следующие выводы:

1. В результате анализа проведенных теоретических и экспериментальных данных в сфере повышения износостойкости металлополимерных и металлических трибосистем сформулированы обобщенные инновационные рекомендации поиска управления фрикционными свойствами:

– для металлополимерных трибосистем путем определения кинетики и механизма диффузионно-сегрегационного влияния на физико-механические и трибологические характеристики узлов трения и установления на этой основе элементного состава упрочняющих элементов, а также способов и режимов введения их в поверхностные слои металлического контробразца;

– для металлических трибосистем – путем разработки материалов, технологии и режимов модифицирования металлической поверхности с помощью физических методов обработки поверхности и использования алмазоподобных (DLC) покрытий.

2. Путем квантово-химических расчетов и применением рентгенофотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии установлено, что у одних элементов из периодической таблицы Менделеева (бор, молибден, ванадий, марганец, титан) энергия связи атомов с железом больше, чем между атомами самого железа, а у других атомов (сера, фосфор, литий, кремний, медь, никель) энергия связи атомов с железом меньше, чем между атомами самого железа.

3. На основе разработанного способа аттестации элементов, способствующих упрочнению контактирующих сопряжений, предложена технология доставки этих элементов в металлическое контртело.

4. Исследования алмазоподобных покрытий методом РФЭС показали, что по мере приближения к подложке происходит аморфизация структуры покрытия

и доля графитоподобной составляющей возрастает, о чем свидетельствует увеличение доли орбиталей sp^3 у поверхности покрытия.

5. Установлено, что тип подложки оказывает влияние на свойства углеродных покрытий DLC. Сила адгезии углеродной основы DLC и цементованной поверхности подложки выше, чем у азотированной подложки и DLC покрытия, что подтверждается данными физико-механических и трибологических испытаний.

6. В случае разнородной поверхности «покрытие – подложка» положительное действие на адгезию DLC-покрытия оказывает ионная имплантация (легирование) подложки Nb и/или Hf, а также нанесение промежуточных слоев в покрытии из CrAlSiN, что нашло экспериментальное подтверждение для стакана муфты шлицевого соединения вертолета МИ-26 из стали 38Х2МЮА с газовым азотированием.

7. На основе выявленных закономерностей проведены сравнительные стендовые испытания, максимально приближенные к условиям эксплуатации заводских муфт и муфт с покрытиями CrAlSiN + алмазоподобные (DLC), а также покрытия Nb–Hf + DLC.

Установлено, что покрытие системы (CrAlSi)N+DLC способствует снижению объема износа в 4,5 раза.

Полученные в работе зависимости энергии связи железа с различными атомами элементов периодической системы Д.И. Менделеева могут быть использованы в металлургии при добавлении легирующих и примесных добавок в поликристаллические материалы.

Разработанная технология повышения износостойкости металлополимерных трибосистем путем транспортировки с помощью трения упрочняющих элементов в металлическую поверхность открывает перспективу внедрения этого метода в широкий класс узлов трения машин и механизмов.

Для обеспечения безопасности работы тяжело нагруженных узлов трения крайне важна разработка методов достоверного информирования о техническом состоянии этих систем за весь период их работы, прогнозирующего приработочный режим, остаточный ресурс, порог предупреждения и порог опасности.

В настоящее время учеными разработаны и опробованы на практике различные технологии диагностики, прогнозирования и управления механизмами транспортных средств [178–186].

В последние годы помимо развития технических средств регистрации колебаний наземных и воздушных транспортных средств – акустических, виброметрических и тензометрических, всё чаще используется цифровая обработка сигналов, теория автоматического управления и регулирования для повышения точности диагностирования и исключения негативного влияния человеческого фактора. И здесь наиболее перспективным направлением следует считать применение нейронных сетей, т. е. элементов искусственного интеллекта.

Более 50 лет ученые занимаются разработкой, созданием и внедрением нейронных сетей в самые различные отрасли, начиная от авиационной, космической техники и заканчивая медициной.

Важно отметить, что только с появлением быстродействующих ЭВМ задача построения и самообучения нейронных сетей стала реализуемой на практике, и её результаты находят широкое применение [187].

При использовании более сложных топологий нейросетей, таких как рекуррентные сети, long-short term memory (LSTM) и сверточные сети, возможна реализация диагностики более сложных систем, как, например, показано в работе [188], связанной с прогнозированием нагрузки на силовые элементы фюзеляжа вертолета в зависимости от условий полета.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Колесников, В.И. Теплофизические процессы в металлополимерных трибосистемах / В.И. Колесников; РГУПС. – Москва: Наука, 2003. – 279 с.
2. Машков, Ю.К. Повышение износостойкости стальных деталей методом трибоэлектрической обработки / Ю.К. Машков, М.Ю. Байбарацкая, А.А. Пальянов // Омский научный вестник. – 2002. – Вып. 18. – С. 101–103.
3. 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.
4. Бутенко, В.И. Структура и свойства поверхностного слоя деталей трибосистем / В.И. Бутенко. – Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2012. – 367 с.
5. Федоров, С.В. Основы трибоэнергетики физико-химические предпосылки теории совместимости / С.В. Федоров. – Калининград: КГТУ, 2003 – 409 с.
6. 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: труды Всероссийской конференции (г. Москва, 30 ноября – 2 декабря 2009 г.). – Москва: АльянсТрансАтом, 2010. – С. 133–140.
7. Разработка антифрикционных нанокомпозитов на основе химических модифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Часть 1. Механические и триботехнические свойства химически модифицированного СВМПЭ / С.В. Панин [и др.] // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 3. – С. 271–276.
8. Горячева, И.Г. Механика фрикционного взаимодействия / И.Г. Горячева. – Москва: Наука, 2001. – 478 с.
9. Tiusanen, J. Review on the effects of injection moulding parameters on the electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer parts / J. Tiusanen, D. Vlasveld, J. Vuorinen // Composites Science and Technology. – 2012. – Vol. 72, No. 14. – P. 1741–1752.

10. 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.
11. Transfer films and friction under boundary lubrication [J. M. Martin et al.] // *Wear*. – 2000. – Vol. 245, No. 1. – P. 107–115.
12. Wang, H. *Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication* / H. Wang, B. Xu, J. Liu. – Springer, 2012. – 303 p.
13. Friedrich, K. *Tribology of Polymeric Nanocomposites* / K. Friedrich // *Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings*. – Elsevier Science Ltd, 2008. – 568 p.
14. Chung, Y-W. *Micro- and Nanoscale Phenomena in Tribology* / Y-W. Chung. – CRC Press, 2011. – 220 p.
15. Enhanced ultraviolet photoresponse of diamond photodetector using patterned diamond film and two-step growth process / Zh. Liu, D. Zhao, J.-P. Wang, X. Chang, Y. Wang, J. Fu // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2018. – Vol. 89. – P. 110–115.
16. Growth behavior of CVD diamond films with enhanced electron field emission properties over a wide range of experimental parameters / X. Jia, N. Huang, Y. Guo, L. Liu, P. Li, Zh. Zhai, B. Yang, Z. Yuan, D. Shi, X. Jiang // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2018. – Vol. 34. – P. 2398–2406.
17. Bhaumik, A. Tunable charge states of nitrogen-vacancy centers in diamond for ultrafast quantum devices / A. Bhaumik, R. Sachan, J. Narayan // *Carbon*. – 2018. – Vol. 142. – P. 662–672.
18. Nistor, P.A. Diamond Thin Films: Giving Biomedical Applications a New Shine / P.A. Nistor, P.W. May // *J. R. Soc. Interface*. – 2017. Vol. 14. P. 0382–0396.
19. Tribological properties of ultrananocrystalline diamond films: mechanochemical transformation of sliding interfaces / R. Rani, K. Panda, N. Kumar, A.T Kozakov., V.I. Kolesnikov, A.V. Sidashov, I-N. Lin // *Nature-Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – P. 1–16.
20. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, А.О. Андреев, Н.А. Крапивка // *Наука та інновації*. – 2013. – Т. 9, № 5. – С. 32–39.

21. Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrHfVNb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства / А.Д. Погребняк, И.В. Якущенко, G. Abadias, P. Chartier, О.В. Бондар, В.М. Береснев, Y. Takeda, О.В. Соболев, К. Oyoshi, А.А. Андреев, Б.А. Мукушев // *Сверхтвердые материалы*. – 2013. – № 6. – С. 3–19.

22. Ивченко, М.В. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCo-NiCu: гипотезы и экспериментальные факты / М.В. Ивченко, В.Г. Пушин, N. Wanderka // *ЖТФ*. – 2014. – Т. 84, Вып. 2. – С. 57–69.

23. Gleiter, H. Nanocrystalline materials / H. Gleiter // *Prog. Mater. Sci.* – 1989. – Vol. 33. – P. 223–315.

24. Carvalho, N.J.M. Microstructure investigation of magnetron sputtered WC/C coatings deposited on steel substrates / N.J.M. Carvalho, J.Th.M. de Hosson // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 388. – P. 150–159.

25. Carvalho, N.J.M. Nanoindentation study of PVD WC-C coating supported by cross-sectional electron microscopy observation / N.J.M. Carvalho, J.Th.M. de Hosson // *Surf. Eng.* – 2001. – Vol. 17. – P. 105–111.

26. Андреев, А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А.А. Андреев, В.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. – 278 с.

27. 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. – Москва: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2012. – 368 с.

28. Азаренков, Н.А. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2007. – 576 с.

29. Нанесение тонкопленочного упрочняющего покрытия на поверхности сложного профиля типа зубчатых колес / А.П. Тополянский, П.А. Тополянский, Н.А. Соснин, С.А. Ермаков // *Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической*

оснастки: материалы 9-й Международной практической конференции. – Санкт-Петербург: СПбПУ им. Петра Великого, 2007. – С. 262–270.

30. Тополянский, П.А. Плазменные технологии упрочнения / П.А. Тополянский // РИТМ Машиностроения. – 2016. – № 3. – С. 28–32.

31. Крагельский, И.В. Основы расчётов на трение и износ / И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. – Москва: Машиностроение, 1977. – 526 с.

32. Малмейстер, А.К. Сопротивление жёстких полимерных материалов / А.К. Малмейстер, В.П. Тамуж, Г.А. Петерс. – Рига: Зинатне, 1972. – 498 с.

33. Bowden, F. P. The Friction and Lubrication on Solids. Pt. 1 / F.P. Bowden, D. Tabor. – Oxford: Clarendon Press, 1971. – 391 p.

34. Lankaster, J.K. Basic mechanism of friction and wear of polymers / J.K. Lankaster // Plast. and Polymers, 1973. – Vol. 41, No. 156. – P. 297–306.

35. Lee, L.N. Advances in Polymer Friction and Wear / L.N. Lee. – New York – London: Plenum Press, 1975. – P. 93–101.

36. Moore, D. Friction and Lubrication of Elastomers / D. Moore. – Oxford and New York: Pergamon, 1972. – 288 p.

37. Белый, В.А. Деформация и адгезия при трении полимеров / В.А. Белый, А.И. Свириденко // Теория трения, износа и проблемы стандартизации: материалы Всесоюзной научной конференции. – Брянск: Приок. кн. изд-во. Брян. отд-ние, 1978. – С. 28–44.

38. Боуден, Ф.П. Трение и смазка твёрдых тел: пер. с англ. / Ф.П. Боуден, Д. Тейбор ; под ред. И.В. Крагельского. – Москва: Машиностроение, 1968. – 544 с.

39. Tabor, D. The wear of Non-Metallic Materials. Paper 1 / D. Tabor // 3rd Leeds-Lyons Symposium in Tribology. – Leeds, Sept. Lyon, 1976. – P. 147–154.

40. Tanaka, K. Friction and Deformation of Polymers / K. Tanaka // J. Phys. Soc. Jap. – 1961. – Vol. 16. – 2003 p.

41. Дерягин, Б.В. Некоторые закономерности внешнего трения полимеров / Б.В. Дерягин, Ю.П. Топоров, А.М. Смирнова // Пластмассы в подшипниках скольжения. – Москва: Наука, 1965. – С. 26–33.

42. Tomlinson, G.A. Molecular Theory of Friction / G.A. Tomlinson // *Phil. Magazine.* – 1929. – Vol. 7, No. 3. – P. 905–927.
43. Чичинадзе, А.В. Расчёт и исследование внешнего трения при торможении / А.В. Чичинадзе. – Москва: Наука, 1967. – 230 с.
44. Кудинов, В.А. Температурная задача трения и явление наростообразования при резании и трении / В.А. Кудинов // Труды III Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах. – Москва: Изд-во АН СССР, 1960. – Т. 2. – С. 78–91.
45. Коровчинский, М.В. Основы теории термического контакта при локальном трении / М.В. Коровчинский // Новое в теории трения. – Москва: Наука, 1966. – С. 98–143.
46. Пыжевич, Л.М. Расчет фрикционных тормозов / Л.М. Пыжевич. – Москва: Машиностроение. 1964. – 228 с.
47. Левицкий, М.П. О температуре поверхности трения твердых тел / М.П. Левицкий // *Техническая физика.* – 1949. – Вып. 9. – С. 455–468.
48. Евдокимов, Ю.А. Тепловой расчет пластмассовых подшипников скольжения строительных и грузоподъемных машин / Ю.А. Евдокимов // Труды РИИЖТ. – Москва: Транспорт, 1968. – Вып. 72. – С. 12–57.
49. Blok, H. Measurement of Temperature Flashes of Gear Teeth under extreme Pressure Conditions / H. Blok // *Inst. Meth. Eng., Proc. Gen Discussion of Lubricating and Lubricants.* – 1937. – Vol. 2, No. 13–15. – Group 3. – P. 14–20.
50. Holm, R. Temperature development in a heated contact with application to sliding contact / R. Holm, // *J. Appl. Mech.* – 1952. – Vol. 19, № 3. – P. 369.
51. Иегер, Д.К. Движущиеся источники тепла и температура трения / Д.К. Иегер // *Прикладная механика и машиностроение.* – 1952. – № 6. – С. 22–39.
52. Archard, J.F. The Temperature of Rubbing Surfaces / J.F. Archard // *Wear.* – 1959. – Vol. 2, No. 6. – P. 438–455.
53. Ling, F.F. On Kinetic Friction between Unlubricated metallic Surfaces / F.F. Ling, K. Saibel // *Wear.* – 1957. – Vol. 1, No. 3. – P. 1011–1019.

54. Fazekas, G.A. Temperature Gradients and Heat Stresses in Brake. Drums / G.A. Fazekas // SAE Trans. – 1953. – Vol. 61. – P. 279–303.
55. King, R.T. The Effect of Temperature in the Mechanical Properties and the Friction of Plastics / R.T. King, D. Tabor // Proc. Phys. Soc. – 1963. – Vol. 3. – P. 728–739.
56. Митрович, В.П. Исследование трения полиамидов по стали / В.П. Митрович. – Москва: Наука, 1963. – 109 с.
57. Бертенев, Г.М. Трение и износ полимеров / Г.М. Бертенев, В.В. Лаврентьев. – Ленинград: Химия, 1972. – 240 с.
58. Мейнстер, П.Г. Определение механических свойств полимерных материалов / П.Г. Мейнстер, А.Д. Курицина. – Москва: Наука, 1962. – 97 с.
59. Евдокимов, Ю.А. Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа / Ю.А. Евдокимов, В.И. Колесников, А.И. Тетерин. – Москва: Наука, 1980. – 228 с.
60. Евдокимов, Ю.А. Электрические явления и перенос при трении пластмасс по металлу / Ю.А. Евдокимов, С.С. Санчес // Электрохимические процессы при трении и использование их для борьбы с износом: тезисы Всесоюзной конференции. – Одесса, 1973. – С. 147–149.
61. Билик, Ш.М. Влияние направления стекания электрических зарядов, образующихся при трении, на износ металлополимерной пары / Ш.М. Билик, В.П. Цуркан // Теория смазочного действия и новые материалы. – Москва: Наука, 1965. – С. 222–224.
62. Поляков, А.А. О водородном износе / А.А. Поляков, И.В. Крагельский, Д.Н. Гаркунов // Доклады Академии наук СССР. – 1970. – Т. 195. № 3. – С. 666–668.
63. Дерягин, Б.В. Адгезия / Б.В. Дерягин, Н.А. Изотова. – Москва – Ленинград: Изд-во АН СССР, 1949. – 244 с.
64. Леб, Л.Б. Статическая электризация: пер. с англ. / Л.Б. Леб. – Москва: Госэнергоиздат, 1963. – 408 с.

65. Корнфельд, М.И. Электрические заряды поверхности щелочно-галоидного кристалла / М.И. Корнфельд // ФТТ. – 1971. – Т. 13. – Вып. 2. – С. 474–479.

66. Боев, С.Г. О заряджении образцов щелочно-галоидных монокристаллов при деформации / С.Г. Боев, А.И. Галанов // Тезисы VII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. – Ташкент. 1979. – С. 67–68.

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

68. Белый, В.А. Влияние надмолекулярных образований на процессы трения полимеров / В.А. Белый // О природе трения твердых тел. – Минск: Наука и техника, 1971. – С. 168–190.

69. Гороховский, Г.А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов / Г.А. Гороховский. – Киев: Наукова думка, 1972. – 152 с.

70. 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.

71. Бершадский, Л.И. Адаптивность и обучаемость трибосистем / Л.И. Бершадский. – Киев: Техника, 1987. – 219 с.

72. Бершадский, Л.И. Структурная термодинамика трибосистем / Л.И. Бершадский // Проблемы трения и изнашивания. – Киев, 1982. – Вып. 21. – С. 10–25.

73. Хайнике, Г. Трибохимия / Г. Хайнике. – Москва: Мир, 1987. – 584 с.

74. Роль диффузионных и сегрегационных процессов в контактно-усталостном разрушении рабочей поверхности железнодорожного колеса в металлополимерном сопряжении / В.И. Колесников, А.Т. Козаков, А.В. Сидашов, В.Н. Кравченко, А.П. Сычев // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2006. – № 8. – С. 22–32.

75. Гаркунов, Д.Н. Развитие исследований водородного износа и новые задачи / Д.Н. Гаркунов, А.А. Поляков // Исследование водородного износа. – Москва: Наука, 1977. – С. 3–12.
76. Гельд, П.В. Водород и несовершенства структуры металла / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. – Москва: Metallurgia, 1979. – 221 с.
77. Мороз, Л.С. Водородная хрупкость металлов / Л.С. Мороз, Б.Б. Чечулин. – Москва: Metallurgia, 1967. – 256 с.
78. Поляков, А.А. О механизме водородного износа / А.А. Поляков // Исследование водородного износа. – Москва: Наука, 1977. – С. 13–18.
79. Колесников, И.В. Диффузионные и сегрегационные процессы в тяжело нагруженных узлах трения / И.В. Колесников // Вестник ДГТУ. – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 125–132.
80. Поляков, А.А. Выделение водорода в процессе трения в деталях машин / А.А. Поляков Д.Н. Гаркунов // Проблемы трения и изнашивания. – Киев: Техника, 1974. – Вып. 4. – С. 145–149.
81. Колесников, И.В. Межатомные взаимодействия на поверхностях металлополимерного трибосопряжения / И.В. Колесников // Мир транспорта. – 2015. – № 1. – С. 16–27.
82. Рачински, В. Влияние различных факторов на водородную хрупкость железа и стали / В. Рачински, М. Смяловски // Защита металлов. – 1967. – Т. 3, № 3. – С. 267–277.
83. Симаков, Ю.С. Механохимическое структурирование полимеров в процессе трения / Ю.С. Симаков // Пластмассы и твердые смазки в тяжело нагруженных узлах трения машин. – Челябинск: ЧПИ, 1974. – С. 38–39.
84. Троцан, А.И. Теория и практика микролегирования с учетом межкристаллитной внутренней адсорбции / А.И. Троцан, И.Л. Бродский, А.И. Ищенко. – Киев: Ин-т материаловедения НАНУ, 2010. – 270 с.
85. Hondros, E.D. Surface Energies of Solid Metal Alloys. Surface Phenomena of Metals: S. C. I. Monograph no. 28 / E.D. Hondros, D. McLean ; Society of Chemical Industry. – London, 1968. – P. 39.

86. Взаимодействие молекул фосфорсодержащих неорганических присадок с поверхностью железа: квантово-химический анализ / В.И. Колесников, Ю.Ф. Мигаль, М.А. Савенкова, Д.Н. Солодовникова // Вестник РГУПС. – 2013. – № 3. – С. 153–160.

87. Белый, А.В. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев / А.В. Белый, Г.Д. Карпенко, Н.К. Мышкин. – Москва: Машиностроение, 1991. – 192 с.

88. Береснев, В.М. Экологически безопасное вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий / В.М. Береснев, Д.Л. Перлов, А.Д. Федоренко. – Харьков: ХИСП, 2003. – 292 с.

89. Excimer pulsed laser deposition and annealing of YSZ nanometric films at Si substrates / A.P. Caricato, G. Barucca, A. di Cristoforo [et al.] // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 248. – P. 270–275.

90. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum / S. Amoruso, G. Ausanio, C. de Lisio [et al.] // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 247. – P. 71–75.

91. Deposition technologies for films and coatings / R.F. Bunshah [et al.]. – Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publications. – 1982. – 489 p.

92. Poate, J.M.. Surface modification and alloying by laser, ion, and electron beams / J.M. Poate, G. Foti, D.C. Jacobson. – New York: Plenum Press, 1983.– 243 p.

93. Григорьянц, А.Г. Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 3. Методы поверхностной лазерной обработки / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов. – Москва: Высшая школа, 1987. – 191 с.

94. Данилин, Б.С. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – Москва: Радио и связь, 1982. – 287 с.

95. Сыркин, В.Г. CVD-метод – химическое парофазное осаждение / В.Г. Сыркин. – Москва: Наука, 2000. – 47 с.

96. Локтев, Д.А. Методы нанесения износостойких покрытий и оборудование для их реализации / Д.А. Локтев // Стружка. – 2004. – Декабрь. – С. 6–11.

97. Ионно-лучевая ионно-плазменная модификация материалов / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк, В.С. Русаков, Т.Э. Туркебаев. – Москва: МГУ, 2005. – 638 с.
98. Ченг, Ли. Молекулярно-лучевая эпитаксия / Ли Ченг, К. Плот. – Москва: Мир, 1989. – 387 с.
99. Savchenko, A. Transforming Graphene / A. Savchenko // Science. – 2009. – Vol. 323. – P. 589–590.
100. Chen, P. Characterization of the condensed carbon in detonation soot / P. Chen, F. Huang, S. Yun // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – P. 2093–2099.
101. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы, получение, свойства, применение / В.Ю. Долматов. – Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2011. – 536 с.
102. Буркат, Г.К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов // ФТТ. – 2004. – Т. 46. – Вып. 4. – С. 685–692.
103. Нерушев, О.А. Кинетика образования фуллеренов при электродуговом испарении графита / О.А. Нерушев, Г.И. Сухинин // ЖТФ. – 1997. – Т. 67, № 2. – С. 41–49.
104. Кластерная структура частиц фуллеренсодержащей сажи и порошок фуллеренов C₆₀ / О.П. Горелик, Г.А. Дюжев, Д.В. Новиков [и др.] // ЖТФ. – 2000. – Т. 70. – Вып. 11. – С. 118–125.
105. Komarov, F.F. Carbon Nanotubes: Present and Future / F.F. Komarov, A.M. Mironov // Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – Vol. 5, No. 3. – P. 411–429.
106. Senthilkumar, R. Experimental investigation on carbon nano tubes coated brass rectangular extended surface / Rajendran Senthilkumar, Sethuramalingam Prabhu, Marimuthu Cheralathan // Applied Thermal Engineering. – 2013. – Vol. 50. – P. 1361–1368.
107. Ion-beam-deposited polycrystalline diamondlike films / E.G. Spencer, P.H. Schmidt, D.C. Joy, F.J. Sansalone // Appl. Phys. Lett. – 1976. – Vol. 29. – P. 118–120.
108. Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – Москва: Техносфера, 2011. – 752 с.

109. Lifshitz, Y. Diamond-like carbon – Present status / Y. Lifshitz // *Diamond Relat. Mater.* – 1999. – Vol. 8. – P. 1659–1676.
110. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // *Mater. Sci. Eng.* – 2002. – Vol. R 37. – P. 129–281.
111. Wanstrand, O. Mechanical and tribological evaluation of WC/C coatings / O. Wanstrand, M. Larsson, P. Hedenqvist // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 111. – P. 247–254.
112. Cui, F.Z. A Review of Investigations on Biocompatibility of Diamond Like Carbon and Carbon Nitride Films / F.Z. Cui, D.J. Li // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 131. – P. 481–487.
113. Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий / А.Д. Погребняк, А.А. Лозован, Г.В. Кирик, Н.Н. Щитов [и др.]. – Москва: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 344 с.
114. Nanoindentation-induced deformation behaviour of diamond-like carbon coatings on silicon substrates / Ayesha J. Haq, P.R. Munroe, M. Hoffman, P.J. Martin, A. Bendavid // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 515, Iss. 3. – P. 1000–1004. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.074>.
115. Goel, S. Can a carbon nano-coating resist metallic phase transformation in silicon substrate during nanoimpact? / Saurav Goel, Anupam Agrawal, Nadimul Haque Faisal // *Wear.* – 2014. – Vol. 315. – P. 38–41.
116. Miyake, S. Evaluation of protuberance and groove formation in extremely thin DLC films on Si substrates due to diamond tip sliding by atomic force microscopy / Shojiro Miyake, Shohei Yamazaki. // *Wear.* – 2014. – Vol. 318. – P. 135–144.
117. Donnet, Ch. Tribology of Diamond-Like Carbon Films / Christophe Donnet, Ali Erdemir // *Fundamentals and Applications.* – Springer, 2011. – 665 p.
118. Tribological Characteristics of Nanosized Carbon Coatings Obtained by the Pulsed Vacuum_Arc Method on the Modified TiNi Surface / M.G. Kovaleva, A.Ya. Kolpakov, A.I. Poplavskii, I.Yu. Goncharov, M.S. Prozorova, M.Yu. Arsenko, M.Yu. Smolyakova // *Journal of Friction and Wear.* – 2012. – Vol. 33, No. 4. – P. 260–265.

119. Charitidis, C.A. Nanotribological Behavior of Carbon Based Thin Films: Friction and Lubricity Mechanisms at the Nanoscale / C.A. Charitidis, E.P. Koumoulos, D.A. Dragatogiannis // *Lubricants*. – 2013. – Vol. 1(2). – P. 22–47.

120. Charitidis, C.A. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review / C.A. Charitidis // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* – 2010. – Vol. 28. – P. 51–59.

121. Grierson, D.S. Nanotribology of carbon-based materials / D.S. Grierson, R.W. Carpick // *Nanotoday*. – 2007. – Vol. 2. – P. 12–21.

122. Transition from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: Entering a new regime of ultralow friction / A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gnecco, E. Meyer // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – P. 134301.

123. Stick-slip motion in spite of a slippery contact: Do we get what we see in atomic friction? / S.Y. Krylov, J.A. Dijksman, W.A. van Loo, J.W.M. Frenken // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 97. – P. 166103.

124. The role of hydrogen on the friction mechanism of diamond-like carbon films / C. Donnet, J. Fontaine, A. Grill, T. le Mogne // *Tribol. Lett.* – 2001. – Vol. 9. – P. 137–142.

125. How to restore superlow friction of DLC: The healing effect of hydrogen gas / J. Fontaine, M. Belin, T. le Mogne, A. Grill // *Tribol. Int.* – 2004. – Vol. 37. – P. 869–877.

126. Towards high adherent and tough a-C coatings / S.Z. Xuan, L. Bui, X.T. Zeng, X. Li // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 482. – P. 138–145.

127. Leyland, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite film approach to optimized tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. – 2000. – Vol. 246. – P. 1–10.

128. Friction and wear mechanisms of smooth diamond films during sliding in air and dry nitrogen / A. Erdemir, M. Halter, G.R. Fenske, C. Zuiker, R. Csencsits, A.R. Krauss, D.M. Gruen // *Tribol. Trans.* – 1997. – Vol. 40. – P. 667–673.

129. Mechanical properties of PECVD hydrogenated amorphous carbon coatings via nanoindentation and nanoscratching techniques / P. Bruno, G. Cicala, A.M. Losacco, P. Decuzzi // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 180–181. – P. 259–264.

130. Effects of water environment on tribological properties of DLC rubbed against brass / M. Uchidate, H. Liu, A. Iwabuchi, K. Yamamoto // *Wear.* – 2009. – Vol. 267. – P. 1589–1594.

131. Enhanced tribological performances of nanocrystalline diamond film / A. Schneider, D. Steinmueller-Nethl, M. Roy, F. Franek // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* – 2010. – Vol. 28. – P. 40–50.

132. Carpinteri, A. Size-scale effects on the friction coefficient / A. Carpinteri, M. Paggi // *Int. J. Solids Struct.* – 2005. – Vol. 42. – P. 2901–2910.

133. Nanotribology of carbon-based thin films: The influence of film structure and surface morphology / E. Riedo, J. Chevrier, F. Comin, H. Brune // *Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 477. – P. 25–33.

134. The effect of contact area on nano/micro-scale friction / E.S. Yoon, R.A. Singh, H.J. Oh, H. Kong // *Wear.* – 2007. – Vol. 259. – P. 1424–1430.

135. Drexler, K.E. Molecular Manufacturing: Perspectives on the Ultimate Limits of Fabrication / K.E. Drexler // *Phil. Trans. R. Soc. London A.* 1995, 353, 323–331.

136. Drexler, K.E. Building Molecular Machine Systems / K.E. Drexler // *Trends in Biotechnology.* – 1999. – Vol. 17 (1). – P. 5–7.

137. Bauschlicher, Ch.W. Chemical Storage of Data: Diamond Memory / Ch.W. Bauschlicher, A. Ricca, R. Merkle // *Nanotechnology.* – 1997. – Vol. 8. – P. 1–5.

138. Bauschlicher, Ch.W. Differentiating between hydrogen and fluoride on a diamond surface / Ch.W. Bauschlicher, M. Rosi // *Theor. Chem. Acta.* – 1997. – Vol. 96. – P. 213–216.

139. Wong, C.H. Friction at Nanoscale / C.H. Wong // *J. Appl. Mech. Eng.* – 2012. – Vol. 1. – P. 1–2.

140. Sidashov, A.V. Nonequilibrium processes of segregation and diffusion in metal-polymer tribosystems / A.V. Sidashov, I.V. Kolesnikov // *AIP Conference Proceedings.* – 2017. – Vol. 1915.

141. Sidashov, A.V. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Tribocontact Surface after Laser Modification / A.V. Sidashov, A.T. Kozakov, S.I. Yaresko // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 870. – P. 298–302.

142. Колесников, В.И. Совместимость химических элементов на границах зерен и ее влияние на износостойкость стали / В.И. Колесников, Ю.Ф. Мигаль, Е.С. Новиков // *ПОЛИКОМТРИБ-2015: тезисы докладов Международной научно-технической конференции / Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси*. – 2015. – С. 179.

143. Взаимодействие атомов примесных и легирующих элементов с поверхностью зерен в стали / В.И. Колесников, Ю.Ф. Мигаль, В.Н. Доронькин, Е.С. Новиков, И.В. Колесников // *Вестник Южного научного центра РАН*. – 2012. – Т. 8, № 4. – С. 27–33.

144. Моделирование процессов трения и изнашивания на атомном уровне / В.И. Колесников, Ю.Ф. Мигаль, Е.С. Новиков, И.В. Колесников // *Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения*. – 2012. – № 3 (47). – С. 162–168.

145. Колесников, В.И. Факторы, влияющие на распределение механических характеристик железнодорожного колеса в условиях циклического нагружения / В.И. Колесников, А.Т. Козаков, А.В. Сидашов // *Деформация и разрушение материалов*. – 2007. – № 12. – С. 38–42.

146. Braun, O.M. Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction / O.M. Braun, A.G. Naumovets // *Surf. Sci. Reports*. – 2006. – Vol. 60. – P. 79–158.

147. Мигаль, Ю.Ф. Взаимодействие атомов элементов первых четырех периодов с поверхностью зерен в стали / Ю.Ф. Мигаль, В.Н. Доронькин, Е.С. Новиков // *ТРАНСПОРТ-2012: труды Всероссийской научно-практической конференции: в 3 ч. / Ростовский государственный университет путей сообщения*. – Ростов-на-Дону, 2012. – С. 114–116.

148. Новиков, Е.С. Взаимодействие атомов элементов первых пяти периодов с поверхностью зерен в стали / Е.С. Новиков // *ТРАНСПОРТ-2013: Труды Международной научно-практической конференции / ФГБОУ ВПО «Ростовский*

государственный университет путей сообщения». – Ростов-на-Дону, 2013. – С. 297–299.

149. Migal, Yu.F. Impurity and alloying elements on grain surface in iron // Yu.F. Migal, V.I. Kolesnikov, E.S. Novikov // *Фундаментальные и прикладные науки сегодня: материалы X Международной научно-практической конференции: в 3 т.* – 2016. – С. 97–100.

150. Орлов, А.Н. Границы зёрен в металлах / А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин // *Достижения отечественного металловедения.* – Москва: Металлургия, 1980. – 156 с.

151. Колесников, И.В. К вопросу о микроскопических исследованиях диффузионных и сегрегационных процессов в тяжело нагруженных трибосистемах // И.В. Колесников, Е.С. Новиков, В.И. Колесников // *Журнал прикладной химии.* – 2019. – Т. 92, № 2. – С. 236–244.

152. Новиков, Е.С. Способ упрочнения стальной поверхности / Е.С. Новиков, А.П. Сычев, Д.С. Мантуров // *ТРАНСПОРТ-2015: труды Международной научно-практической конференции / ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный университет путей сообщения».* – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 41–42.

153. Мигаль, Ю.Ф. Формирование поверхностного слоя узлов трения с повышенной износостойкостью / Ю.Ф. Мигаль, В.И. Колесников, Е.С. Новиков // *Механика и трибология транспортных систем (МехТрибоТранс-2016): сборник докладов Международной научной конференции: в 2 т.* – Ростов-на-Дону, 2016. – С. 213–217.

154. Мигаль, Ю.Ф. Разработка нового метода диффузионного введения упрочняющих элементов в поверхностные слои стали / Ю.Ф. Мигаль, В.И. Колесников, Е.С. Новиков // *Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТ-РИБ-2017): тезисы докладов Международной научно-технической конференции.* – Ростов-на-Дону, 2017. – С. 146.

155. Совместимость химических элементов на границах зерен в стали / В.И. Колесников, Ю.Ф. Мигаль, И.В. Колесников, Е.С. Новиков // *Доклады Академии наук.* – 2015. – Т. 464, № 1. – С. 51.

156. Новиков, Е.С. Исследования влияния бора и его соединений на износостойкость поверхностных слоев колес локомотивов / Е.С. Новиков // Перспективы развития и эффективность функционирования транспортного комплекса юга России: труды Международной научно-практической конференции: в 3 ч. / Ростовский государственный университет путей сообщения. – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 232–234.

157. Новиков, Е.С. Теоретическое обоснование целесообразности разработки методики введения бора в поверхностные слои стали / Е.С. Новиков // ТРАНСПОРТ-2012: труды Всероссийской научно-практической конференции: в 3 ч. / Ростовский государственный университет путей сообщения. – Ростов-на-Дону, 2012. – С. 120.

158. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.-И. Шпис, З. Бемер. – Москва: Металлургия, 1991. – 319 с. (С.133).

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

160. The effect of roughness on the friction and wear of diamond thin film / S.J. Bull, P.R. Chalkar, C. Johnston, V. Moor // Surf. Coat. Technol. – 1993. – Vol. 68. – P. 603–610.

161. Surface chemistry and bonding configuration of ultrananocrystalline diamond surfaces and their effects on nanotribological properties / A.V. Sumant, D.S. Grierson, J.E. Gerbi, J.A. Carlisle, O. Auciello, R.W. Carpick // Phys. Rev. – 2007. – B 76. – Vol. 235329 – P. 1–11.

162. Lurie, P.G. The Diamond Surface. II. Secondary electron emission / P.G. Lurie, J.M. Wilson // Surface Science. – 1977. – Vol. 65. – P. 376–398.

163. Galuska, A.A. Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon / A.A. Galuska, H.H. Madden // Applied Surface Science. – 1988. – Vol. 32. – P. 253–272.

164. Comparison of the C KLL first-derivative auger spectra from XPS and AES using diamond, graphite, SIC and diamond – like-carbon films / Y. Mizokawa, T.

Miyasato, S. Nakamura, K.M. Geib, C.W. Wilmsen // *Surface Science*. – 1987. – Vol. 182. – P. 331–338.

165. Lascovich, J.C. Evaluation of the sp^2/sp^3 ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES / J.C. Lascovich, R. Giorgi, S. Scaglione // *Applied Surface Science*. – 1991. – Vol. 37. – P. 17–21.

166. Direct evaluation of the sp^3 content in diamond-like-carbon films by XPS / P. Me´rel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot // *Applied Surface Science*. – 1998. – Vol. 136. – P. 105–110.

167. Mezzi, A. Surface investigation of carbon films:from diamond to graphite / A. Mezzi, S. Kaciulis. *Surf. Interface Anal.* – 2010. – Vol. 32. – P. 1082–1083.

168. Auger-electron-spectroscopy analysis of chemical states in ion-beam-deposited carbon layers on graphite / H.J. Steffen, C.D. Roux, D. Marton, J.W. Rabalais // *Phys. Rev.* – 1991. – B. Vol. 33, No. 8. – P. 3981–3990.

169. Dayan, M. The Augger Line Shape of Polyethylene and diamond / M. Dayan, S.V. Pepper // *Surface Science*. – 1983. – Vol. 138. – P. 539–560.

170. Dementjev, A.P. Comparison of X-ray-excited Auger Lineshapes of Graphite, Polyethylene and Diamond / A.P. Dementjev, M.N. Petukhov // *Surface and Interface Analysis*. – 1996. – Vol. 23. – P. 517–521.

171. Controlled atmosphere dependent tribological properties of thermally annealed ultrananocrystalline diamond films / N. Kumar, A.T. Kozakov, K.J. Sankaran, A.V. Sidashov. I.N. Lin // *Diamond & Related Materials*. – 2019. – Vol. 97. – P. 107337. – doi.org/10.1016/j.diamond.2019.05.022.

172. Surface and bulk phase analysis of the tribolayer of nanocrystalline diamond films sliding against steel balls / N. Kumar, K.J. Sankaran, A.T. Kozakov, A.V. Sidashov, A.V. Nicolskii, K. Haenen, V.I. Kolesnikov // *Diamond & Related Materials*. – 2019. – Vol. 97. – P. 107372. – doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107372.

173. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и его возможности / Ю.И. Головин. – Москва: Машиностроение, 2009. – 312 с.

174. 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.

175. Структурные аспекты износостойкости вакуумных ионно-плазменных покрытий / В.И. Колесников, О.В. Кудряков, И.Ю. Забияка, Е.С. Новиков, Д.С. Мантуров // Физ. мезомех. – 2020. – Т. 23, № 1. – С. 62–77. DOI 10.23311/1683-805X-2020–11006.

176. Технология повышения износостойкости тяжело нагруженных трибо-систем и их мониторинг / В.И. Колесников, В.Д. Верескун, О.В. Кудряков, Д.С. Мантуров, О.Н. Попов, Е.С. Новиков // Трение и износ. – 2020. – Т. 31, № 2. – С. 228–233.

177. Истирание резин / Г.И. Бродский, В.Ф. Евстратов [и др.]. – Москва: Химия, 1975. – 230 с.

178. Болотин, В.В. Прогнозирование ресурса машин и конструкций / В.В. Болотин. – Москва: Машиностроение, 1984. – 312 с.

179. Лушников, В.В. Вибродиагностика сухого трения в колебательной системе при кинематическом возбуждении вынужденных колебаний / В.В. Лушников // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. – Т. 12, № 1(2). – С. 435–438.

180. Смолин, А.Ю. Анализ упругих волн, генерируемых при контактном взаимодействии. Компьютерное моделирование / А.Ю. Смолин, С.А. Добрынин, С.Г. Псахье // Физическая механика. – 2009. – Т. 12, № 3. – С. 81–90.

181. Методика определения критических точек при трибологических испытаниях с применением метода акустической эмиссии / И.А. Растегаев, Д.Л. Мерсон, А.Ю. Виноградов, А.В. Данюк // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82, № 3. – С. 60–67.

182. Буйло, С.И. Физико-механические, статистические и химические аспекты акустико-эмиссионной диагностики / С.И. Буйло. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2017. – 184 с.

183. Заковоротный, В.Л. Введение в динамику трибосистем / В.Л. Заковоротный, В.П. Блохин, М.И. Алексейчик. – Ростов-на-Дону, 2004. – 680 с.
184. Заковоротный, В.Л. Проблемы динамики транспортных трибосистем / В.Л. Заковоротный, В.В. Шаповалов // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2006. – № 2. – С. 36–43.
185. Коропец, П.А. Динамический гаситель автоколебаний колесной пары / П.А. Коропец // Вестник РГУПС. – Ростов н/Д. – 2002. – № 1. – С. 41–44.
186. Колесников, В.И. Инновационный подход к изучению процессов трения, износа и мониторинга тяжело нагруженных трибосистем / В.И. Колесников, А.Л. Озябкин, Е.С. Новиков // Трение и износ. – 2019. – Т. 40, № 4. – С. 380–388.
187. Соколов, М.П. Нейросетевая диагностика двигателя по параметрам вибрации / М.П. Соколов // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. – 2005. – № 85. – С. 138–142.
188. Liu, A. Use of Artificial Neural Networks for Helicopter Load Monitoring / Andrew Liu, Catherine Cheung, Marcias Martinez // AIAC14 – Fourteenth Australian International Aerospace Congress. – 2011.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акты об использовании результатов диссертационного исследования



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

« 2 » 2020 г.



АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертации
Евгения Сергеевича Новикова

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 Новикова Е.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»;

№ 16-19-10467 «Формирование поверхностного слоя узлов трения с повышенной износостойкостью»;

- Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ)

№ 13-08-00672 «Разработка методов прогнозирования физико-механических свойств неоднородных сред с учетом состава, адгезионных характеристик, структуры и концентрации компонентов с целью создания высокоэффективных трибокомпозитивов»;

№ 13-08-00732 «Исследования и разработка наномодифицированных композиционных полимерных материалов, используемых в качестве покрытий в узлах трения»;

– 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).

Новиковым Е.С. были получены следующие научные результаты при выполнении указанных грантов:

1. Путем квантово-химических расчетов и применением рентгено-фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии установлено, что у одних элементов из периодической таблицы Д. Менделеева (бор, молибден, ванадий, марганец, титан) энергия связи атомов с железом больше, чем между атомами самого железа, а у других атомов (сера, фосфор, литий, кремний, медь, никель) энергия связи атомов с железом меньше, чем между атомами самого железа.

2. Установлено, что тип подложки оказывает влияние на свойства углеродных покрытий DLC. Сила адгезии углеродной основы DLC и цементованной поверхности подложки выше, чем у азотированной подложки и DLC покрытия, что подтверждается данными физико-механических и трибологических испытаний.

3. В случае разнородной поверхности «покрытие – подложка» положительное действие на адгезию DLC-покрытие оказывает ионная имплантация (легирование) подложки Nb и/или Hf, а также нанесение промежуточных слоев в покрытие из CrAlSiN

4. На основе разработанного способа аттестации элементов, способствующих упрочнению контактирующих сопряжений, предложены способы и технология доставки этих элементов в металлическое контртело. Осуществлена широкая стендовая проверка полученных полимерных композиционных материалов в тяжело нагруженном узле трения подвижного состава – «колесо – тормозная колодка» 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-26. 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

«02» 2020 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Первый заместитель начальника
службы вагонного хозяйства
Северо-Кавказской дирекции
инфраструктуры – СП ЦДИ –
филиала ОАО «РЖД»



А.А. Шведов

«07» 2020 г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ИСПЫТАНИЙ

Настоящий акт составлен по результатам эксплуатационных испытаний композиционной тормозной колодки вагонов с новым композиционным составом, разработанным Е.С. Новиковым.

Состав композиционного материала: каучук + сера + асбест + 2-меркаптобензтиазол (каптакс) + тиурам Д + углерод марки П-803 + барит марок КБ-4, КБ-5, КБ-6 + тетраборат натрия (5%) + оксиды вольфрама и молибдена (5%) + тетрафторборат калия.

По итогам всесезонных эксплуатационных испытаний установлено следующее: за счет повышения прочности материала колодки наблюдалось повышение площади контакта колодки с поверхностью колеса вагона и, как следствие, снижение интенсивности образования кольцевых выработок; применение разработанного композиционного материала позволяет снизить уровень вибраций трибоузла.

Результаты испытаний показали, что предложенный композиционный материал обеспечивает повышение сцепления тормозной колодки с колесом вагона при торможении, что повышает эксплуатационные характеристики вагона.

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

И.В. Колесников

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

А.Н. Чукарин

Младший научный сотрудник
НИЛ «Нанотехнологии и новые
материалы» НИЧ
ФГБОУ ВО РГУПС

Е.С. Новиков

Начальник отдела безопасности и
сохранности вагонного парка
службы вагонного хозяйства СКДИ -
СП ЦДИ - филиала ОАО «РЖД»

Р.С. Володин

СОГЛАСОВАНО:

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


Н. Гуда
« 05 » 2020 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель управляющего
директора
ПАО «Роствертол»,

д.т.н.

М.Б. Флек
2020 г.

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.;

- соискатель кафедры «Теоретическая механика» Новиков Е.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 Е.С. Новиковым, 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 и 30 000 Н. Продолжительность испытаний составила 500 000 и 1 000 000 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 DLC покрытий в тяжело нагруженных трибосопряжениях. Покрытие системы (CrAlSi)N+DLC способствует снижению объема износа в 4,5 раза при режиме испытаний с нагрузкой 30 000 Н и количестве пройденных циклов 1 000 000.

От ФГБОУ ВО РГУПС

От ПАО «Роствертол»

Заведующий НИЛ НиИМ

Начальник КБ ОГК

д.т.н., профессор РАН


И.В. Колесников


А.С. Федяев

Директор

Начальник ЛДИ

НИЦ ИТ НИЧ


А.И. Воропаев


О.И. Капранов

Соискатель кафедры

«Теоретическая механика»


Е.С. Новиков