

УДК 548.1:541.1:669.018

ФАЗОВО-РАЗУПОРЯДОЧЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АНТИФРИКЦИОННЫХ И ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

^{1,2}Иванов В.В., ²Попов С.В.¹АО «ОКТЕ «ОРИОН», Новочеркасск;²ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru

Сформулирована концепция фазово-разупорядоченного состояния поверхности антифрикционных и износостойких композиционных покрытий на стали, возникающего в процессе трибологического воздействия сопряженной поверхности трибосистемы. Основными компонентами фазово-разупорядоченного состояния являются состояния фазовой, структурно-фазовой и структурной разупорядоченности. На примере Ni-P, Ni-B-покрытий и покрытий на основе натриевого жидкого стекла экспериментально установлена корреляция между некоторыми характеристиками фазово-разупорядоченного состояния в покрытиях и их трибологическими свойствами.

Ключевые слова: композиционные покрытия, фазово-разупорядоченное состояние, фазовая разупорядоченность, структурная разупорядоченность, структурно-фазовая разупорядоченность, трибологические свойства

PHASE DISORDERED STATES OF THE SURFACE OF ANTI-FRICTION AND FIRMNESS TO WEAR COMPOSITIONAL COATINGS

^{1,2}Ivanov V.V., ²Popov S.V.¹J-SC «SDTU «ORION», NovoCherkassk;²Platov South-Russian state polytechnic university (NovoCherkassk polytechnic institute),
NovoCherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

The phase disordered state conception of the surface of anti-friction and firmness to wear compositional coatings onto steel was formulated, возникающего в процессе трибологического воздействия сопряженной поверхности трибосистемы. All three states the phase, structural phase and structural disordering are the main components of the phase disordered surface state. For the Ni-P-coatings and coatings based on potassium contained liquid glass the correlation between phase disordered state characteristics into coatings and its tribologic properties was experimentally estimated.

Keywords: compositional coating, phase disordered state, phase disordering, structural disordering, structural phase disordering, tribologic properties

Для повышения износостойкости стальных деталей и уменьшения скорости изнашивания сопряженных поверхностей при достаточно высоких ударных нагрузках и скоростях скольжения, а также для уменьшения коэффициента трения и повышения сопротивления значительным циклическим контактными нагрузкам используют композиционные покрытия [1]. Одним из главных достоинств таких покрытий являются их технологичность и возможность вводить в композит твердые смазочные материалы. Индивидуальные характеристики компонентов композиционного покрытия и их способность участвовать в процессе самоорганизации трибосистемы определяют свойства покрытия в целом.

Одним из проявлений процесса самоорганизации является структурная приспособляемость поверхности покрытия как совокупность определенных макро-структурных изменений, минимизирующих энергию трибосистемы [1]. В этом случае процесс самоорганизации сопровождается

изменением фазового состава покрытия и изменением микроструктурных характеристик фаз. Поверхностные слои покрытия переходят в некоторое специфическое состояние, которое можно охарактеризовать как фазово-разупорядоченное по отношению к исходному состоянию поверхности до трибовоздействия.

Фазово-разупорядоченное состояние поверхности трения

Фазово-разупорядоченное состояние поверхности покрытия является комплексным состоянием [2-6]. Оно включает в себя состояние фазовой разупорядоченности, возникающее вследствие усложнения фазового состава покрытия за счет образования новых химических индивидов, состояние структурно-фазовой разупорядоченности, если фазовые изменения обусловлены только структурными превращениями, не сопровождающимися изменением химического состава, и состояние структурной разупорядоченности, связанное с наличи-

ем различных структурных модификаций одного и того же вещества, отличающихся между собой кристаллографическим позиционированием определенных структурных единиц (атомов, ионов или комплексных частиц).

Состояния фазовой и структурной разупорядоченности обусловлены особенностями химического и фазового состава композиционного покрытия, вероятными необратимыми физико-химическими процессами в трибосистеме и могут быть идентифицированы на поверхности трения после трибоконтакта с сопряженной поверхностью с помощью физико-химических методов анализа. В отличие от этих состояний структурно-фазовая разупорядоченность проявляется только в процессе трибоконтакта, когда в результате точечных термических и барических воздействий реализуются структурные превращения (в том числе и обратимые) фаз покрытия. Существенно неравновесные условия, при которых находится функционирующая трибосистема, приводят в каждый момент времени к такому состоянию поверхности трения, когда на ней одновременно существуют не только исходные и химически модифицированные фазы, но и их вероятные структурные модификации. Таким образом, данная динамическая компонента фазово-разупорядоченного состояния покрытия стального изделия, по-видимому, не может быть зарегистрирована экспериментальными методами в отсутствие трибоконтакта.

Однако с помощью методов физико-химического анализа могут быть обнаружены последствия проявления структурно-фазовой разупорядоченности, связанные с повышенной химической активностью фаз, их относительной устойчивостью и аномальными микроструктурными характеристиками и механическими свойствами. Оценка возможности реализации структурно-фазовой разупорядоченности поверхностных фаз с повышенной твердостью в покрытиях стальных изделий, подвергающихся трению, может способствовать интерпретации их износостойких свойств и сопротивления значительным циклическим контактными нагрузкам. Совместно со структурной и фазовой компонентой фазово-разупорядоченного состояния проявление структурно-фазовой разупорядоченности объясняет факт улучшения и остальных трибологических характеристик покрытий: уменьшение скорости изнашивания сопряженных поверхностей и коэффициента трения. В этом случае наиболее вероятно, что распределение фаз, обладающих свойствами твердых смазок, и износостойких фаз по поверхности

стального изделия и по глубине покрытия удовлетворяет принципу положительного градиента твердости.

В качестве примеров, подтверждающих наличие корреляции между возможностью реализации фазово-разупорядоченного состояния в покрытиях и их трибологическими характеристиками, рассмотрим никель-фосфорные покрытия и покрытие на основе натриевого жидкого стекла.

Никель-фосфорные покрытия

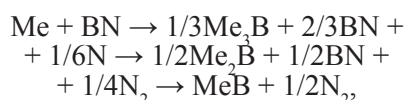
При трибомеханическом воздействии на стальные детали с нанесенным на нее Ni-P-покрытием основной фазовый состав (Ni, Ni₃P) в его поверхностных слоях может изменяться за счет возможных механохимических реакций и диффузионных процессов с образованием еще нескольких фосфорсодержащих фаз: Ni₅P₂, Ni₁₂P₅, Ni₂P, Ni₅P₄, что может обусловить состояние фазовой разупорядоченности [7-18].

Анализ результатов изнашивания никель-фосфорных покрытий при ресурсных испытаниях [7] показал эффективность введения суспензии политетрафторэтилена в Ni-P и Ni-P покрытия, допированные нитридом бора. В обоих случаях снижается примерно на 10–15% относительный износ поверхности покрытий. При этом существенно (на 55–70%) увеличивается время работы поверхности в стационарном режиме трения. Установлена также более высокая эффективность введения нитридной добавки в Ni-P и Ni-P-покрытия, допированные тетрафторэтиленом. В этих случаях относительный износ поверхности снижается примерно на 30–35%, а время работы покрытий в стационарном режиме увеличивается почти в 2 раза [7]. Использование Ni-P (BN, ПТФЭ) антифрикционного и износостойкого композиционного покрытия позволило повысить продолжительность эксплуатации моторнасоса МН-56/32 на 22%, восстанавливать характеристики плунжерной пары дизельных двигателей семейства ЯМЗ до характеристик новых, повысить долговечность работы сверл при обработке низколегированных сталей в 1,4–2 раза [5, 7].

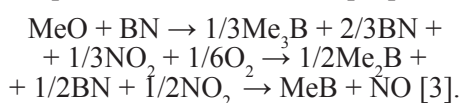
Возможность одновременного существования фаз разного состава в нескольких структурных модификациях за счет мгновенных деформаций точечного характера и локального повышения температуры до 1000–1200 °С обуславливают состояние структурно-фазовой разупорядоченности [16–18]. Переходы Ni₅P₂ → Ni₅P₄ и Ni₃P → Ni₁₂P₅ могут быть осуществлены с минимальными энергетическими затратами, так как они связаны с внедрением ато-

мов фосфора в кристаллические решетки фаз с меньшим его содержанием. Наиболее очевиден этот процесс для изосимметричных фаз. Отметим, что в остальных системах Me-P (Me – Cr, Mn, Fe, Co) такая возможность отсутствует.

В поверхностных слоях покрытий, модифицированных BN, могут одновременно происходить процессы образования борсодержащих соединений за счет механохимических реакций, обуславливающих переход



а также процессы рафинирования поверхности покрытия за счет цепочки превращений



Установлена также возможность химических превращений, обуславливающих переходы Ni_3B (Pbnm, $z = 4$) \rightarrow Ni_2B (I4/mcm, $z = 4$) \rightarrow NiB (Pnma, $z = 4$), которые сопровождаются удалением части атомов металла и деформационной перестройкой Ni-сеток и B-слоев [5, 6].

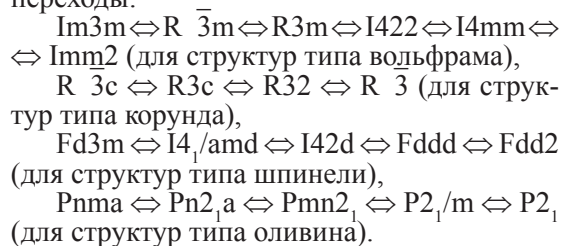
Покрытие на основе натриевого жидкого стекла

В работе [19] рассматривались модель фазово-разупорядоченного состояния и результаты моделирования фазовой разупорядоченности на поверхности стали, обработанной жидким стеклом в щелочной среде в присутствии добавок с разной окислительной способностью. Установлено, что образующийся непосредственно на поверхности стального изделия оксидный слой может включать в свой состав наряду с Fe_2O_3 (со структурой дефектной шпинели) и FeO (со структурой NaCl) сложные оксиды со структурой шпинели MFe_2O_4 (M – Fe, Mg). Следующий слой, состоящий из простых и сложных силикатов, может включать, наряду с ферросилитом FeSiO_3 и силикатами железа (III) $\text{Fe}_4(\text{SiO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{Si}_{n-2n+1}\text{O}_3)_3$, также гиперстен $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_3$, сложный силикат со структурой граната $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ и железо-магниевого силикат $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ со структурой оливина. Поверхностные силикаты, образующиеся в системе $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{K}, \text{Na})_2\text{O}-\text{SiO}_2$, обладают меньшей твердостью по сравнению с железосодержащими силикатами и, благодаря преимущественно слоистому характеру своих структур, обеспечивают необходимый градиент проявления антифрикционных и износостойких свойств поверхности материала в целом. Установлена «родственность»

структур в ряду $\alpha\text{-Fe}$ (Im3m, ОЦК) \rightarrow Fe_2O_3 , MFe_2O_4 (Fd3m, шпинель), FeO (Fm3m, NaCl) \rightarrow M_2SiO_4 (Pnma, оливин), заключающаяся в идентичности упаковки атомов или определенных структурных фрагментов в слоях или кристаллическом пространстве и малых искажениях структуры вследствие изоморфных или морфотропных изменений химического состава [19–22].

Динамическая фрагментарная модель поверхностного слоя износостойкого антифрикционного материала допускает возможность по крайней мере частичного самовосстановления структурного состояния износостойких фаз в процессе структурной приспособляемости поверхности материала к постоянно меняющимся внешним условиям при фрикционном контакте. Проанализируем состояние возможной структурно-фазовой разупорядоченности в поверхностных слоях стального изделия с нанесенным на него натриевым жидким стеклом (включающим добавки Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SO_3).

Возможность обратимых фазовых переходов для некоторых основных фаз покрытия (твердых растворов $\text{Al}_x\text{Fe}_x\text{O}_3$ со структурой корунда, $\text{FeFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ со структурой шпинели, метасиликата Fe_2SiO_4 со структурой оливина) и феррита $\alpha\text{-Fe}$ (со структурой типа вольфрама) определяется сохранением кристаллической решетки вещества при структурном превращении или малыми изменениями ее, не приводящими к существенным энергетическим затратам. Возможны следующие обратимые фазовые переходы:



В качестве защищаемых покрытием материалов использовали легированные стали 18X13H3MФА и 40X11M3Ф. Для трех типов растворов искусственного волокна с различным содержанием соляной кислоты, выполняющих роль агрессивной среды, установлено, что применение покрытия приводит к устойчивому снижению (примерно на 20%) коэффициента трения и уменьшению скорости изнашивания поверхности (примерно на 35-50%), причем при работе с большим содержанием HCl наблюдается наилучший эффект антифрикционности. Долговечность работы поверхности исследуемых стальных изделий с нанесенным покрытием увеличивается примерно в 3,5 раза

по сравнению с аналогичными материалами без покрытия [20, 21].

Выводы

Сформулирована концепция фазово-разупорядоченного состояния поверхности антифрикционных и износостойких композиционных покрытий на стали, возникающего в процессе трибологического воздействия сопряженной поверхности трибосистемы. Основными компонентами фазово-разупорядоченного состояния являются состояния фазовой, структурно-фазовой и структурной разупорядоченности. На примере Ni-P-покрытий и покрытий на основе натриевого жидкого стекла экспериментально установлена корреляция между характеристиками фазово-разупорядоченного состояния в покрытиях и их трибологическими свойствами. Фазово-разупорядоченное состояние поверхностных слоев покрытий на стальных изделиях является не только следствием трибовоздействий, но и может быть причиной проявления их высоких антифрикционных и износостойких характеристик.

Анализ компонентов фазово-разупорядоченного состояния поверхностей трения покрытий стальных изделий, а именно: состояний фазовой, структурно-фазовой и структурной разупорядоченности, может послужить основой для интерпретации проявляемых ими антифрикционных и износостойких свойств, а также для выявления качественного аспекта механизма трения и износа.

Список литературы

1. Кутков А.А. Износостойкие антифрикционные покрытия. – М.: Машиностроение, 1976. – 152 с.
2. Иванов В.В. Состояние структурно-фазовой разупорядоченности и свойства неорганических материалов. – Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Технические науки, 2001. – № 3. – С. 60–61.
3. Иванов В.В. Концепция фазово-разупорядоченного состояния поверхности антифрикционных и износостойких покрытий на сталях // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – Спецвыпуск. Проблемы трибозлектрохимии. – 2005. – С. 128–130.
4. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. – 112 с.
5. Иванов В.В. Роль состояния фазовой разупорядоченности в определении антифрикционных свойств поверхности композиционных покрытий // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. – № 8-1. – С. 66–67.
6. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логинов В.Т., и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами: – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. – 132 с.
7. Щербаков И.Н. Разработка композиционного никель-фосфорного покрытия, модифицированного нитридом бора

и политетрафторэтиленом./ Автореф. дисс...канд. техн. наук. – Новочеркасск, 2003. – 20 с.

8. Иванов В.В., Башкиров О.М., Щербаков И.Н., и др. Антифрикционная и износостойкость фазово-разупорядоченных никель-фосфорных покрытий // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – Спецвыпуск. Композиционные материалы. – 2005. – С. 50–52.

9. Иванов В.В., Щербаков И.Н.О структурообразовании химически осажденного никель-фосфорного покрытия, модифицированного политетрафторэтиленом // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2006. – Прил. № 2. – С. 117–119.

10. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Фазовая разупорядоченность на поверхности материалов с октаэдрическими структурами и ее возможная роль в формировании антифрикционных свойств // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2010. – № 3. – С. 73–77.

11. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Иванов А.В., Марченко С.И. Возможная фазовая и структурно-фазовая разупорядоченность в металл(IV,V)-углеродных покрытиях на стальных деталях автомобилей // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 5. – С. 67–69.

12. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование антифрикционных свойств композиционных покрытий с учетом вероятных конфигураций межфазных границ // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 3. – С. 54–57.

13. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Анализ возможных модификаторов для получения композиционных Ni-P покрытий с антифрикционными свойствами // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 5. – С. 47–50.

14. Иванов В.В., Дерлугян П.Д., Иванова И.В., и др. Поиск эффективных модификаторов для получения композиционных Ni-P покрытий с антифрикционными свойствами // Соврем. наукоемкие технологии. – 2013. – № 5. – С. 21–24.

15. Иванов В.В. Ультрадисперсные модификаторы для антифрикционных композиционных покрытий // Междунар. журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2013. – № 10(3). – С. 493.

16. Иванов В.В. Анализ возможных полиморфных модификаций фаз твердой компоненты композиционных покрытий системы Ni-P-фторопласт и Ni-B-фторопласт // Успехи соврем. естествознания, 2014. – № 5. – С. 146–149.

17. Щербаков И.Н., Попов С.В., Иванов В.В. Моделирование антифрикционных свойств композиционных покрытий системы Ni – MeO₂ (рутил) – Me – фторопласт – P // Соврем. наукоемкие технологии, 2014. – № 10. – С. 39–41.

18. Щербаков И.Н., Попов С.В., Иванов В.В. Моделирование антифрикционных свойств композиционных покрытий системы Ni – Me₂O₃ (корунд) – Me – фторопласт – P // Соврем. наукоемкие технологии, 2014. – № 11. – С. 16–17.

19. Иванов В.В., Башкиров О.М., Марченко С.И. и др. Моделирование фазовой разупорядоченности на поверхности антифрикционного износостойкого материала системы «жидкое стекло – сталь» в присутствии добавок с разной окислительной способностью./ Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2004. – Приложение № 9. – С. 141–147.

20. Иванов В.В., Башкиров О.М., Марченко С.И. и др. Моделирование структурно-фазовой разупорядоченности на поверхности антифрикционного износостойкого материала системы натриево-жидкое стекло – сталь // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – Спецвыпуск. Композиционные материалы. – 2005. – С. 15–17.

21. Иванов В.В., Марченко С.И. Фазово-разупорядоченное состояние поверхности стальных изделий, модифицированных водным раствором на основе силиката натрия // Научная мысль Кавказа. – Спецвыпуск, 2006. – С. 87–89.

22. Иванов В.В., Попов С.В. Фазовая и структурно-фазовая разупорядоченность на поверхности Ni-Si-покрытий на сталях и некоторых тугоплавких металлах // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – № 1(20). – Часть 1. – С. 8–10.