

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГЕОМОДИФИКАТОРОВ ТРЕНИЯ

А.В. Дунаев, к.т.н., с.н.с., «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва
И.Ф. Пустовой, инженер, ООО «РеалИнПроект», Санкт-Петербург

Для безразборного ремонта изношенных сопряжений трения различной гражданской и военной техники используются различные триботехнические составы. В России наиболее востребованы отечественные высокодисперсные порошки минералов группы серпентина — слоистые гидросиликаты или геомодификаторы трения (ГМТ). Технологии приготовления и эффективного применения ГМТ отработаны хорошо, но механизм образования триботехнических покрытий с помощью ГМТ в маслах, смазках и даже без них полностью не выяснен. Создание гипотезы образования триботехнических покрытий является целью настоящего исследования. Гипотеза предлагает следующий процесс образования трибопокрытий: активацию частиц минералов, абразивное открытие ими ювенильной, каталитически активной поверхности металлов; образование на активной поверхности металлов минеральной структуры; трибополимеризацию на минеральной структуре компонентов среды; наращивание покрытия без серпентинов и без масла адсорбцией углекислого газа уникально активными атомами углерода, возбуждаемыми трением.

Введение

За 25 лет развития Российской технологии «безразборного ремонта» практически любых узлов трения за счет ввода в смазку высокодисперсных порошков минералов группы серпентина, названных геомодификаторами трения (ГМТ), была показана ее эффективность и высокая рентабельность [1]. ГМТ-технология апробирована на миллионе изделий гражданского и военного машиностроения в РФ и за рубежом. Продолжается ее использование и развитие в Японии, Финляндии, Китае, Германии, Чехии. Ее апробация проведена во многих странах Европы, Азии, Латинской Америки. Эффективность этой технологии в прикладном плане очевидна, в то время как механизм работы геомодификаторов, несмотря на глубокие исследования, выполненные в Китае, Франции, Финляндии, России (РГУ им. И.М. Губкина), раскрыт лишь частично. Это породило несколько противоречивых гипотез.

Цель исследования

Цель исследования — создание гипотезы, объясняющей механизм образования триботехнических покрытий при вводе в масла серпентиновых трибосоставов — слоистых гидросиликатов магния, никеля, железа основной формулы $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ с незначительными примесями.

Анализом выявлено [1], что ранние гипотезы образования ГМТ-покрытий нагартовкой, образованием металлокерамики, диффузией компонентов серпентинов, ионообменом металлов и другие не состоятельны, так как не соответствуют свойствам и характеристикам покрытий:

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

- стекловидная прозрачность, зеркальная чистота 14-го класса ($R_a \approx 0,07$ мкм [2], рис. 4, 5), высокие показатели микротвердости и антифрикционности [1, 2], оранжево-золотистый цвет, окрашиваемость [5], стойкость к травлению раствором азотной кислоты, нарастающая во времени прочность связи с подложкой, гидрофобность (угол смачивания водой 58° , на стали — 12° [5]), полярнее минерального масла (угол смачивания при нанесении тонкого слоя масла 85°), не смывается растворителями, окрашивается красителями.

Предпосылки к созданию гипотезы механизма образования ГМТ-покрытий

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

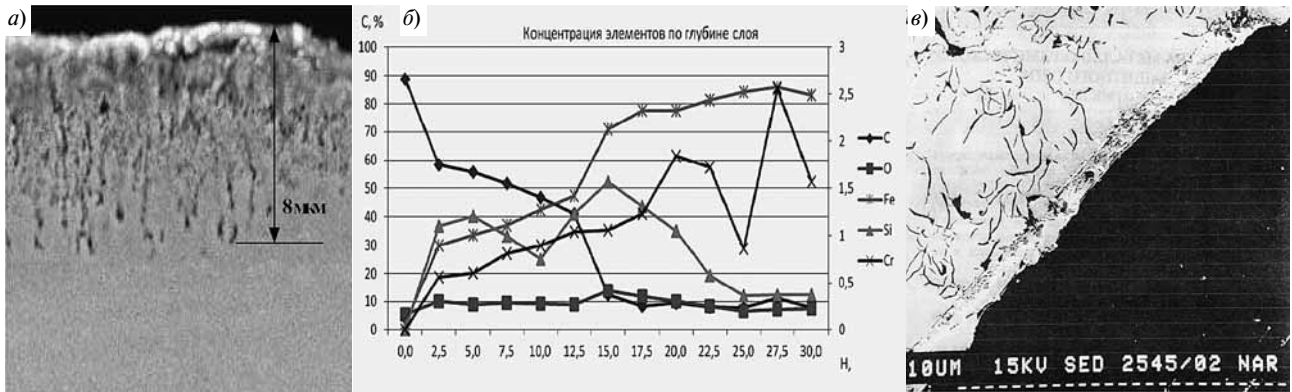


Рис. 1. Характеристики GMT-покрытия:

a — микрошлиф (4000x) среза гильзы цилиндра дизеля 16V280Z Китайского тепловоза DF-11 с пробегом 150 тыс. км после двойной обработки трибосоставами РВС; *б* — изменение химсостава покрытия по глубине покрытия по данным химического Центра Хельсинки (график Пустового И.Ф.): на поверхности преобладает углерод; *в* — шлиф гильзы цилиндров ДВС а/м «Волга» из ферритно-перлитного чугуна с некачественным трибопокрытием 25–50 мкм из-за загрязненного масла (обработка ДВС Пустовым И.Ф. при пробеге а/м 160 тыс. км, эксплуатация без масла в ДВС до 180 тыс. км, анализ шлифов в НПО «Прометей»)

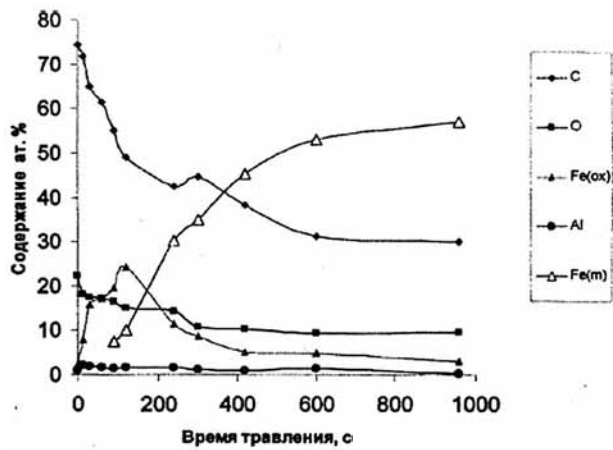


Рис. 2. Выявление травлением изменение элементного состава углеродсодержащего покрытия, образованного в трибопроцессе с алюминийсодержащей смазочной композицией по данным проф. Пичугина В.Ф. [3] (наверху поверхности трения преобладает углерод)

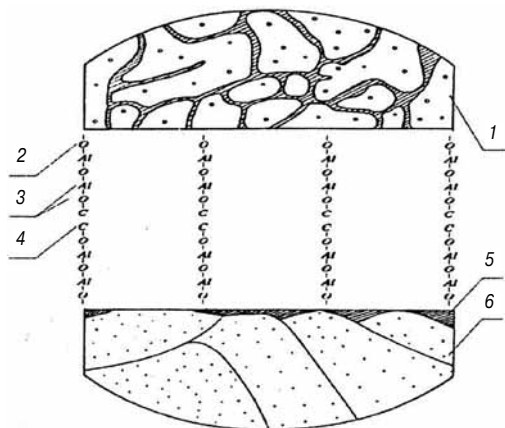


Рис. 3. Состав и строение покрытия на поверхностях пары антифрикционный сплав—сталь, работавшей в глицерине по данным проф. В.Ф. Пичугина [4]:

1 — сплав алюминия; 2 — кислород; 3 — окислы алюминия; 4 — углерод; 5 — алюминиевый сплав; 6 — сталь.

Примечание: сверху обеих деталей — углеродная пленка

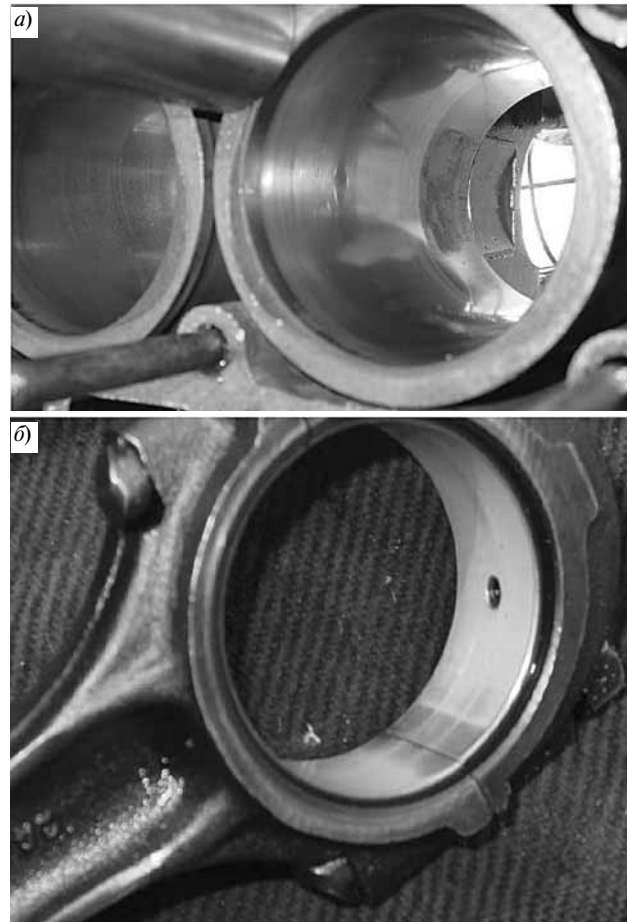


Рис. 4. Детали ДВС 3МЗ-402 а/м ГАЗ-31029 «Волга» с пробегом 690 тыс. км, обработанного Рыжовым В.Г. при пробеге 110 тыс. км составом РВД:

a — чугунные гильзы цилиндров; *б* — подшипник нижней головки шатуна

В то же время известен эффект трибоплазмы, обуславливающий полимеризацию компонентов трибосреды и формирование прозрачных углеродных алмазоподобных пленок «DLC-films»

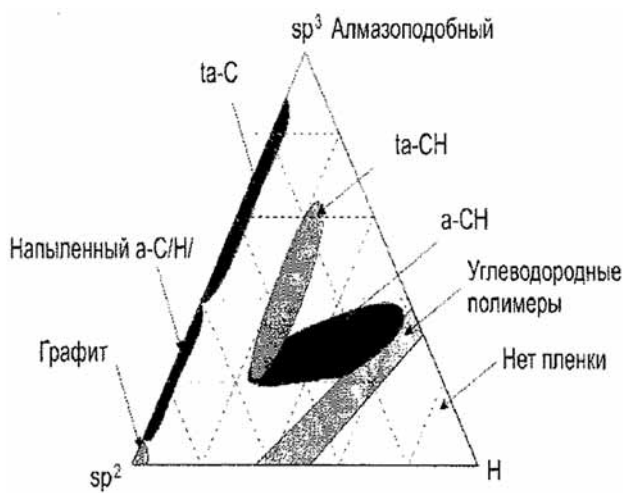


Рис. 5. Представление об образовании алмазоподобных углеродных пленок (DLC-films):

a — трехфазная диаграмма Робертсона и Феррари областей образования соединений с sp^2 - и sp^3 -типовыми гибридизациями углерода в зависимости от концентрации водорода и углерода; *b* — гидрокомпенсатор ГРМ дизеля MAN с алмазграфитной пленкой (обработан Соколом С.А.)

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

гибридизацией атомов углерода (рис. 5). Показатели таких пленок: высокая микротвердость, например, на цилиндрической поверхности (рис. 5) гидрокомпенсатора по данным д.т.н. Острикова В.В. — 1840–1870 кгс/см², что на 50 % выше, чем у азотированной стали, а на нетрущемся торце 1220–1280 кгс/см²; низкий коэффициент трения, например, у пары сталь—сталь в синтетическом масле снижается на 30 %. Трибосоставы

Сокола С.А., которыми образовано покрытие на гидрокомпенсаторе (см. рис. 5), при испытаниях на трибометре TRB-S-DE по схеме палец—диск в масле М-10Г2К с давлениями 60–80 МПа обеспечивали коэффициент трения 0,027–0,030.

Зарубежные исследования углеродных алмазоподобных покрытий

Известны исследования лаборатории трибологии Пекинского университета Цинхуа [2] по заказу ТК «Неосфера» (Павлов О.Г., СПб). Здесь избирательной зонной дифракцией, атомной электронной спектроскопией и конфокальной Raman-спектроскопией выполнен анализ ГМТ-покрытия на гильзе цилиндра дизеля 16V280Z тепловоза DF-11, проведены лабораторные испытания ГМТ. Показано [2], что тонкоизмельченные смеси серпентинов (состав АРТ, к.б.н. Павлов О.Г.) способствуют:

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

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

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

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

Покрытие, полученное на трибометре [2], аналогично исследованному выше, как анизотропная нанокристаллическая матрица из Fe_3C с рассредоточенными наночастицами чистого железа, оксида (Fe_3O_4) и перекиси железа ($FeOОН$). По

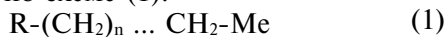
изображению на SEM это компактная структура толщиной 2 мкм без четко различимой границы с подложкой. Микротвердость также больше в два раза, чем на стали Ст45. А минимальная нанотвердость и максимальная упругость 13,32 и 240 ГПа с отношением Н/Е, равным 0,0555, также соответствуют высоким трибологическим свойствам покрытий [2]. Здесь обеспечены упругая деформация с эластичным микроконтактом, что исключает пластическую деформацию, адгезию аналогичных встречных поверхностей и их истирание. Этому способствуют слабые водородные связи наночастиц Fe₃O₄ и гидроксидов железа, рассеянных в матрице карбида железа Fe₃C, а также наноразмерность шероховатости зеркальной чистоты.

В то же время Раман-спектроскопия [2] шлифа гильзы цилиндра показала наличие равных по интенсивности D- и G-пииков эмиссии атомов углерода, т. е. аморфные нанозерна в покрытии вероятны из DLC-структур. Таким образом, в РФ [1, 3–5] и за рубежом [2] доказано, что серпентины вида Mg₆(Si₄O₁₀)(OH)₈ устойчиво генерируют трибопокрытия в любых условиях.

Приведенные материалы Пекинского университета подтверждены аналогичными исследованиями во Франции.

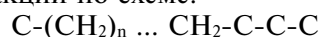
Однако возникает вопрос: каким образом противоадгезионные покрытия, поверхности которых значительно удаляются от подложки, как бы противоестественно, продолжают наращивание? Возможно, ответ на этот вопрос есть у Ахматова А.С., который в работе [6] обобщил механохимические воздействия на цепочечные молекулы углеводородов с разрывом их цепей и протеканием необычных химических реакций. Под действием больших локальных давлений нарушаются ковалентные связи с энергией 100 ккал/моль, разрываются связи С-С с энергией 80 ккал/моль и возникают свободные высоко-реакционно способные радикалы, например R-CH₂·. С их образованием дальнейший ход реакций может быть различен [6].

Имеется вероятность и такого феномена, как возможность прямых химических реакций свободных радикалов с ювенильной поверхностью металлов [6] по схеме (1):



Ахматов А.С. указывал: «...механической деструкции могут подвергаться высокомолекулярные молекулы смазки... Именно этим частично объясняется смазочная способность неполярных углеводородов» [6]. Подтверждением этому неоднократно выявлялась трибодеструкция смазок с выделением водорода и метана, а также образование на активных частицах минералов и на точках поверхностей трения полимерных пленок.

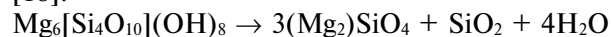
А возможны ли (?) на поверхностях ГМТ-пленок реакции по схеме:



Для ответа на этот вопрос приняты во внимание вышеприведенные свойства покрытий и их, по данным ГМТ-технологов, дальнейшее наращивание покрытия без ГМТ и даже без смазки. Это дает возможность предположить, что в начале с измельчением частиц ГМТ происходит их физико-химические преобразования и активация, абразивная очистка поверхностей трения минералами и открытие ювенильных поверхностей кристаллов. На них, как выявлено в работе [5], образуется минеральная сталагмитовая структура (рис. 6), а на ней, с возможным участием трибоплазмы (рис. 5), идет трибополимеризация компонентов среды в ГМТ-покрытие.

Такие предположения основаны на следующем. Известна идеальная кристаллохимическая формула серпентина Mg₃[Si₂O₅](OH)₄, но она не охватывает все его 28 разновидностей, так как Si может замещаться на Al, а Mg на Al, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni. Из разновидностей основными считаются антигорит (микрочешуйчатый листовый), лизардит (тонкозернистый) и хризотил (тонковолокнистый). Структура серпентина (рис. 7) составлена слоями из кремнекислородной, тетраэдрической и бруситоподобной октаэдрической сеток, сочлененных через общие вершины.

Доказана термическая деструкция такой структуры при 600 °С с затратами 336 кДж/моль на тонкодисперсные твердокристаллические форстерит Mg₂SiO₄ и кремнезем SiO₂ по реакции [18]:



Серпентин — самая мягкая (по Моосу 2,5–3,5 ед.) основа серпентинита и подобен гетеро-

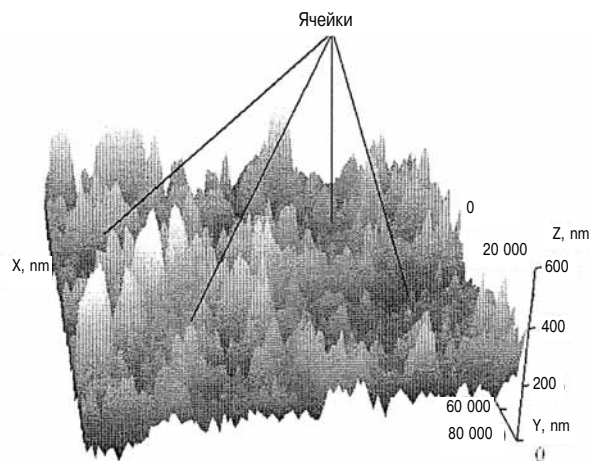


Рис. 6. Топография стальной поверхности после трения в смазочной композиции с ГМТ

(минеральная сталагмитовая структура выросла на гранях кристаллов, а на ней образуется ГМТ-покрытие [5]. Расчетная толщина покрытия 600 [5] до 1000 мкм)

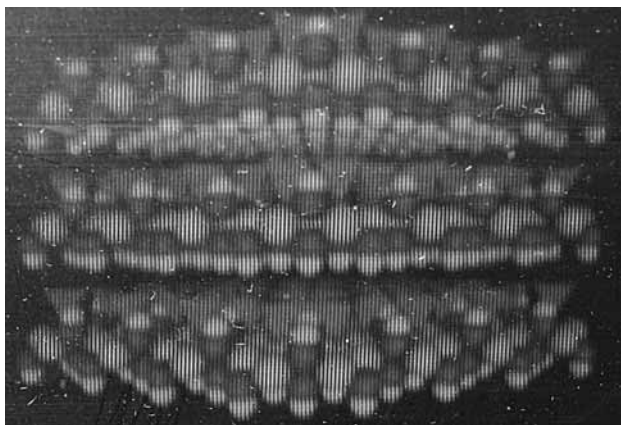
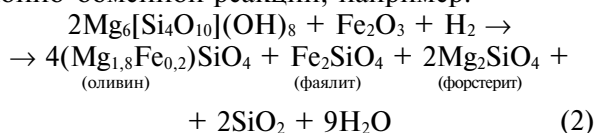


Рис. 7. Структура слоев химэлементов серпентина по Гольдберг и Romanosky (Национальная Лаборатория энергетической технологии, Питтсбург, Пенсильвания, США [51])

генной структуре антифрикционных сплавов. Но в его мягкой волокнистой основе есть твердые кристаллы кремнекислородных тетраэдров SiO_4 . Поэтому в трении происходит шаржирование поверхностей частицами ГМТ, что необходимо для ювенильности и формирования трибопленки. Без шаржирования частицы ГМТ невысокой твердости будут «загустителем» или «третьим телом» и их триботехническая роль проявится лишь через долгую работу, когда серпентин термически разложится на твердые частицы. Обычно же активированные измельчением и трением частицы вдавливаются во впадины микрорельефа деталей и благодаря теплу и ювенильности поверхностей участвуют в одной из 4-х известных ионно-обменной реакции; например:



Подобные реакции как раз и могут реализовываться с образованием минеральной сталагмитовой структуры, выявленной Д.Н. Любимовым [5].

С другой стороны полагаем, что наращивание углеродсодержащего ГМТ-покрытия даже в последующем отсутствии ГМТ продолжается за счет хемосорбции углеводородов смазки, а в сопряжениях на сухую — по данным МИИТ — даже с участием углекислого газа из окружающей среды благодаря трибоактивации поверхностей и неординарной химической активности атомов углерода [7] с их не скомпенсированными поверхностными связями, с возможной их sp^2 и sp^3 гибридизации.

Это, по-видимому, подтверждается фактом ускорения роста покрытий при вводе в ГМТ кузнечной сажи, образованием тех же углеродных пленок наноалмазными составами КАРАТ-М,

КАРАТ-5 и наноуглеродными волокнами «GRAF-SB» Красноярского ИХХТ СО РАН, где на поверхностях трибопар образуются цепочки Me-C-C-C [8].

Таким образом, можно гипотетически предположить следующие этапы образования ГМТ-покрытия:

➤ абразивная и кавитационная очистка частицами ГМТ поверхностей от окисных пленок и непрочных структур с открытием ювенильных, каталитически активных кристаллов; вывод загрязнений в масло и маслофильтры, что подтверждается многими РВС-технологами;

➤ образование кристаллическими поверхностями трения и измельченными частицами серпентина минеральной наноразмерной структуры (см. рис. 6);

➤ трибополимеризация на остриях структуры аморфного микропористого покрытия [5], которое постепенно и прочно пришивается к подложке, а его олеофильность подтверждена измерениями и длительной работой моторов без масла;

➤ дальнейшее необъясненное наращивание покрытия без ГМТ и даже после слива масла.

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

Следовательно можно полагать, что дальнейшее наращивание углеродсодержащего покрытия, даже в последующем отсутствии ГМТ, идет благодаря трибоактивации углеродных поверхностей, неординарной химической активности атомов углерода с не скомпенсированными поверхностными связями, благодаря процессам sp^2 и sp^3 гибридизации, хемосорбции углеводородов смазки, а при работе сопряжений «на сухую» — углекислого газа из окружающей среды.

Изложенное подкрепляется некоторыми исследованиями трибологической лаборатории академика РАН Горячевой И.Г. (ИПМ РАН). Здесь акцентирован переход в интенсивном трении от физической к химической адсорбции. Отмечена трибополимеризация молекул смазки и других веществ, участие радикалов, частиц износа, а также адсорбция из трибосреды углерода,

кислорода и серы, а в итоге — образование эффективной смазочной полимерной «подушки».

Заключение

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

Если ГМТ-процесс может идти без смазок, то возможно, что ему присущи другие механизмы и для их выяснения необходимы данные о структуре и фазовом составе таких покрытий. Общим в образовании ГМТ-покрытий в смазках, а вслед за этим и при работе без смазки, является активация поверхностных атомов углерода. Поэтому для эффективной ГМТ-технологии необходимо обеспечить соответствующий минеральный и фракционный состав ГМТ, прокаливанием удалить из него адсорбированную воду, дать время для образования первичной минераль-

ной трибоструктуры, а также условия для эффективной реализации неординарной химической активности атомов углерода.

Литература

1. Дунаев А.В., Шарифуллин С.Н. Модернизация изношенной техники с применением трибопрепаратов. — Казань : Издание Казанского университета, 2013. — 272 с.
2. Yuansheng J. and Shenghua L. Superlubricity of in situ generated protective layer on worn metal surfaces in presence of Mg₆Si₄O₁₀(OH)₈ / Superlubricity. Edited by Ali Erdemir / Argonne National Laboratory.- Argonne, USA; and Jean-Michel Martin / Ecole Centrale de Lyon.- Lyon, France. Elsevier B.V., 2007. — P. 445–469.
3. Додонова Д.А., Пичугин В.Ф., Лантев Д.В. Влияние алюминийсодержащей смазочной композиции на процессы трения и изнашивания металлических пар. — М. : Труды ГОСНИТИ, 2011. — Т. 108. — С. 245–249.
4. Пичугин В.Ф., Щербинин В.М. Элементный состав, строение и толщина защитных пленок на поверхностях трения пары антифрикционный сплав-сталь в глицерине. — М. : Труды ГОСНИТИ, 2011. — Т. 108. — С. 250–253.
5. Любимов Д.Н., Долгополов К.Н. и др. Структура смазочных слоев, формируемых при трении в присутствии присадок минеральных модификаторов трения // Трение и износ. — 2009. — № 5 (30). — С. 516–521.
6. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. — М. : Физматгиз, 1963. — 472 с.
7. Углерод. БСЭ. — М. : Изд-во «Советская энциклопедия», 1972. — Т. 26. — С. 448–450.
8. Селютин Г.Е. и др. Применение модифицированных наноалмазов для увеличения ресурса узлов трения. — М. : Труды ГОСНИТИ, 2011. — Т. 107. Ч. 2. — С. 25–29.