
**НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ**

УДК 621.891:539.2

**МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕЕ УГЛЕРОДНОЕ ПОКРЫТИЕ
ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И АНТИФРИКЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА МАСЕЛ ПРИ ГРАНИЧНОЙ СМАЗКЕ**© 2019 г. И. А. Буяновский^{1,2,*}, В. А. Левченко³, А. Н. Большаков⁴, В. Д. Самусенко¹¹ *Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, Россия*² *Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия*³ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*⁴ *ООО “Мониторинг Вентиль и Фитинг”, г. Москва, Россия*

*e-mail: buyan37@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2018 г.

Представлены результаты исследования монокристаллического углеродного покрытия триботехнического назначения, легированного молибденом. Для сравнения исследовали нелегированное монокристаллическое углеродное покрытие, а также сталь без покрытия. Исследование включало оценку физико-механических характеристик сравниваемых материалов, состава и структуры покрытий, их влияние на антифрикционные свойства трех модельных смазочных сред при трении в режиме граничной смазки. Установлена возможность повышения антифрикционных свойств модельных смазочных сред путем нанесения на рабочие поверхности трущихся элементов углеродных покрытий, легированных молибденом.

DOI: 10.1134/S023571191901005X

Одним из перспективных путей управления смазочным действием масел при трении стальных деталей является нанесение на их рабочие поверхности алмазоподобных углеродных покрытий [1, 2]. Особый интерес исследователей вызывают металлсодержащие углеродные покрытия, поскольку легирование этих покрытий кобальтом, цезием, марганцем, титаном и другими металлами оказывает заметное влияние на трибологические свойства масел [3]. В частности, исследования смазочной способности масел при трении стальных деталей с покрытиями аморфного углерода показали, что легирование этих покрытий вольфрамом, повышает антифрикционные свойства масел с серосодержащими присадками [4]. В результате трибохимического взаимодействия серы, содержащейся в смазочной среде, и вольфрама, легирующего углеродное покрытие, на поверхности раздела трущихся тел образуется дисульфид вольфрама, имеющий высокую смазочную способность. Исследования [5] показали, что аналогичный эффект имеет место при трении в серосодержащей среде монокристаллических углеродных (МКУ) покрытий легированных не только вольфрамом, но и некоторыми элементами VIB группы Периодической системы, в частности, молибденом.

Целью настоящей статьи является исследование структуры и состава монокристаллического углеродного покрытия, легированного молибденом, и оценка физико-механических свойств этого покрытия и его антифрикционных свойств при трении по стали в трех модельных смазочных средах (инактивной, поверхностно-активной и химически активной, содержащей серу). Было оценено распределение молибдена по глубине углеродного покрытия и выявлено, в какой степени влияет легирование мо-

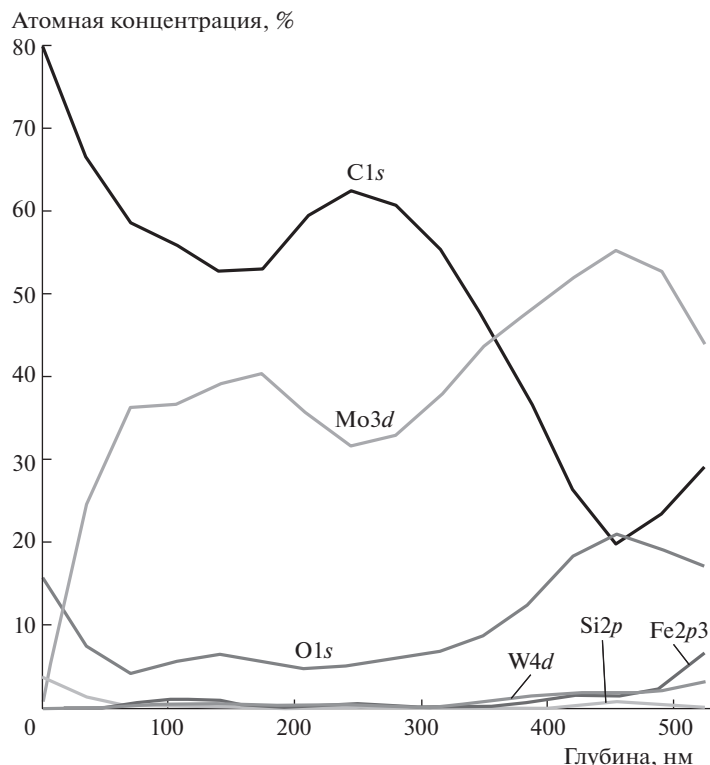


Рис. 1. Концентрационный профиль распределения элементов по глубине углеродного покрытия, легированного молибденом.

либденом МКУ покрытия на структуру и состав этого покрытия. Для сравнения оценивали аналогичные характеристики нелегированного монокристаллического углеродного покрытия и стального образца без покрытия. Трибологические характеристики сравниваемых образцов оценивали при трении шарика из стали ШХ-15 диаметром 12,7 мм по трем сложенным треугольником подшипниковым роликам из стали 100Cr6 диаметром 8 мм, на цилиндрические поверхности которых наносили исследуемые покрытия.

Исследуемые материалы. МКУ покрытия наносят на цилиндрические поверхности образцов-роликов разработанным ранее методом импульсной конденсации углеродной плазмы в сочетании с дополнительным облучением ионами аргона [6, 7]. Легирование углеродного покрытия молибденом осуществлялось бомбардировкой его ионами молибдена, получаемыми путем распыления соответствующей мишени. Скорость плазмы в потоке равнялась $7 \cdot 10^4$ м/с. Продолжительность импульса составляла 100 мкс. На протяжении импульса плотность энергии варьировали от 13 до 30 Дж/см². Метод плазменной ионной имплантации и осаждения обеспечивает эффективную адгезию между сталью и наносимым покрытием.

Оценку содержания в углеродном покрытии молибдена и его изменение по глубине покрытия проводили с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI VersaProbe II 5500. Для определения толщины слоя проводили глубинное профилирование приповерхностного слоя образцов, заключавшееся в регистрации рентгенов-

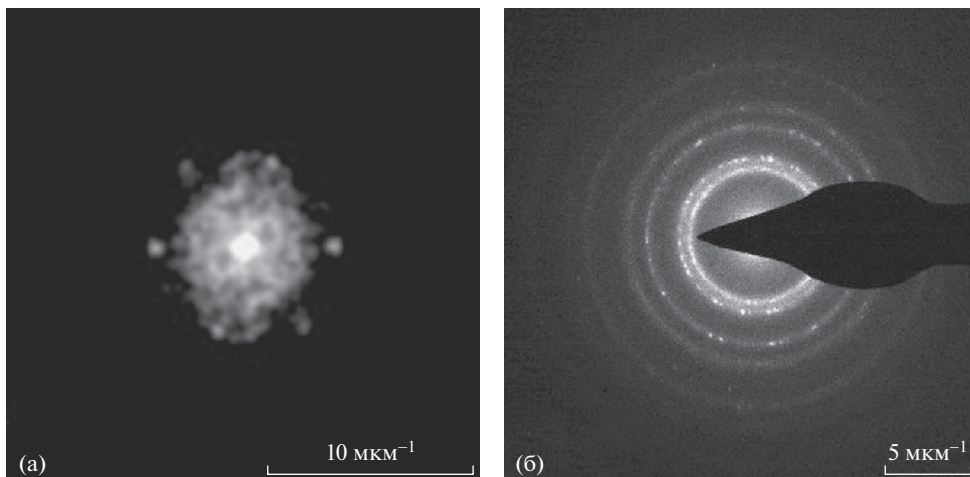


Рис. 2. Картины электронной дифракции от элементов микроструктуры МКУ (а) и МКУ+Мо (б).

ских фотоэлектронных спектров при последовательном удалении тонких слоев образца покрытия. Элементный состав покрытия определяли путем анализа полученных рентгеновских фотоэлектронных спектров с помощью специализированного ПО MultiPak 9.0. На рис. 1 приведено распределение элементов в зависимости от глубины для образца с МКУ покрытием легированным молибденом.

Определение наличия/отсутствия МКУ в составе покрытия проводили путем анализа полученных картин электронной дифракции в обратном пространстве и сопоставления результатов качественного анализа с литературными данными. Эти картины получены в результате исследования поверхностей полученных покрытий на просвечивающем аналитическом электронном микроскопе FEI Tecnai G2 F20 с ЭДС приставкой EDAX на микрообразцах-фольгах поперечного сечения для определения параметров атомно-кристаллической структуры на границах зерен, а также методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме сканирования с электронно-зондовым микрорентгеноспектральным анализом элементного состава.

На рис. 2 приведены картины микродифракции от элементов микроструктуры для МКУ покрытия (а) и МКУ, легированного молибденом (МКУ + Мо) (б). Из рис. 2 видно, что анализируемый материал образует четкие единичные рефлексы, характеризующие монокристаллическую структуру. Для МКУ+Мо наблюдается группа отдельных рефлексов, образующих тонкие концентрические кольца (рис. 2, б), что характеризует поликристаллическую структуру покрытия, образованную нанокристаллами.

Таким образом, легирование молибденом изменяет структуру покрытия с монокристаллического углерода, находящегося в аморфной матрице, на поликристаллический углерод, что, по-видимому, объясняется тем, что легирующий элемент (молибден) связывается имеющимся в МКУ покрытии sp углеродом.

Физико-механические исследования образцов¹. Физико-механические свойства исследуемых материалов оценивали с помощью измерительного комплекса CSM Micro Indentation Tester MHTX при скоростях нагружения алмазной пирамиды и ее разгрузки 20.0 мН/мин, времени выдержки под нагрузкой 10 с, максимальной нагрузке

¹ В расшифровке дифракционных картин поверхностей исследуемых образцов покрытий принимали участие сотрудники ООО "Монокарбон".

Таблица 1

Характеристики	Исследуемое покрытие		
	—	МКУ	МКУ + Мо
Нанотвердость, ГПа	9.210	11.450	12.180
Модуль упругости, ГПа	167	156	172.4
Глубина вдавливания h_m , нм	208	210	191
Остаточная глубина вдавливания h_p , нм	162	146	132
Упругое восстановление $Re = (h_m - h_p)/h_p$	0.221	0.309	0.308

10 мН. Измерения проводили с использованием трехгранной пирамиды Берковича. Использованная методика позволила определить для каждого исследуемого материала твердость вдавливания, модуль вдавливания, максимальную глубину вдавливания и остаточную глубину вдавливания после снятия нагрузки. Каждая величина получена осреднением данных десяти измерений. Результаты измерений сведены в табл. 1. Анализ результатов эксперимента, приведенных в табл. 1, показывает, что нанесение на сталь покрытия монокристаллического углерода обеспечивает повышение ее нанотвердости с 9.2 до 11.4 ГПа, а легирование молибденом покрытия повышает его твердость до 12.2 МПа. Легирование молибденом также показывает некоторое влияние на физико-механические характеристики МКУ покрытия.

Трибологические исследования. Трибологические характеристики исследуемых материалов оценивали на лабораторной установке КТ-2 [8] по схеме трения “вращающийся шар — три ролика”, что достигается применением измененной конструкции оправки (рис. 3). В качестве исследуемых образцов, используют стандартные детали подшипников качения, имеющие постоянные, тщательно контролируемые физико-механические характеристики и постоянную микрогеометрию поверхности: шарики диаметром 12.7 мм из стали ШХ-15 и ролики диаметром и длиной 8 мм (из стали 100 Cr6). Шпиндель машины с зажатым в нем шариком 4 под нагрузкой 104 Н прижимается к

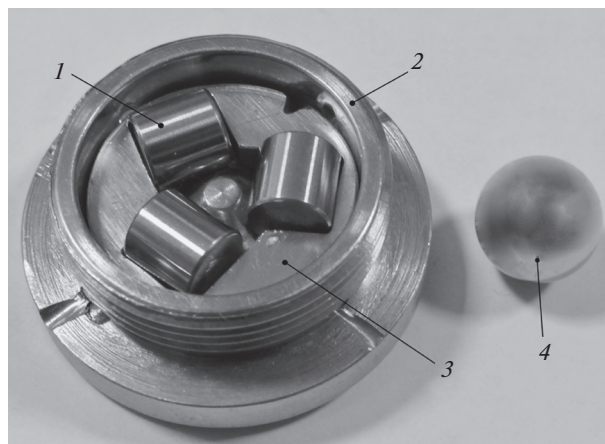


Рис. 3. Оправка в сборе (крышка снята): 1 — ролик; 2 — корпус оправки; 3 — сепаратор; 4 — верхний шарик.

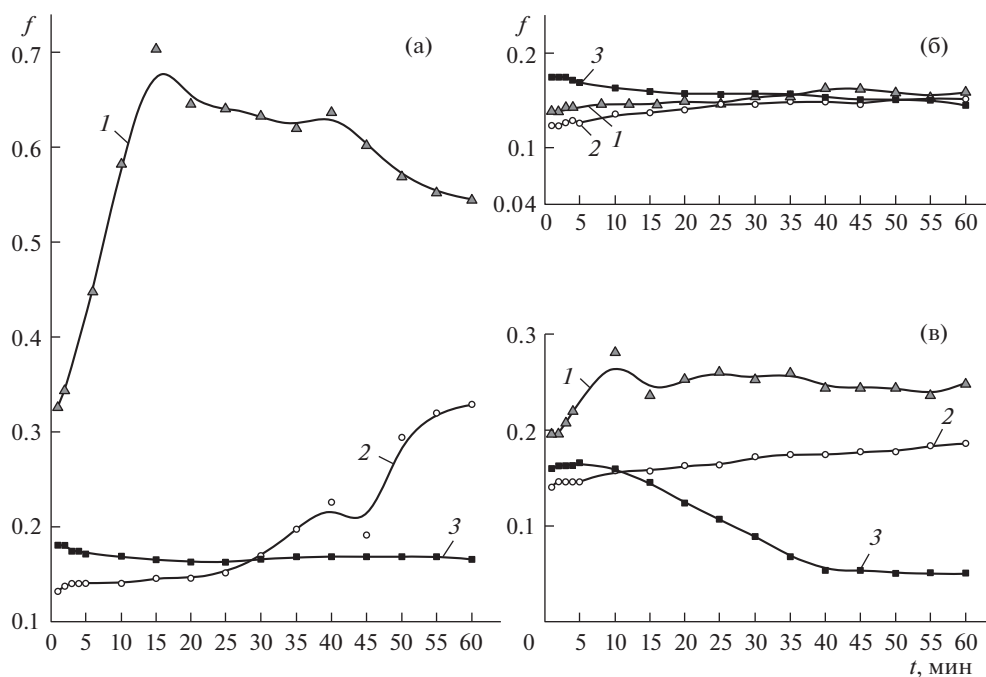


Рис. 4. Зависимости коэффициента трения от продолжительности испытаний при трении: 1 – стали по стали, 2 – стали по покрытию МКУ; 3 – стали по покрытию МКУ+Мо в средах: а – ПАО-4; б – ПАО-4 + 1%ОК; в – ПАО-4 + 2% ДФ-11.

роликам, сложенным равносторонним треугольником, установленным в оправке в плоскости, перпендикулярной оси шпинделя. Частота вращения шпинделя составляет 1 мин^{-1} . В процессе исследования регистрируют значения коэффициента трения. По его значениям судят об уровне антифрикционных свойств смазочного материала.

Оправка помещена в масляную чашку, которая связана с торсионным динамометром. Это позволяет измерить момент трения шара по роликам, на цилиндрическую поверхность которых наносят исследуемое покрытие. Продолжительность испытания покрытия составляет 60 минут. Методические исследования, проведенные в [9], показали, что такая методика позволяет надежно ранжировать по трибологическим характеристикам смазочные среды, тонкие углеродные покрытия.

Испытания проводят в трех модельных смазочных средах: инактивной, поверхностно-активной и в серосодержащей химически активной. В качестве инактивной среды используют полиальфаолефиновое масло ПАО-4. Этот выбор обоснован тем, что масло широко применяется исследователями при изучении трения алмазоподобных покрытий (например, в [3]). Это позволяет сравнивать результаты настоящей статьи с результатами зарубежных коллег. Моделью поверхностно-активной среды представляет собой 1% раствор олеиновой кислоты (ОК) в масле ПАО-4, а моделью серосодержащей химически-активной среды служит 2% раствор присадки ДФ-11 в том же масле. Такая концентрация присадки выбрана потому, что она представляет собой 50% раствор диалкилдитиофосфата цинка в маловязком масле.

Результаты исследования представляли в виде зависимостей коэффициента трения от продолжительности испытаний на рис. 4.

Из рис. 4, а видно, что в среде инактивного масла ПАО как покрытие МКУ (кривая 2), так и МКУ+Мо (кривая 3), заметно (но по-разному) снижают коэффициент трения по сравнению с трением по стали без покрытия (кривая 1). Согласно рис. 4, б в среде 1% раствора олеиновой кислоты в масле ПАО-4 для пар трения сталь–сталь, сталь–МКУ покрытие и сталь–МКУ+Мо покрытие имеют приблизительно одинаковые антифрикционные свойства (коэффициенты трения порядка 0,15). Такие же коэффициенты трения наблюдаются при трении стали по МКУ покрытию в среде 2% раствора серосодержащей присадки ДФ-11. Но при трении стали по покрытию МКУ + Мо коэффициент трения снижается и через 40 минут после начала испытаний достигает 0.05. Это, несомненно, является следствием образования дисульфида молибдена как продукта взаимодействия серы, содержащейся в присадке ДФ-11, с молибденом, содержащимся в покрытии, на поверхности раздела контактирующих тел, что косвенно подтверждает результаты [4, 10], полученные в серосодержащей смазочной среде при трении стали по углеродному покрытию, легированному вольфрамом.

Выводы. Анализ полученных в работе экспериментальных данных показал, что прямая связь между антифрикционными характеристиками исследуемых смазочных сред и физико-механическими свойствами трущихся тел отсутствует. Антифрикционные характеристики смазочных сред определяются уровнем взаимодействия активных компонентов среды с активными компонентами трущихся тел.

Поверхностно-активная среда в качестве смазочной жидкости обеспечивает практически одинаковые антифрикционные свойства нелегированному МКУ покрытию и МКУ, легированному молибденом.

При трении стали по МКУ покрытию, легированному молибденом, в среде раствора серосодержащей присадки ДФ-11 наблюдается резкое снижение коэффициента трения от 0.17 до 0.05, что можно объяснить только образованием дисульфида молибдена на поверхности раздела трущихся тел в результате трибохимической реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tribology of Diamond-like Films. Fundamental and Applications / Ed. by C. Done and A. Erdemir. NY: Springer Science, 2008. 662 p.
2. Буяновский И.А., Игнатъева З.В., Большаков А.Н. и др. Углеродные алмазоподобные покрытия деталей узлов трения: обзор // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2011. № 11. С. 14–26.
3. Miyake S., Komiya M., Kurosaka W., et al. Boundary lubrication characteristics of metal-containing diamond-like carbon films with Poly Alpha Olefin lubricant // Japan Society of Iridologists: Tribology Online. 2008. V. 3. № 5. P. 310–315.
4. Podgornik B., Hainsworth S.V. Low-friction behavior of boundary lubricated diamond-like coating contained tungsten // Thin solid films. 2005. V. 476. P. 92–100.
5. Буяновский И.А., Большаков А.Н., Левченко В.А., Матвеев В.Н. Углеродные покрытия-ориентанты, легированные некоторыми элементами VIБ подгруппы Периодической системы, и их влияние на эффективность антифрикционных свойств масел // Механизация строительства. 2017. № 6. С. 18–21.
6. Левченко В.А., Матвеев В.Н., Дроздов Ю.Н. и др. Антифрикционное покрытие. Патент РФ № 2230238. МКИ 7 F 16 C 33/04 // Б.И. 2004. № 16.
7. Дроздов Ю.Н., Буяновский И.А., Левченко В.А. и др. Твердые углеродные покрытия и граничная смазка стальных деталей // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2014. № 4. С. 55–63.
8. Буяновский И.А., Лаших В.Л., Самусенко В.Д. Развитие температурного метода оценки смазочной способности масел // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2017. № 2. С. 28–33.
9. Буяновский И.А., Большаков А.Н., Самусенко В.Д., Левченко В.А. Методика трибологических испытаний тонких твердых покрытий стальных деталей на четырехшариковой машине // Труды НИИ РХТУ им. Д.И. Менделеева. Серия: Инженерная механика, материаловедение и надежность оборудования. Вып. № 11 (32) / Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2016. С. 3–6.
10. Podgornik B., Hren D., Vizintin J. et al. Combination of DLC coatings and EP additives for improved tribological behavior of boundary lubricated surfaces // Wear. 2006. V. 261. № 1. P. 32–40.