

Научноёмкие технологии в машиностроении. 2024. № 8 (158). С. 3-11.
Science intensive technologies in mechanical engineering. 2024. № 8 (158). P. 3-11.

Научная статья

УДК 531.43

doi: 10.30987/2223-4608-2024-3-11

Инновационные технологии повышения износостойкости тяжело нагруженных трибосистем путем формирования структуры и свойств их поверхностного слоя

Владимир Иванович Колесников¹, акад. РАН, д.т.н.
Игорь Владимирович Колесников², чл.-корр. РАН, д.т.н.
Дмитрий Сергеевич Мантуров³, к.т.н.
Александр Иванович Воропаев⁴, инженер

^{1, 2, 3, 4} Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, Россия

¹ kvi@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4323-9268>

² oooedt@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3265-0871>

³ manturovds@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9977-6997>

⁴ vai_nano@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7564-8803>

Аннотация. В статье рассмотрены принципиально различные научные подходы по исследованию и управлению процессами на трибоконтакте для металлополимерных узлов трения и отдельно – для металлических. В статье представлены разработанные критерии по выбору наполнителей в композит: для антифрикционных сопряжений – это установление механизма образования вторичных структур (пленки фрикционного переноса); для фрикционных сопряжений – это введение в полимерный композит упрочняющих элементов, которые в результате трения проникают в металлическое контртело и упрочняют его. При этом оценка прочностных характеристик осуществлялась квантово-химическим расчетом и экспериментальным подтверждением данными рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии. Что касается повышения износостойкости трибосистем «металл – металл» путем традиционных методов – электродуговая металлизация, газопламенное нанесение покрытия, детонационно-газовое, плазменное и др., они не обеспечивают должным образом устойчивую работу трибосистем. В настоящее время наиболее перспективными методами модификации и упрочнения поверхности являются вакуумные ионно-плазменные технологии. Идеи нанесения тонкопленочных покрытий основываются на технологиях, основанных как на физических процессах (Physical Vapor Deposition – PVD), так и на химических принципах (Chemical Vapor Deposition – CVD). PVD-метод предусматривает перевод материала покрытия в парообразное состояние с последующей доставкой его к образцу и осаждение пара на нем. При реализации CVD-методов покрытия на образец осуществляется из карбонитов, металлоорганики и др. В работе представлены результаты исследований по установлению зависимостей физико-механических и трибологических свойств покрытий – PVD, DLC, высокоэнтропийных и комбинированных от технологических параметров нанесения.

Ключевые слова: метало-полимерные узлы трения, вторичные структуры, диффузия, сегрегация, квантово-химические методы, PVD, DLC (алмазоподобные покрытия) и высокоэнтропийные

Благодарности: исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30007) в Ростовском государственном университете путей сообщения.

Для цитирования: Колесников В.И., Колесников И.В., Мантуров Д.С., Воропаев А.И. Инновационные технологии повышения износостойкости тяжело нагруженных трибосистем путем формирования структуры и свойств их поверхностного слоя // Научноёмкие технологии в машиностроении. 2024. № 8 (158). С. 3–11. doi: 10.30987/2223-4608-2024-3-11

Innovation technologies for wear resistance increase in heavy loaded tribosystems by forming their surface layer structure and properties

Vladimir I. Kolesnikov¹, Academician of the RAS, D. Eng.
Igor V. Kolesnikov², corresponding member, RAS, D. Eng.

Dmitry S. Manturov³, PhD Eng.

Alexander I. Voropaev⁴, engineer

^{1, 2, 3, 4} Rostov State University of Railway Engineering, Rostov-on-Don, Russia

¹ kvi@rgups.ru

² oooedt@rambler.ru

³ manturovds@rgups.ru

⁴ vai_nano@rgups.ru

Abstract. The article views fundamentally different scientific approaches to the study and processes control for metallopolymer friction units tribocontacts and, separately, for metal ones. The article presents the developed criteria for the choice of fillers in the composite: for example, in antifriction interfaces, it is a mechanism that forms secondary structures (friction transfer films); in friction interfaces, it is the introduction of reinforcing elements into a polymer composite, that, as a result of friction, can penetrate into the metal counterbody and strengthen it. At the same time, the strength characteristics were evaluated by quantum chemical calculations and experimental confirmation by X-ray electron and Auger electron spectroscopy (AES) data. As for the wear resistance increase in metal-to-metal tribosystems by traditional methods – electric arc metallization, gas-flame coating, detonation-gas, plasma, etc., they do not properly ensure stable operations of tribosystems. Currently, the most promising techniques used for surface modification and hardening are vacuum ion-plasma technologies. The ideas of applying thin-film coatings are based on techniques based on both physical processes (physical vapor deposition with PVD coating) and chemical principles (chemical deposition from the gas phase – CVD process). The PVD- method involves the transfer of the coating material to a vaporous state, followed by its delivery to the sample and vapor deposition on it. When using CVD methods, the coating on the sample is transferred from carbonites, organometallics, etc. The paper presents the results of research for finding the dependence of the physico-mechanical and tribological properties of coatings – PVD, DLC, high-entropy or combined, on the technological parameters of application.

Keywords: metal polymer friction units, secondary structures, diffusion, segregation, quantum chemical methods, PVD, DLC (diamond-like coatings) and high-entropy

Acknowledgements: the research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-79-30007) at Rostov State University of Railway Engineering.

For citation: Kolesnikov V.I., Kolesnikov I.V., Manturov D.S., Voropaev A.I. Innovation technologies for wear resistance increase in heavy loaded tribosystems by forming their surface layer structure and properties / Science intensive technologies in mechanical engineering. 2024. № 8 (158). P. 3–11. doi: 10.30987/2223-4608-2024-3-11

Введение

Широкое применение полимерных композитов в трибосистемах машин и механизмов поставило перед трибологами задачи максимального использования специфических свойств полимеров – их деструкцию и электризацию в разработке технологий образования вторичных структур в поверхностном слое металлполимерного трибоконтакта. Другой задачей, кроме создания пленок переноса на металлполимерном трибоконтакте, было разработать методику синтеза полимерных композитов, армированных наноразмерными добавками, донные добавки должны диффундировать в металлическое контртело при трении, упрочняя его поверхностный слой. Для подбора таких упрочняющих элементов был использован квантово-химический метод анализа. При фрикционном взаимодействии «металл – полимер» изменяются свойства поверхностных слоев. В процессе фрикционного взаимодействия системы «металл – полимер» наблюдается модификация свойств поверхностных слоев, где в полимере это связано с

процессами деструкции, а в металле – с диффузионно-сегрегационными явлениями. Эти процессы приводят к обогащению поверхностного слоя металла примесными и легирующими элементами на границах зерен, вызывая зернограничную сегрегацию. Такая сегрегация в поверхностном слое может стать причиной как укрепления, так и разрушения материала, что обусловлено величиной энергии взаимодействия между атомами металла и атомами примесей. Усиление металлической матрицы происходит, если энергия связи атомов металла с атомами сегрегированных элементов превышает энергию межатомных связей в самом металле.

Что касается трибосопряжений «металл – металл», то опыт и анализ современного состояния в области получения покрытий с использованием методов модификации показывает перспективность применения вакуумной ионно-плазменной технологии для решения широкого спектра трибологических задач. Одной из особенностей вакуумных ионно-плазменных технологий является большое количество параметров, от которых зависит

конечный результат – состав, структура и свойства покрытий. Мультипараметричность процесса является одной из основных проблем при попытках оптимизации режимов нанесения покрытия. В общем виде набор переменных может быть систематизирован на группы: категория входных параметров включает в себя технологические параметры и свойства субстрата; категория выходных параметров – характеристики покрытия. В рамках первой категории, касающейся технологических параметров, например, при использовании метода дугового испарения, отмечается большое количество факторов, таких как количество и характеристика катодов, характеристика дуги (ток и напряжение), рабочее давление в камере, скорость формирования покрытий, напряжение смещения, применение магнитной сепарации и другие. При магнетронном напылении некоторые из параметров изменяются, общее количество влияющих переменных остается существенным.

Среди параметров, связанных с субстратом, необходимо рассматривать состав подложки, её поверхностные качества (шероховатость, химическая чистота, наличие напряжений и т. д.), структурно-фазовое состояние, механические характеристики, температуру и её дрейф в процессе осаждения. Выходные переменные определяются функциональным назначением покрытия и могут включать широкий спектр характеристик, таких как элементный состав, параметру структурно-фазового состояния (количество, дисперсность и морфология фаз, структурный тип покрытия). Основное внимание в исследовании было уделено таким выходным параметрам, как коэффициент трения, износостойкость и тип структуры покрытия. Первая часть статьи посвящена металлополимерным трибосистемам, в то время как вторая часть посвящена металлическим.

Повышение износостойкости металлополимерных трибосистем

Актуальность этой проблемы возрастает с потребностью применения полимеров в авиации, на транспорте, в машинах и механизмах, а также в изучении эволюционных процессов, происходящих на трибоконтакте.

Установление теоретических и экспериментальных закономерностей проводилось на микро-, мезо- и макроуровнях [3].

Для проведения исследования вторичных структур были изготовлены образцы, матрицей которых был фенилона С-2 с наполнителями: фторполимером 4МБ, волокнами аримида Т и наноразмерными добавками шпинели ($\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MnAl}_2\text{O}_4$). Исследование физико-механических свойств – твёрдости H и модуля упругости E проводили на приборе NanoTest

600, а для оценки трибологических характеристик – коэффициента трения – μ и износа – J была разработана методика и проведены испытания на машине трения ИИ-5018 по схеме «вал – втулка», а для исследования вторичных структур была сконструирована машина торцевого трения по схеме «плоский диск – палец».

В результате анализа экспериментальных данных показано, что механизм и кинетика формирования пленок переноса на металлическое контртело обусловлено следующей последовательностью: при трении сначала продукты деструкции фенилона С-2 удерживаются за счет адгезионных сил на поверхности металлического контртела и затем продукты износа фторопласта за счет разнополярности электростатических сил фенилона и фторопласта формируют второй слой, образуя пленки переноса. Для подтверждения этого нами методами ИК спектроскопии были получены спектры, которые показали наличие фенилона С-О и $\text{C}=\text{O}$ ($1300\dots1750\text{ см}^{-1}$) в начальный период трения, а с течением времени появляются полосы, относящиеся ко фтору С-F ($1150\dots1200\text{ см}^{-1}$).

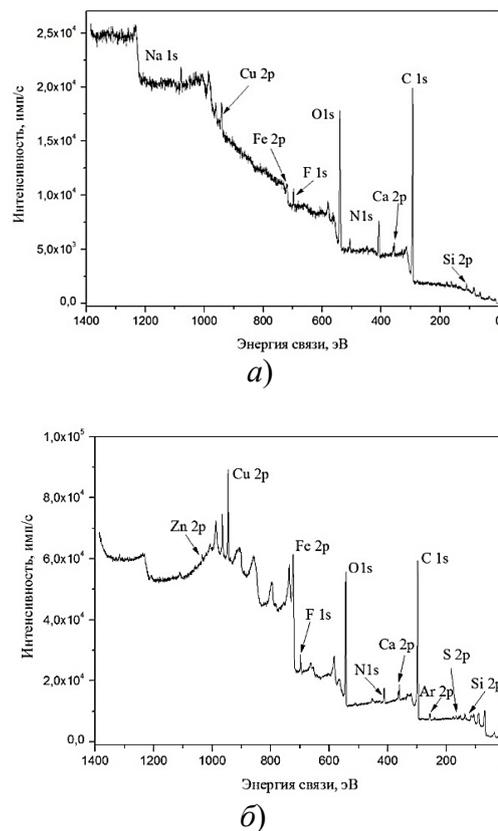


Рис. 1. Элементный состав пленки переноса: а – спектр пленки переноса после трения; б – спектр на глубине пленки в 3 нм

Fig. 1. Elemental composition of the transfer film: а – spectrum of the transfer film after friction; б – spectrum at a film depth of 3 nm

Элементный состав пленки переноса определяли с помощью рентгеноэлектронной (РЭС) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для полимерного композита из матрицы – фенилон С-2 с добавками – 10 % фторопласта-4МБ; 3 % шпинели; 5 % аримида-Т (рис. 1).

Анализ спектров показывает, что добавление фторопласта 4МБ в матрицу кроме линий натрия Na1s, азота N1s, кальция Ca2p, кремния Si2p, видим также линии F1s с энергией 684,6 эВ, характеризующие связь F-F, а также линии C1s с энергией 285 эВ, характеризующие связь C-F и связь C-C с энергией 288 эВ (см. рис. 1). Характерно и то, что по глубине пленки электронные спектры показывают лишь количественное изменение компонентов, а состав их не меняется.

В результате проведенных исследований определяется роль каждого из компонентов в образовании вторичных структур в металлополимерной трибосистеме: фенилон выступает как связующее, работающее в широком диапазоне нагрузок и скоростей; фторопласт обеспечивает низкий коэффициент трения и достаточно значительную адгезию с фенилоном за счет их разнополярности электростатических сил; ариamid-Т обеспечивает прочностные характеристики композита, компенсируя низкие механические характеристики и фторопласта – 4МБ; частицы шпинели, имея развитую поверхностную структуру, обладают способностью снижения коэффициента трения композита и повышения износостойкости.

Определив закономерности повышения трибологических характеристик для антифрикционных металлополимерных трибосистем путем образования вторичных структур на поверхности трения, разработаем механизм и технологию повышения физико-механических и трибологических параметров для фрикционных металлополимерных узлов трения. С этой целью проведем исследования по влиянию диффузионно-сегрегационных процессов на прочностные и износостойкие характеристики поликристаллических материалов с помощью квантово-химических расчетов. В процессе трения на границах зерен поликристаллического материала происходит обогащение или обеднение примесными или легирующими элементами – сегрегационный процесс. В результате физико-механические и трибологические характеристики материала могут как увеличиваться, так и снижаться.

Как показали наши исследования все зависит от энергии связи «металл – металл» и «металл – сегрегированный атом» [4, 5]. На рис. 2, а представлен сегрегационный кластер из 30 атомов железа Fe, между которыми

расположены другие атомы X. Этот кластер распадается на две части (рис. 2, б и в): адсорбционный кластер, состоящий из зерен металла Fe и сегрегированных атомов X (внизу, справа) и кластер из чистого металла Fe (вверху, справа).

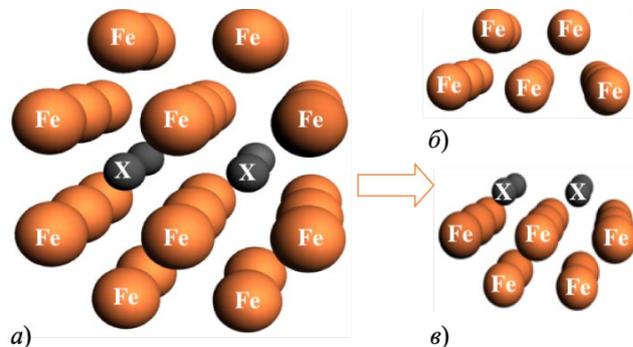


Рис. 2. Схема распада 30-атомного сегрегационного кластера (а) на две части – чистое железо Fe (б) и адсорбционный кластер (в)

Fig. 2. Scheme of decay of a 30-atom segregation cluster (a) into two parts - pure iron Fe (b) and adsorption cluster (c)

С помощью программ ADF [6] проводим расчет энергии связи – E_c сегрегационного кластера (см. рис. 2, а), затем находим энергию адсорбционного – E_a (см. рис. 2, в), а энергия для атомов из чистого железа $E_{ж}$ (см. рис. 2, б) берем из справочных данных. В итоге вычисляем энергию распада – E_p исходного кластера (см. рис. 2, а):

$$E_p = |E_c - E_a - E_{ж}|.$$

Результаты расчетов показали, что для элементов таких как молибден, ванадий, хром, титан, бор, углерод и марганец энергия распада превосходит аналогичный показатель для кластера, состоящего из чистого железа. При размещении этих элементов на границах зерен в железе происходит укрепление межзерновых связей, что ведет к улучшению физико-механических и трибологических свойств железа. Для верификации квантово-химических расчетов были выполнены стендовые испытания в системе «колесо подвижного состава – тормозная колодка» с молибденовой модификацией. Исследования металлических образцов с поверхности катания колеса, эксплуатировавшегося с модифицированной тормозной колодкой, показали повышение твердости на 12 % и снижение износа на 11 %. Дополнительно, анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показал, что присутствие линий вольфрама W4f (36 эВ) на спектре с дорожки трения металлической поверхности колеса после испытаний, что свидетельствует о миграции вольфрама из колодки на поверхность

катания колеса и усилению границ зерен за счет этого. Таким образом, процесс трения можно интерпретировать не только как деструктивный, но и как созидательный процесс [4].

Инновационные технологии вакуумных ионно-плазменных покрытий для повышения физико-механических и трибологических характеристик поверхностей трения металлических трибосистем

Вакуумные ионно-плазменные покрытия из-за высокой адгезионной и когезионной прочности за счет сильных межатомных связей представляют собой современный технологический процесс. Он объединяет параметры структуры и свойств подложки, а также технологические параметры, в состав которых входят в том числе и факторы стохастической природы, связанные с неустойчивостью неравномерных процессов в плазме.

Исследовались два вида покрытия нитридных систем TiAlN и CrAlSiN толщиной 0,8...4,0 мкм, полученных по технологии вакуумного ионно-плазменного напыления:

– TiAlN с подслоем чистого Ti (толщиной 200...300 нм), полученного испарением катодов чистого Ti и чистого Al с азотом в качестве реакционного газа со следующим составом: $(25 \pm 2,5)$ ат. % Ti + $(25 \pm 2,5)$ ат. % Al + $(50 \pm 3,2)$ ат. % N;

– CrAlSiN с подслоем чистого Cr (толщиной 200...250 нм) составом: $(25 \pm 2,5)$ ат. % Cr + $(17 \pm 2,1)$ ат. % Al + $(8 \pm 1,5)$ ат. % Si + $(50 \pm 3,0)$ ат. % N, получено испарением катодов чистого Cr и силумина Al-Si.

Напыление покрытий проводилось на образцы-подложки, изготовленные из промышленных конструкционных сталей с азотированной и цементованной поверхностью, которые широко используются в машиностроении для изготовления узлов тяжело нагруженных трибосопряжений. Образцы имели пластинчатую форму с размерами 50×30×5 мм. Газовая цементация с последующей закалкой и низким отпусканием проводилась для образцов из стали 12X2H4A, которые имели структуру мартенсита в поверхностном слое и структуру бейнита в сердцевине. Газовое азотирование проводилось для образцов из стали 38X2MЮА, которые имели структуру с дисперсным распределением нитридов в поверхностном слое и структуру сорбита в сердцевине.

Значения основных технологических параметров на установке BRV при дуговом двух-катодном испарении были фиксированными: температура и остаточное давление в вакуумной камере соответственно 350...450 °С (с учетом температурного дрейфа) и ~1,3 Па; напряжение смещения на подложке – «минус» 100...150 В; вольт-амперные параметры дуги на каждом катоде подбирались эмпирически в зависимости от состава катода. Время нанесения покрытий с экспериментальными целями варьировали в интервале 30...180 мин, что обеспечивало толщину покрытий в пределах $\delta = 0,4...4,0$ мкм.

Физико-механические свойства покрытий определялись по методу непрерывного индентирования с использованием платформы «NanoTest 600». По результатам испытаний определялись измерялись твердость покрытия H , его модуль упругости E , рассчитывались отношения H/E и H^3/E^2 , характеризующие соответственно сопротивление упругой и пластической деформации [7].

Оценка трибологических свойств покрытий, осуществлялась с использованием трибометра TRB (Anton Paar) [4]. В ходе исследований определялись такие показатели как: коэффициент трения μ ; интенсивность объемного износа образца с покрытием J_C и контртела J_K . Схема испытания была выбрана «штифт–пластина» с реализацией трения скольжения, в качестве штифта использовался шарик диаметром 6,35 мм из WC-Co (кермет). Испытания проводились при движении штифта по круговой траектории (диаметром 6 мм) со скоростью 0,2 м/с и фиксированными дискретными значениями нагрузки трения $F = 1, 5$ и 10 Н. В качестве одной из характеристик износа рассматривался также путь L , пройденный образцом до разрушения покрытия. При этом в сравнительном анализе были использованы значения относительной интенсивности износа образца с покрытием J , полученные делением фактического объемного износа на значения использованной нагрузки трения F и пути трения L , пройденного образцом до разрушения покрытия. Если разрушения покрытия не происходило, то в качестве L использовалось значение пути трения, пройденного образцом на момент окончания испытания. Таким образом, рассматриваемый в работе износ покрытий J имел размерность: $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$.

Результаты физико-механических и трибологических характеристик исследуемых покрытий представлен в табл. 1.

1. Физико-механические, трибологические и расчетные параметры H/E и H^3/E^2 исследуемых покрытий

1. Physico-mechanical, tribological and design parameters of H/E and H^3/E^2 coatings under study

Параметры	Покрытие / подложка			
	TiAlN на цементованной стали 12X2H4A	TiAlN на азотированной стали 38X2MЮА	CrAlSiN на цементованной стали 12X2H4A	CrAlSiN на азотированной стали 38X2MЮА
$H, 10^9$ Па	25,5	24,7	24,1	22,8
$E, 10^9$ Па	288	314,3	251,3	259,7
H/E	0,0810	0,0802	0,0959	0,0878
$H^3/E^2, 10^9$ Па	0,166	0,1935	0,2885	0,2863
$J, 10^{-7}$ мм ³ /Н/м	12,91	16,0	0,792	1,68

Для анализирования полученных результатов табл. 1, приведем в качестве сравнительного эталона физико-механические и трибологические характеристики подложек (без покрытий):

– азотированный слой стали 38X2MЮА:

$H = 12$ ГПа; $E = 241$ ГПа; $H/E = 0,0498$;
 $H^3/E^2 = 0,02975$ ГПа; $J = 4,5 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н/м;

– цементованный слой стали 12X2H4A:

$H = 6,42$ ГПа; $E = 200$ ГПа;
 $H/E = 0,0321$; $H^3/E^2 = 0,0066$ ГПа;
 $J = 12,3 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н/м – объемный износ, отнесенный к прикладываемой на узел трения нагрузке и длине пути, пройденного до разрушения покрытия.

Анализ результатов показывает, что значение физико-механических параметров твердости H и модуля упругости у покрытия CrAlSiN ниже, чем у TiAlN, но износостойкость выше, боле чем на порядок. Это объясняется высоким значением сопротивления смятию у покрытия CrAlSiN. Это означает, что при трибологических испытаниях на трение скольжения циклическое воздействие штифта-индентора на поверхности покрытия приводит к тому, что покрытие в силу значительной величины H^3/E^2 не деформируется и не сминается.

Необходимо обратить внимание на подложку и рассматривать систему в целом «покрытие – подложка». Если рассматривать нанесение на цементованный слой стали 12X2H4A, то после закалки и низкого отпуска (при 200 °С) он будет иметь мартенситную структуру с высокой твердостью. Нанесение вакуумного ионно-плазменного покрытия при $t = 450$ °С приводит к диффузионной фазовой релаксации мартенсита в феррито-цементитную структуру (троостита) с твердостью 30...35 HRC. Это существенно снижает твердость подложки, но повышает ее пластичность и увеличивает продолжительность процесса самоорганизации поверхности трения, что

способствует существенному снижению износа образцов с покрытием CrAlSiN (см. табл. 1). Аналогичный процесс наблюдается в образцах с покрытием CrAlSiN на азотированной подложке, которая представляет собой мелкодисперсные включения нитридов алюминия и хрома в сорбитной матрице нитраллоидной стали 38X2MЮА. Нитриды обеспечивают твердость подложки, а сорбитная матрица (при её достаточной объемной доле) придает ей пластичность, достаточную для протекания стадии ступенчатой фрагментации покрытия. Вследствие этого износ образцов с покрытием CrAlSiN на азотированной подложке также оказывается весьма малым (см. табл. 1).

Далее рассмотрим какие свойства поверхности могут быть достигнуты с помощью нанесения вакуумных высокоэнтروпийных ионно-плазменных покрытий. Выбор высокоэнтропийных сплавов для формирования тонких износостойких пленок обоснован тем, что если сформировать многокомпонентную систему в виде однофазного твердого раствора замещения, то энтропия такой системы будет на порядок выше остальных составляющих. На основе классических термодинамических представлений энергия Гиббса такой системы становится минимальной и придает системе высокую термодинамическую устойчивость [8, 9]. Причём, чем больше число компонентов n удаётся замещать в такой твердый раствор, тем устойчивость системы становится выше (минимальным набором считается $n = 4...5$). Нанесение экспериментальных высоковакуумных покрытий осуществлялись с помощью вакуумной установки BRV600. Покрытия осаждались на подложку из стали 40XH2MA. Физико-механические характеристики образцов-подложек из стали 40XH2MA после закалки и высокого отпуска с сорбитной структурой составляют: $H = 2,5$ ГПа; $E = 200$ ГПа; $H/E = 0,0125$; $H^3/E^2 = 0,00039$ ГПа. Образцы после закалки и низкого отпуска со структурой

мартенсита имеют: $H = 5,2$ ГПа; $E = 200$ ГПа; $H/E = 0,026$; $H^3/E^2 = 0,00352$.

Исследование физико-механических и трибологических характеристик осуществлялось для двух покрытий: покрытие системы Cr-Ti-Zr-Nb-Hf выполнено при катодно-дуговом испарении, а покрытие системы Cu-Cr-Mn-Fe-Co-Ni выполнено методом магнетронного распыления на установке BRV600. Для исследования физико-механических свойств образцов применялась измерительная платформа «Nanotest 600», а трибологические испытания проводились на машине трения TRB (Anton Paar Tritec) по схеме «штифт-пластина»

В качестве сравнительного эталона (точки отсчета) приняты свойства подложек из стали 40XH2MA. В дальнейшем ввиду того, что катодно-дуговое напыление покрытий ВЭС проводилось при температуре ~ 450

°С, которая приводит к отпуску закаленной и низко отпущенной стали 40XH2MA, будем полагать, что все образцы с покрытиями TiCrZrHfNb имели уровень физико-механических свойств, соответствующий сорбитной структуре, стали. Магнетронное напыление покрытий CuCrMnFeCoNi проводилось при низкой температуре (~ 250 °С), которая совпадает с температурой отпуска закаленной стали 40XH2MA.

Сравнительная характеристика твердости H и модуля упругости E представлена в табл. 2. В целом по физико-механическим характеристикам уровень прочностных свойств ВЭС покрытий – TiCrZrHfNb и Cu-CrMnFeCoNi находится на уровне закаленной стали 40XH2MA с более высоким сопротивлением как упругой, так и пластической деформации.

2. Результаты физико-механических характеристик высокоэнтропийных покрытий (ВЭС) при напряжении смещения $U_s = 100$ В

2. Results of the physical and mechanical characteristics of high-entropy coatings (HEC) at a bias voltage of $U_s = 100$ V

Тип покрытия	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа
Покрытие ВЭС системы TiCrZrHfNb (катод)	$75 \pm 1,56$	$141 \pm 22,3$	0,0532	0,0212
Покрытие ВЭС системы CuCrMnFe-CoNi (магнетрон)	5,44	197,05	0,0280	0,00407
	5,23	136,65	0,0393	0,00990

Что касается трибологических результатов исследуемых ВЭС покрытий, то при заданных условиях испытаний ($v = 1$ мм/с; $L = 1,8$ м; $N = 5$ Н) износостойкость оказалась весьма высокой с низким значением коэффициента трения $\mu = 0,1 \dots 0,15$. Следует отметить, что покрытие, образец-подложка и подслоя составляют единую систему, определяющую такое важнейшее свойство покрытия, как адгезия. Так, например, использование в качестве подложки более пластичной аустенитной стали 316L ведет к повышению износа образцов по сравнению с подложкой из стали 40XH2MA. Нанесение подслоя из Ti или Cr показало, что результаты изменения коэффициента трения μ в процессе испытаний образцов с покрытием CuCrMnFeCoNi имели достаточно низкие значения $\mu = 0,1 \dots 0,15$ и высокую износостойкость.

В настоящее время внимание ученых обращено к углеродным материалам. В вакууме перегретый углеродный пар лазерным нагревом в струе инертного газа осаждается на образец в качестве покрытия [10, 11]. Чаще всего в качестве инертного газа

используется ацетилен C_2H_2 или метан C_2H_4 . Однако, вследствие взрывоопасности, в наших исследованиях в качестве инертного газа применяется азот для стабилизации покрытий DLC. Высокие значения физико-механических характеристик алмазоподобных (DLC) покрытий обусловлены тем, что углерод образует прочные межатомные связи [12, 13].

Получение износостойких характеристик и низкого коэффициента трения обусловлено тем, что DLC состоит из sp^2 - и sp^3 -углеродных структур. При этом структура с sp^3 -связями увеличивает твердость покрытия, приближая DLC к алмазу, а гибридизация sp^2 -углеродных структур представляет аморфные образования из графитоподобных кластеров с sp^2 -связей [14, 15].

Разработанное и использованное оборудование BRV-600 позволяет получение углеродной плазмы путем облучения графитового катода лазерной установкой (рис. 3).

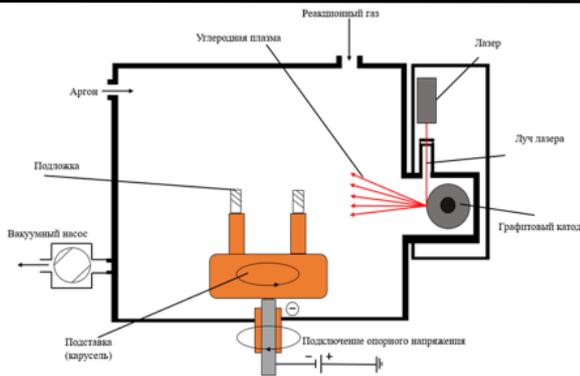


Рис. 3 Схема формирования алмазоподобного покрытия

Fig. 3. Diagram of a diamond-like coating formation

Результаты экспериментальных исследований DLC-покрытий показали, что наиболее существенными параметрами, влияющими на физико-механические и трибологические характеристики алмазоподобных покрытий являются – величина процентного содержания азота $N\%$ и величина тока индукционных катушек λ . Полученные зависимости твердости H и модуля упругости E от процентного содержания азота показывают, что оптимальное значение этого параметра лежит в пределах $N = 5 \dots 8\%$, а что касается тока катушек соленоида, то здесь в интервале $\lambda = 3,0 \dots 3,8$ А.

Экспериментальные зависимости коэффициента трения μ от технологических параметров $N\%$ и λ показывают, что с увеличением $N\%$ и λ коэффициент трения снижается. В отношении износостойкости определяем четко выраженный максимум при токе соленоида в пределах $\lambda = 1,8 \dots 2,5$ А. В результате, делаем вывод, что значения коэффициента трения μ синтезированных покрытий DLC, стабилизированных азотом, незначительно уступают коэффициенту трения алмаза, составляют $\mu = 0,1 \dots 0,15$ и могут быть рекомендованы для прикладного использования в узлах трения.

Заключение

1. В рамках исследования металлополимерных трибосистем с антифрикционными и фрикционными функциями повышение износостойкости и долговечности достигается следующим образом:

– для антифрикционных систем – через процесс формирования вторичных структур на поверхности трения. Был изучен механизм их образования в ходе трения между металлом и полимером, что послужило основой для разработки методики модификации полимеров, ввода в их состав наполнителей и наноразмерных добавок;

– для фрикционных систем – определение кинетики и механизмов воздействия, основанных на диффузионном и сегрегационном влиянии, на физико-механические и трибологические свойства сопрягаемых элементов. Исследование включало установление состава упрочняющих элементов с последующим определением методов и условий их интеграции в поверхностные слои металлического контробразца. Выявление упрочняющих элементов было осуществлено с применением квантово-химических расчетов и инструментальных методов анализа, как рентгеноэлектронная и оже-электронная спектроскопии, для оценки энергии связей атомов;

2. Повышение износостойкости металлических трибосистем путем нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий.

При нанесении вакуумных ионно-плазменных покрытий TiAlN и CrAlSiN видна корреляция между величиной износа и параметром H^3/E^2 – сопротивление покрытия пластической деформации. Резкое снижение износа J покрытия CrAlSiN является следствием высокой стойкости покрытия к смятию H^3/E^2 и относительно высокой пластичности подложки.

Для высокоэнтропийных покрытий (ВЭС) в целом по физико-механическим характеристикам стоит отметить, что уровень его прочностных свойств находится примерно на уровне закаленной стали 40ХН2МА с более высоким сопротивлением как упругой (в 1,5 раза), так и пластической деформации (в 2,5 раза). Результаты изменения коэффициента трения μ в процессе испытаний образцов с высокоэнтропийными покрытиями показали, что покрытия на стадии устойчивого трения имели достаточно низкие значения $\mu = 0,1 \dots 0,15$.

Углеродные DLC-покрытия, полученные на подложке из стали 40ХН2МА по оптимальным режимам нанесения при значениях технологических параметров $N\% = 5,5 \pm 0,5\%$ и $\lambda = 2,0 \pm 0,2$ А имеют низкий коэффициент трения $\mu = 0,1 \dots 0,15$ и могут быть рекомендованы для прикладного использования в условиях трения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. 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.
2. Сыркин В.Г. CVD-метод – химическое парофазное осаждение / В.Г. Сыркин. Москва: Наука, 2000. 47 с.
3. Повышение износостойкости металлических и металлополимерных трибосистем путём формирования структуры и свойств их поверхностного слоя / И.В. Колесников, П.Д. Мотренко, В.И. Колесников, Д.С. Мантуров. М.: ВИНТИ РАН, 2021. 168 с.
4. Теоретико-экспериментальные исследования закономерностей изменения структурно-фрикционных

свойств поверхностных слоев металлополимерных трибосистем. Разработка методов повышения износостойкости / И.В. Колесников, П.Д. Мотренко, В.И. Колесников, Е.С. Новиков. М. : ВИНТИ РАН, 2022. 136 с.

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

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

7. Nanoindentation / Fischer-Cripps A.C. (Ed.). New York: Springer-Verlag. 2004; <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5943-3>.

8. Yeh J.W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. JOM. – 2013. Vol. 65. P. 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>

9. Многокомпонентные и высокоэнтропийные сплавы и нитридные покрытия на их основе / А.Д. Погребняк, Ф.Ф. Комаров, В.М. Береснев, С.В. Константинов, Г.А. Салищев. М.: ЛЕНАНД, 2021. 336 с.

10. Нерушев О.А., Сухинин Г.И. Кинетика образования фуллеренов при электродуговом испарении графита // ЖТФ. 1997. Т. 67, № 2. С. 41–49.

11. 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.

12. 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.

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

14. 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.

15. Ion-beam-deposited polycrystalline diamond-like films / E.G. Spencer, P.H. Schmidt, D.C. Joy, F.J. Sansalone // Appl. Phys. Lett. 1976. Vol. 29. P. 118–120.

REFERENCES

1. 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.

2. Syrkin V.G. CVD-method – chemical vapor phase deposition / V.G. Syrkin. Moscow: Nauka, 2000, 47 p.

3. Wear resistance increase in metal and metal polymer tribo-systems by forming the structure and properties of their surface layer / I.V. Kolesnikov, P.D. Motrenko, V.I. Kolesnikov, D.S. Manturov. Moscow: VINITI RAS, 2021, 168 p.

4. Theoretical and experimental studies of the patterns of changes in the structural and frictional properties of the surface layers of metal polymer tribo-systems. Development of techniques for wear resistance increase / I.V. Kolesnikov, P.D. Motrenko, V.I. Kolesnikov, E.S. Novikov. Moscow : VINITI RAS, 2022, 136 p.

5. Kolesnikov I.V. System analysis and synthesis of processes occurring in metal polymer friction units of friction and antifriction purposes / I.V. Kolesnikov. Moscow : VINITI RAS, 2017, 384 p.

6. Kolesnikov V.I., Migalich V., Dronkin V.N., Novikov E.S., Kolesnikov I.V. Interaction of atoms of impurity and alloying elements with steel grain surfaces // Bulletin of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2012, vol. II. 8, no. 4, pp. 27–33.

7. Nanoindentation / Fischer-Cripps A.C. (Ed.). New York: Springer-Verlag. 2004; <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5943-3>.

8. Yeh J.W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. JOM. – 2013. Vol. 65. P. 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>

9. Multicomponent and high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A.D. Pogrebnyak, F.F. Komarov, V.M. Beresnev, S.V. Konstantinov, G.A. Salishchev. Moscow: LENAND, 2021, 336 p.

10. Nerushev O.A., Sukhinin G.I. Kinetics of fullerene formation by electric-arc vaporization of graphite // Tech. Phys. journal, 1997. Vol. 67, no. 2, pp. 41–49.

11. 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.

12. 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.

13. Topolyansky P.A. Plasma hardening technologies // RHYTHM Mashinostroenia, 2016, no. 3, pp. 28–32.

14. 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.

15. Ion-beam-deposited polycrystalline diamond-like films / E.G. Spencer, P.H. Schmidt, D.C. Joy, F.J. Sansalone // Appl. Phys. Lett. 1976. Vol. 29. P. 118–120.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 19.04.2024; принята к публикации 25.04.2024

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 19.04.2024; assepted for publication 25.04.2024