

СЕКЦИЯ 2

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

О возможностях новой технологии минеральных покрытий для повышения износостойкости металлической поверхности при создании деталей вакуумной техники

*А.В. Сказочкин, *Г.Г. Бондаренко, **С.В. Кислов*

Калуга, Калужский филиал Российской академии народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации, 248021, Калуга, ул. Окружная 4, корп.3, avskaz@rambler.ru

** Москва, МИЭМ НИУ «Высшая школа экономики», 123592, Москва, ул. Таллинская, 34, gbondarenko@hse.ru*

*** Москва, ООО «Научно-производственный центр «Технологии минеральных покрытий», 119313, Москва, ул. Ленинский проспект 95, info@mico-tech.com*

В докладе представлены результаты экспериментов и испытаний образцов и деталей из стали, титана и дюралюминия с минеральными покрытиями, выполненными за последние три года. Показано, что создание минеральных покрытий значительно повышает износостойкость пар трения из металла, создает антикоррозионную защиту, стабилизирует коэффициент трения при нагреве, у образцов отсутствуют признаки схватывания, образцы выдерживают испытание на пластичность. Обзор сделан для оценки экспертами возможности применения технологии минеральных покрытий для повышения ресурса деталей, используемых при создании вакуумной техники.

Possibilities of a new technology for mineral coatings to increase the wear resistance of the metal surface for vacuum technology. A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, S.V. Kislov. Results of experiments and tests of samples and details from steel, titanium and duralumin with the mineral coatings produced for the last three years are presented in the report. It is shown that creation of mineral coatings considerably increases wear resistance of couples of sliding friction from metal, creates anti-corrosive protection, stabilizes the friction coefficient when heating. Samples have no setting signs, samples pass pliability test. The review is made for the experts to evaluate the possibility of applying mineral coating technology to increase the life of parts used in vacuum technology.

Одним из перспективных направлений поверхностного упрочнения материалов является формирование минеральных покрытий на поверхности металлической детали [1,2]. Минеральные покрытия осуществляют защиту от изнашивания металлических деталей эксплуатируемых механических систем различного назначения, в том числе работающие в условиях агрессивной среды (высоких температур, абразива, кислот, морской воды), повышают их ресурс, снижают энергопотребление за счёт снижения механических потерь в машинах и механизмах [3].

Суть технологии заключается в создании модифицированного слоя (глубиной 5-50 мкм от поверхности металла) путем пластического деформирования поверхности, используя ультразвуковое, механическое и другого вида воздействия, активирующих вхождение ультрадисперсных частиц минералов природного происхождения в объем металла [2, 4-5].

Технология не изменяет геометрические размеры деталей, минеральные слои могут быть созданы локально, все технологические операции проводятся на воздухе при комнатной температуре [2-4].

При этом следует отметить, что технология минеральных покрытий не создает покрытия как такового, а создает модифицированный слой глубиной [2].

Микроструктурные исследования показали, что наблюдается поверхностный слой с зернистой структурой, четко отличающейся от структуры в объеме (отличающийся размером зерна), рис. 1.

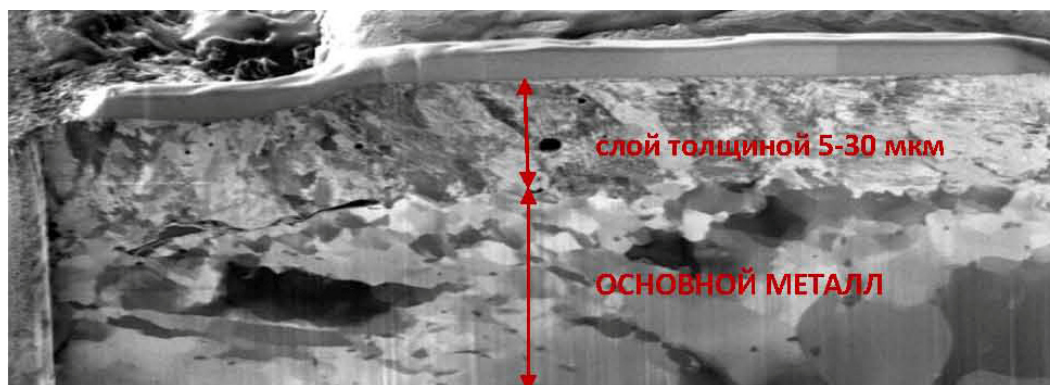


Рис.1. Поперечное сечение образца из стали 12X13 с минеральным покрытием (микроснимок получен методом трансмиссионной электронной микроскопии; сечение получено с помощью сфокусированного ионного пучка) [2].

После экспериментального и эксплуатационного подтверждения свойств минеральных покрытий, созданных в НПЦ «Технологии минеральных покрытий» (НПЦ ТМП) и НПО «Геоэнергетика», специалистами из Федерального института исследования и тестирования материалов (ВАМ, Германия) [2, 3], РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, МИЭМ НИУ ВШЭ [3, 4], начался этап использования технологии промышленными предприятиями России и ЕС.

Минеральные покрытия значительно повышают износостойкость пар трения, осуществляют антикоррозионную и противоабразивную защиту, уменьшают коэффициент трения. В процессе практического применения минеральные покрытия были созданы на поверхности деталей из различного вида сталей, титане, чугуне, бронзе, меди. Также оказалось, что детали с минеральными слоями хорошо работают, во многих случаях демонстрируя преимущество над многими существующими в настоящее время покрытиями:

- в морской воде, соляном тумане, сероводороде, повышенной влажности, абразивной пыли, в присутствии различных кислот и другой агрессивной среде;
- высокой температуре (до 900°C), а также при термоциклических нагрузках в широком диапазоне температур [3].

Вопросы теоретического объяснения эффектов, возникающих при легировании металлов ультрадисперсными частицами минералов природного происхождения, пока носят характер предположений [5, 9]. В этих работах выделена специфика природных материалов, которые, возможно, способствуют достижению уникальных параметров деталей с минеральными покрытиями.

- минералы сформировались под воздействием высоких давлений и температур, которые недостижимы при промышленном получении;
- минералы содержат до сотни различных атомов различных веществ в одной молекуле, при этом атомы могут быть объединены в группы, которые могут менять свои аллотропические состояния при различном воздействии на поверхность детали при эксплуатации. Учет конкретных характеристик таких веществ затруднен, что вызывает необходимость в специальных приемах при определении и прогнозировании их физико-химических свойств.

Помимо причины, указанной выше, еще одной из причин является изменение свойств минералов при измельчении, а именно [5]:

- увеличение удельной поверхности, повышение поверхностной активности;
- переход вещества в новую модификацию;
- морфизация кристаллических веществ;
- дегидратация.

Настоящий доклад посвящен особым свойствам деталей с минеральными покрытиями, которые детали приобретают после создания на их поверхности модифицированного слоя, обогащенного минералами. Учитывая небольшое время доклада, мы постарались дать как ретроспективу основных результатов исследований, стендовых и эксплуатационных испытаний металлических деталей из некоторых видов сталей с созданными на их поверхности минеральными слоями, так и новые результаты исследований деталей из титана и дюралюминия с минеральными покрытиями. Обзор результатов экспериментов, выполненных за три последних года, сделан для оценки экспертами конференции возможности применения технологии минеральных покрытий для повышения ресурса деталей, используемых при создании вакуумной техники.

1. Повышение износостойкости деталей из стали с минеральным покрытием

Был исследован износ образцов с минеральными слоями в эксперименте по скольжению поршневого кольца в гильзе цилиндра со смазкой машинным маслом [6-7]. Исследования выполнены совместно с ВАМ, Германия.

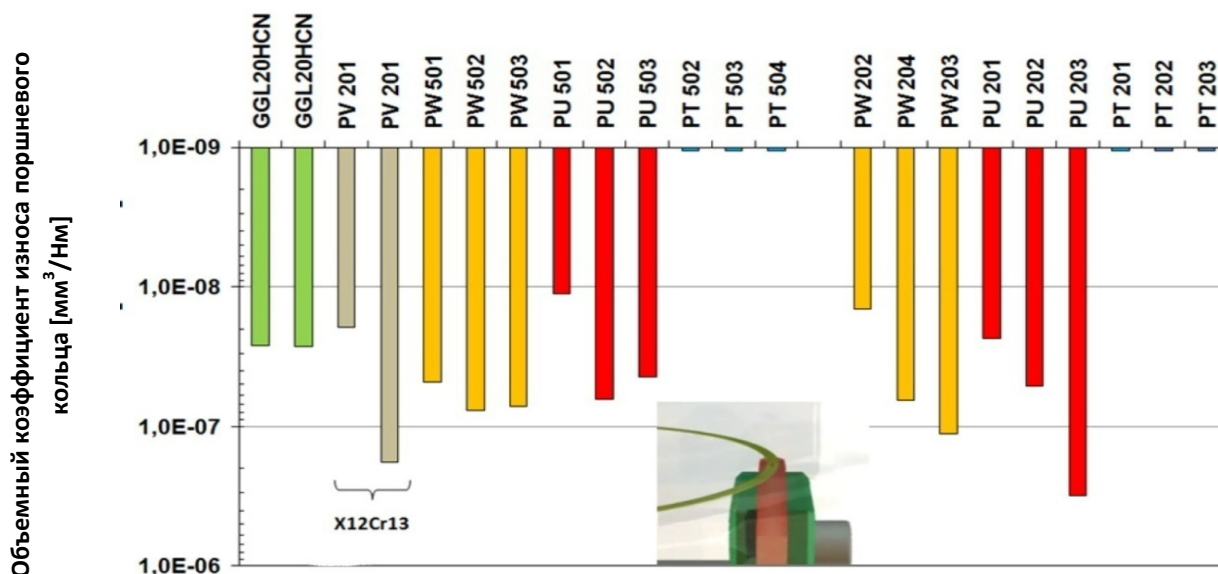


Рис. 2. Коэффициенты объемного износа поршневых колец, выполняющих скользящее перемещение при смешанных условиях смазки по чугуну и обработанной НПО «Геоэнергетика» стали 12Х13 в машинном масле ($F_N = 50 \text{ Н}$; $v = 0,3 \text{ м/с}$; $T_{\text{масла}} = 170^\circ\text{С}$; $s = 24 \text{ км}$).

Результаты, исследования демонстрируют, что создание минеральных слоев на поверхности колец серии РТ позволило получить степень износа на два порядка ниже, чем у стандартных образцов из серого литейного чугуна и необработанных колец из стали 12Х13 и 20Х13.

2. Комплексное испытание деталей из стали с минеральным покрытием на образцах имитаторах

В 2015-16 годах совместно со специалистами АО «Пензтяжпромарматура» НПЦ ТМП был проведен цикл комплексных испытаний имитаторов уплотнительных поверхностей арматуры. Испытания включали в себя эксперименты по определению износостойкости, фрикционных свойств, противозадирных свойств, испытание на пластичность и коррозионную стойкость имитаторов деталей с минеральным покрытием и без покрытий. Материал образцов: сталь 20Х13, сталь 20, сталь 45Х.

По результатам испытаний были сделаны следующие выводы [7]:

Образцы с минеральным покрытием демонстрируют значительное повышение износостойкости (в 4-5 раз по сравнению с образцами без минерального покрытия), отсутствуют признаки схватывания, образцы выдерживают испытание на пластичность (соответствуют ГОСТ Р 9.317-2010) и коррозионную стойкость в течение 650 часов в камере повышенной влажности.

3. Исследование температурной зависимости коэффициента трения

Стабилизация коэффициента трения при нагреве трущихся металлических поверхностей является важной и актуальной научно-технической задачей. Для решения этой задачи были исследована температурная зависимость образцов из стали с минеральным покрытием [8].

Весьма интересным для практического использования оказалось то, что для всех образцов с минеральным покрытием, как закаленных перед созданием слоя, так и не закаленных, коэффициент трения в указанном диапазоне температур остается практически неизменным. Диапазон изменений коэффициента трения в указанных температурных пределах не превышает 0.02.

4. Коэффициент объемного износа деталей с минеральным покрытием в режиме работы в дистиллированной и морской воде

В эксперименте был исследован износ образцов с минеральными слоями и без специальной обработки в эксперименте по скольжению дисков на тороиде со смазкой маслом Mobil SHC 639 (ссылка на методологию в работе [8]). Исследование скольжения в режиме смешанной/граничной смазки осуществлялось в дистиллированной воде и в синтетической морской воде.

По результатам экспериментов сделан вывод о том, что создание минеральных слоев по технологии [1] существенно понижает степень износа пар трения, работающих в воде, однако при этом необходим правильный подбор трущихся материалов.

5. Повышение износостойкости резьбовых соединений (труба-муфта) из хромсодержащих коррозионно-стойких сталей

Качественный результат был получен в стендовом эксперименте при создании износостойких, противозадирных резьбовых соединений труб из немагнитной стали Magnadur совместно с ООО «Ковровский завод бурового оборудования» [5]. Цель проведенных испытаний – определение ресурса работы комплекта ниппель-муфта соединения труб из стали Magnadur 501 с минеральным покрытием в сравнении с комплектом без минерального покрытия.

В результате стендовых испытаний комплект образцов трубы ниппель-муфта из стали Magnadur 501 с износостойким минеральным покрытием успешно выдержал планируемое число циклов свинчивания-развинчивания (400 циклов), что более чем на порядок больше, чем комплект образцов из этой стали без минерального покрытия (30 циклов).

6. Повышение износостойкости деталей из дюралюминия и титана

Для демонстрации возможностей технологии были выполнены сравнительные испытания деталей из дюралюминия Д16 Т и титана ВТ-6 с минеральными покрытиями и без покрытий. Измерение твердости, модуля упругости и износостойкости были выполнены специалистами ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ). Толщина минерального покрытия была не более 10 мкм. Измерения твердости проведены в диапазоне глубин от 1 до 4 мкм. Установлено, что минеральное покрытие увеличило твердость образца из титана примерно на 50% и уменьшило твердость образца из дюралюминия примерно на 30%. С другой стороны, создание минеральных слоев повысили износостойкость образца из титана в 5 раз, а образца из дюралюминия – более чем в 10 раз [9].

Детали экспериментов – в статьях и публичном докладе на конференции.

Заключение

Минеральные покрытия значительно повышают износостойкость пар трения из металла (сталь, титановый сплав, дюралюминий), осуществляют антикоррозионную и противоабразивную защиту, уменьшают и стабилизируют коэффициент трения при нагреве до 140°C, у металлических образцов (некоторые виды сталей) отсутствуют признаки схватывания, образцы выдерживают испытание на пластичность. В результате модификации поверхностных слоев металла минералами природного происхождения улучшаются трибологические параметры поверхности металлической детали, что влияет на ее износостойкость и ресурс.

Технологически минеральные покрытия можно создавать на сложных металлических поверхностях, в том числе поверхностях с оксидными пленками, направками, многослойными структурами.

Минеральные покрытия представляют собой перспективный технологический инструмент для повышения износостойкости и коррозионной стойкости деталей, узлов и механизмов из различных видов стали, а также потенциально из титана и алюминиевых сплавов для использования в различных отраслях промышленности.

Литература

1. Кислов С.В., Кислов В.Г., Лазарев С.Ю. «Способ формирования комбинированного минерального поверхностного слоя на металлических деталях, защищающего их от воздействия агрессивных сред и с заданными триботехническими свойствами». Патент на изобретение №2421548 от 20.06.2011 г., заявка 2009142259/02, дата подачи 18.11.2009 г.
2. Кислов С.В., Кислов В.Г., Сказочкин А.В., Бондаренко Г.Г., Тихонов А.Н. Эффективные минеральные покрытия для упрочнения поверхности металлических материалов / *Металлы*, 2015, №4, с.56-63.
3. Балаш П.В., Кислов С.В., Сказочкин А.В. Малое инновационное предприятие: возможности развития технологии и масштабирования бизнеса, журнал «Инновации», 2015, №12, с.95-105.
4. Кислов С.В., Кислов В.Г., Балаш П.В., Сказочкин А.В., Бондаренко Г.Г., Тихонов А.Н. Повышение износостойкости резьбового соединения стальных насосно-компрессорных труб при нанесении минерального покрытия / *Нефтегазовое дело*, 2015, №4, с.216-230.
5. Кислов С.В., Балаш П.В., Кислов В.Г., Сказочкин А.В. Использование минеральных покрытий для повышения износостойкости хромсодержащих коррозионно-стойких сталей / *Химическая техника*, 2016, №8, с.20-30.
6. Kislov S.V., Kislov V.G., Balasch P.V., Skazochkin A.V., Bondarenko G.G. and Tikhonov A.N. Wear resistance of a metal surface modified with minerals / *Materials Science and Engineering / IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 110 (2016).
7. Кислов С.В., Балаш П.В., Кислов В.Г., Сказочкин А.В. Минеральные многофункциональные покрытия – новый вид защитных покрытий для конструкционных материалов / *Коррозия территории «Нефтегаз»*, 2016 №3, с.80-84.
8. Кислов С.В., Балаш П.В., Кислов В.Г., Сказочкин А.В. Исследование некоторых трибологических параметров металлической поверхности, модифицированной минералами / журнал «Насосы. Турбины. Системы», 2016, №4, с.35-45.
9. Сказочкин А.В., Усейнов А.С., Кислов С.В. Поверхностное упрочнение титанового сплава минералами, Письма о материалах, 2018, №1 (статья принята к публикации).