

УДК 621.793.74

## ЭФФЕКТИВНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

©2015 г. С.В. Кислов\*, В.Г. Кислов\*, А.В. Сказочкин\*, Г.Г. Бондаренко\*\*, А.Н. Тихонов\*\*

\*ООО «Научно-производственное объединение «Геоэнергетика», Калуга

E-mail: geoen@mail.ru

\*\*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

E-mail: gbondarenko@hse.ru

Поступила в редакцию 31 марта 2015 г.

Методами оптической, трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии исследованы структурные изменения на поверхности и в приповерхностных слоях образцов стали 20Х13 и титанового сплава ПТ-3В после каждого этапа упрочнения за счет сформированного минерального поверхностного слоя. Использование электроискрового легирования, напрессовки (приложение давления) и ультразвуковой обработки создается совокупный эффект объемного сжатия основного металла и минерала в зоне пластической деформации. В результате подобной обработки в тонком поверхностном слое нанесенные минеральные частицы концентрируются в предварительно созданных микрополостях. Модифицированный таким образом поверхностный слой образца приобретает высокую твердость и износостойкость. Дюрометрические исследования показали, что благодаря применению описанных технологических приемов твердость поверхности образцов возрастает более чем в 2 раза. Разработанная технология создания минерального покрытия может быть использована для повышения трибологических свойств поверхностей деталей, узлов и механизмов турбинного, насосного, горного оборудования, подвергающихся усиленному изнашиванию в условиях эксплуатации.

*Ключевые слова:* минеральный слой; электроискровое легирование; ультразвуковая обработка; твердость; минеральное покрытие; электронная микроскопия.

Промышленное применение минералов природного происхождения для упрочнения поверхностных слоев конструкционных материалов постепенно находит свою нишу благодаря эффектам, в совокупности приводящим к повышению износостойкости, антифрикционным, антикоррозионным и другим специальным свойствам пар трения. Этому также способствует развитие технологических приемов формирования подобных слоев. В то же время требуется более углубленное понимание физических процессов, происходящих на поверхности конструкционных материалов (сталей, сплавов) при создании минеральных покрытий для прогнозирования их поведения в парах трения различных деталей, узлов и механизмов, а также для модернизации технологии.

Природные «зеркала скольжения» пластов горных пород явились прототипом покрытий, формируемых на поверхностях ра-

бочих пар трения. Исторически первыми минералами, которые начали широко применяться с целью уменьшения износа деталей машин, были серпентины [1]. Серпентины — группа минералов подкласса слоистых силикатов, включающая ряд структурных модификаций и полиморфов состава  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ . Обычно в серпентине присутствуют примеси ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Al, Ni, иногда Ti, Mn, Ca) [2]. Серпентины являются наиболее распространенными, но не самыми эффективными по своим характеристикам минералами, применяемыми для создания прочных покрытий металлических изделий [3]. Для промышленного применения используют серпентиниты — горную породу, состоящую преимущественно из минералов группы серпентина и различных примесей [3].

В настоящее время используются некоторые виды минеральных материалов, позволяющие резко снижать механические поте-



ри в парах трения, обеспечивать антикоррозионную стойкость и хорошее обтекание поверхностей. Виды используемых материалов определяют по количеству и составу примесей, структурно-фазовому состоянию входящих компонентов и ряду других признаков [1, 3, 4].

Объектами, для которых целесообразно, на наш взгляд, использование минеральных покрытий, в частности, являются детали турбинного и насосного оборудования: рабочие лопатки, детали валов, подшипники, работающие в экстремальных условиях эксплуатации. Эрозионный износ рабочих лопаток (РЛ) последних ступеней тепловых и атомных электростанций (соответственно ТЭС и АЭС) является одной из известных, но до сих пор не решенных проблем энергомашиностроения [5].

Многолетний опыт эксплуатации последних ступеней мощных конденсационных и теплофикационных паровых турбин свидетельствует о том, что именно эрозионный износ входных и выходных кромок РЛ — одна из основных причин, определяющих надежность их работы [5]. При этом отметим, что степень эрозионного износа РЛ возрастает на их периферии. По данным исследования результатов эксплуатации 25 теплофикационных турбин Т-100-130 и 15 турбин Т-250/300-240 [6, 7] из-за повреждений, вызванных эрозионным износом, ресурс РЛ последних ступеней составил в среднем 50 тыс. ч, а повреждения проявились на входных и выходных кромках РЛ в виде трещин, причиной которых была концентрация напряжений, вызванных каплеударной эрозией. Изнашивание входной и выходной кромок РЛ вследствие эрозионного воздействия влажно-парового потока до предельно допустимых размеров, а также из-за наличия недопустимых дефектов на РЛ (трещины, точечные и линейные сквозные промывы и пр.) привело к необходимости замены РЛ, т.е. к дополнительным затратам. Из приведенного следует, что задача повышения надежности и ресурса РЛ последних ступеней ТЭС и АЭС является актуальной.

Учитывая принципиальную возможность повышения износостойкости и антикоррозионных свойств металлических деталей, работающих в экстремальных условиях эксплуатации (агрессивная воздушная среда, вода, масло, повышенные температуры) [1, 3, 4, 8],

за счет создания минерального поверхностного слоя, нами были проведены исследования ряда изнашиваемых деталей до и после нанесения минеральных слоев. Так, в данной работе изучение структурных изменений на поверхности и в приповерхностных слоях выполнено для образцов из стали и титанового сплава при создании минерального поверхностного слоя по технологии, разработанной в НПО «Геоэнергетика».

#### **Материалы и методика эксперимента.**

На поверхности металлических образцов, изготовленных в виде колец и дисков токарной обработкой прутков стали 20Х13 (ГОСТ 8560—78) и титанового сплава ПТ-3В (ГОСТ 19807—91), были созданы различные модифицированные минеральные слои по базовой технологии НПО «Геоэнергетика».

Суть технологического процесса создания минеральных слоев состоит во внедрении частиц нанокompозитных минеральных порошков в микрополости на упрочняемой поверхности металла с использованием ультразвуковой установки, а также шариковых и роликовых накаток. В результате формируется поверхностный слой, имеющий высокие антифрикционные, износостойкие, противозадирные свойства [4, 8].

Износостойкий минеральный слой наносился на поверхность детали с помощью специально разработанного технологического комплекса для нанесения минеральных покрытий [9]. С помощью данного комплекса возможно проведение электроискрового легирования (ЭИЛ), ультразвуковой обработки (УЗО) и формирование поверхностных слоев с заданными триботехническими характеристиками [4]. Базовая технология служит основой при дальнейшей разработке маршрутных и рабочих технологий для получения необходимых характеристик поверхностных слоев.

Полная процедура обработки поверхности деталей, которые в процессе работы подвергаются трению, включает два этапа:

- электроискровая обработка и текстурирование поверхности;
- легирование предварительно обработанных поверхностей минеральными частицами с помощью ультразвуковой установки.

В зависимости от способа прессования и используемых минералов были изготовлены покрытия шести видов. Толщина минеральных слоев варьировалась от 20 до 100 нм. В экспериментах исследовали состояние повер-



хности после каждой из процедур методами оптической микроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

При получении микрофотографий ТЭМ использовалась система, сочетающая ТЭМ и ионную колонну FIB, что позволяло вырезать в заданном месте ионным пучком прозрачные для электронов участки образца, контролируя процесс с помощью СЭМ [10, 11].

Микрофотографии структуры поверхности образцов были получены с помощью СЭМ Supra 40, оснащенного детектором ЭДРС X-Flash, а также программным обеспечением Quantax 4000.

Измерение твердости определяли с помощью наноиндентора Fischerscope H100.

**Результаты исследований и их обсуждение.** В зависимости от технологической задачи второй этап обработки поверхности образцов проводили либо после первого или самостоятельно без выполнения первого этапа.

Электроискровая обработка, так же как и нанесение минерального покрытия, повышает шероховатость поверхности [4], сглаживание поверхности достигается использованием шариковых и роликовых накаток.

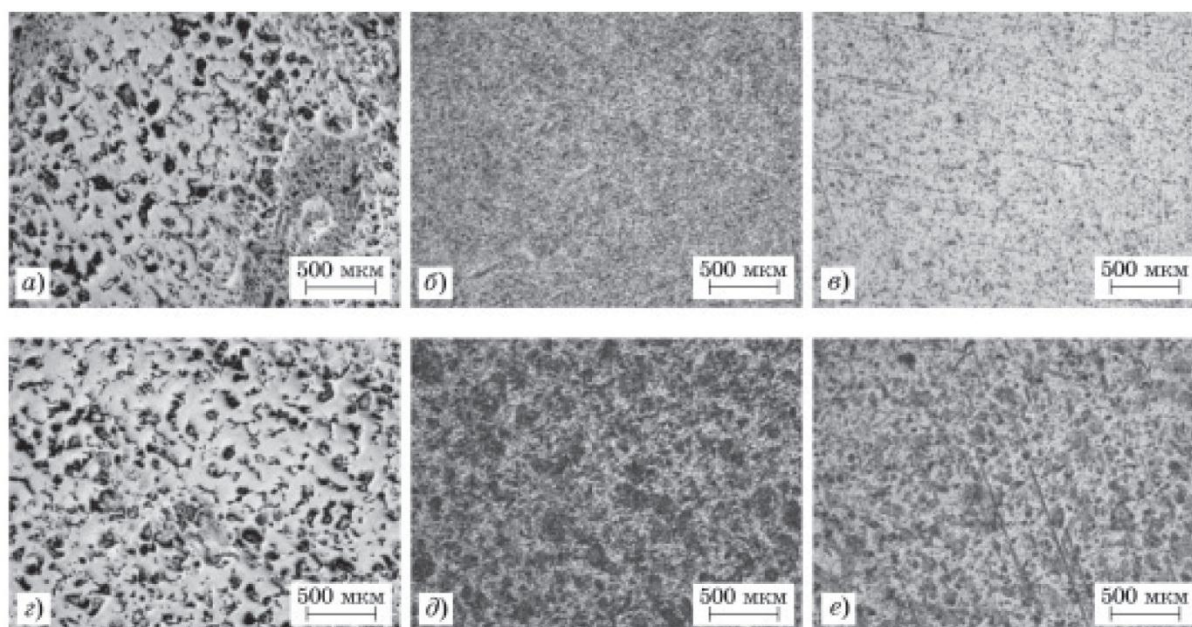
На фиг. 1 представлены шесть видов структуры поверхности образцов с разными минеральными покрытиями.

По результатам более ранних исследований [3, 4, 8] с целью определения оптимального состава минеральных материалов для покрытий пар трения и деталей паровых турбин удовлетворительные трибологические параметры покрытий могут быть получены при использовании кварца и серпентинита.

В настоящей работе использован широкий спектр смесей на основе кварца и минералов группы серпентина с оптимизированным составом.

Средний минералогический (вещественный) состав используемого кварца (формула  $\text{SiO}_2$ ):

|                                              |                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Структурно-фазовый состав основного вещества | $\alpha$ -Кварц + коэзит + стишовит (90%*) и полевошпат (10%)                                                                                                                                                  |
| Назначение                                   | Материал для антифрикционных и антикоррозионных покрытий                                                                                                                                                       |
| Твёрдость зёрен                              | HV 1400-2000                                                                                                                                                                                                   |
| Вещественный состав породы, %:               |                                                                                                                                                                                                                |
| $\text{SiO}_2$                               | 90                                                                                                                                                                                                             |
| карбонаты (кальцит) $\text{CaCO}_3$          | 9                                                                                                                                                                                                              |
| примеси                                      | 1                                                                                                                                                                                                              |
| Состав примесей                              | Лейкоксен $\text{CaTiSiO}_5$ , пирит $\text{FeS}_2$ , ильменит $\text{FeTiO}_3$ , арсенопирит $\text{FeAsS}$ , ильменорутит $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ , магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , железная стружка Fe |



Фиг. 1. Оптические микрофотографии минеральных покрытий а—е, нанесенных на образцы стали 12Х13-Ш

|                                             |                                                                                 |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Распределение гранул минералов по крупности | SiO <sub>2</sub> (99%) < 50 мкм,<br>CaCO <sub>3</sub> < 1 мкм, примеси < 15 мкм |
| Вид помола                                  | Тонкий                                                                          |
| Средний гранулометрический состав, мас. %:  |                                                                                 |
| 0–5 мкм                                     | 25                                                                              |
| 5–10 мкм                                    | 35                                                                              |
| 10–15 мкм                                   | 31                                                                              |
| 15–20 мкм                                   | 7                                                                               |
| > 20 мкм                                    | 2                                                                               |

\*Содержание трех модификаций кремнезема SiO<sub>2</sub>.

Средний минералогический (вещественный) состав используемых серпентинов (формула базового минерала Mg<sub>6</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>):

|                                             |                                                      |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Назначение                                  | Материал для антифрикционных покрытий деталей машин  |
| Средняя плотность породы, г/см <sup>3</sup> | 2,67                                                 |
| Средний вещественный состав породы, мас. %: |                                                      |
| серпентин                                   | 65                                                   |
| оливины* и пироксены**                      | 10                                                   |
| магнетит (несвязанный)                      | 15                                                   |
| слюда и хлорит                              | 5                                                    |
| карбонаты                                   | 5                                                    |
| остальные примеси                           | 1                                                    |
| Общая твердость зёрен                       | HV <sub>50</sub> 350–470<br>HV <sub>20</sub> 400–840 |
| Твердость несвязанного магнетита            | HV <sub>20</sub> 1100–1370                           |
| Средний гранулометрический состав, мас. %:  |                                                      |
| 0–10 мкм                                    | 55                                                   |
| 10–20 мкм                                   | 35                                                   |
| 20–30 мкм                                   | 5                                                    |
| 30–40 мкм                                   | 3,5                                                  |
| > 40 мкм                                    | 1,5                                                  |

\*Магнезиально-железистый силикат (Mg,Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>].

\*\*Цепочечные силикаты.

Состав минеральных материалов для рабочих деталей паровых турбин, стальных и титановых штоков (формула базового минерала: серпентинит Mg<sub>6</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub> + кварц SiO<sub>2</sub>):

|                              |                                                             |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Назначение                   | Состав для минеральных покрытий стальных и титановых штоков |
| Вещественный состав, мас. %: |                                                             |
| серпентинит                  | 7,5                                                         |
| кварц                        | 17,5                                                        |
| масло промышленное И20       | 75                                                          |

*Состояние поверхности после электроискровой обработки.* Образцы стали 12Х13-Ш были подвергнуты электроискровой обработке и воздействию накаток (поперечное сечение стального образца после обработки показано на фиг. 2). В зависимости от параметров обработки зона структурных изменений простиралась до 4 мкм.

Микроструктурные исследования показали, что наблюдается поверхностный слой с зернистой структурой, четко отличающейся от структуры в объеме. Отметим, что результатом осуществленного технологического процесса является не создание покрытия как такового, но только изменение, преобразование существующей поверхности металлической детали.

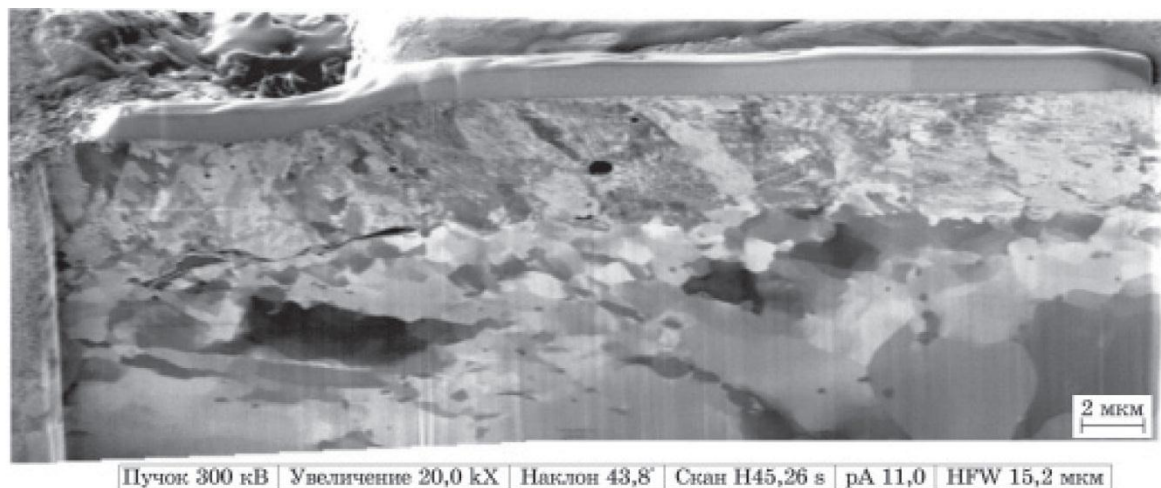
Исследование физических характеристик показало, что если у необработанной поверхности образца стали 12Х13-Ш значения средней твердости, определенные по отпечаткам с помощью наноиндентора Fischerscope Н100, составляли 2530 ± 80 МПа, то в результате обработки поверхности (см. фиг. 2) твердость повысилась до 6300 ± 1000 МПа. Аналогичные результаты получены для образцов титанового сплава ПТ-3В, в частности, твердость их поверхностей увеличилась в 2,2–2,5 раза.

Таким образом, можно констатировать эффективность данного достаточно простого технологического процесса, в котором использование электроискрового легирования, шариковых и роликовых накаток приводит к значительному повышению твердости поверхности металлической детали.

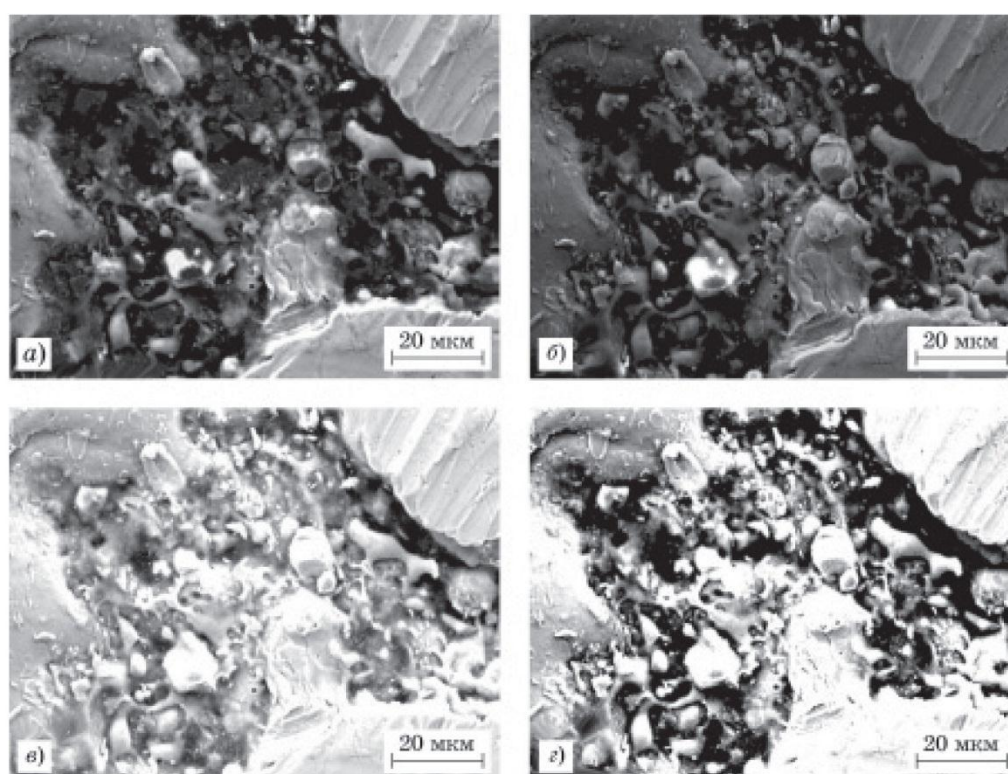
Преимуществом предлагаемой технологии является то, что процесс локализован, при его реализации вся деталь не нагревается, т.е. сохраняется стабильность размеров детали. По данной технологии можно обрабатывать только те ее участки, которые подвергаются трению. Это расширяет свободу выбора металлических материалов для трибологических процедур, поскольку устраняется необходимость таких известных способов обработки, как азотирование и цементация [12].

*Состояние поверхности после легирования серпентинитами.* Составы на основе серпентинитов и (или) кварца можно наносить как после первого этапа обработки, так и самостоятельно, т.е. без выполнения первого этапа. Для обеспечения равномерного распределения на поверхности субмикронных частиц минералов их наносят в виде масляной суспензии, причем данные смеси использу-





Фиг. 2. Микрофотография ТЭМ поперечного сечения обработанного образца стали 12Х13-III (сечение получено с помощью сфокусированного ионного пучка)

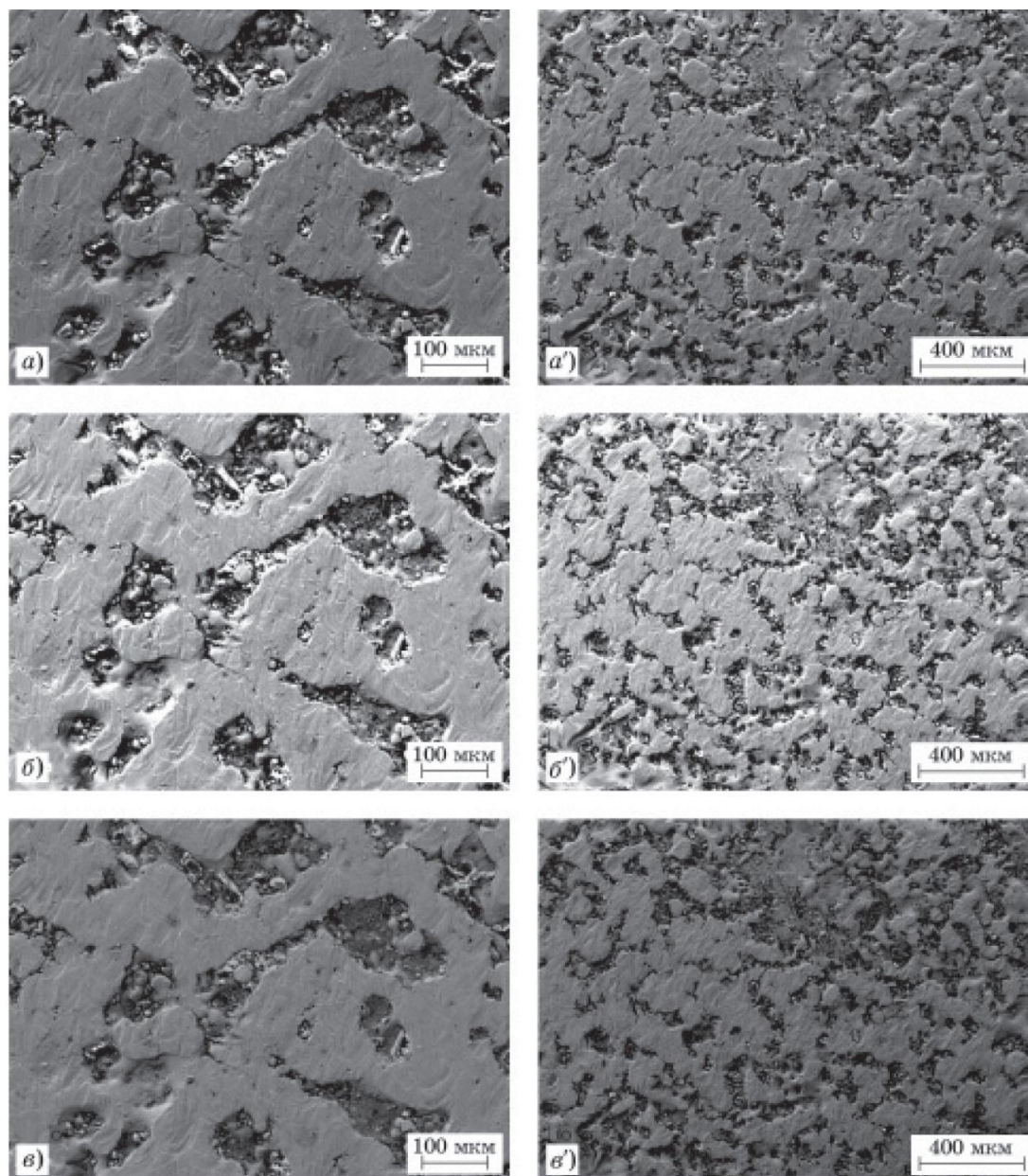


Фиг. 3. Микрофотографии СЭМ, демонстрирующие микрорельеф (углубления/вдавливания), образца стали 12Х13-III, легированного серпентином, с наложением схем а—г нахождения его элементов (а — кислород (черный цвет); б — алюминий (белый цвет); в — кремний (темно-серый цвет); г — магний (черный цвет))

ются только для создания минерального слоя и не могут служить, например, для смазки в маслосистеме с насосом. Обрабатываемую поверхность детали погружают в суспензию или смачивают ею. Затем индентором ультразвуковой установки создаются углубления (ямки), которые заполняются частицами ми-

нералов с маслом. Частицы серпентина (фиг. 3) и (или) кварца концентрируются в этих углублениях (ямках), что создает двойной эффект, влияющий на триботехнические параметры: во-первых, достигается упрочнение вокруг углублений из-за холодной пластической деформации, во-вторых, повышает-





Фиг. 4. Микрофотографии СЭМ ( $a$ — $в$  —  $\times 1000$ ;  $a'$ — $в'$  —  $\times 500$ ) образца стали 12X13-Ш, легированного серпентином, с наложением схем нахождения его элементов ( $a$ ,  $a'$  — кремний (белый цвет);  $б$ ,  $б'$  — магний (черный цвет);  $в$ ,  $в'$  — кислород (черный цвет))

ся скорость образования жидкостной пленки. Последнее очень важно, так как известно, что микрополости различных форм, диаметра и глубины способствуют образованию гидродинамической пленки в моменты пуска-остановки, например подшипников шейки вала, и препятствуют износу, поскольку значительно сокращается площадь поверхности смешанной и граничной смазки. По данным [3, 4] при реализации второго этапа технологии получают модифицированные поверхности, обеспечивающие минимальные

механические потери на трение, обладающие повышенной износостойкостью [8] за счет использования твердой «подушки», сформированной на первом этапе. Именно поэтому технология [13] может быть рекомендована для повышения трибологических свойств поверхности деталей, узлов и механизмов турбинного, насосного, горного оборудования, подвергающихся усиленному износу в различных эксплуатационных условиях.

Микрофотографии СЭМ выявили хлопьевидную морфологию в субмикронном диапазоне.



На фиг. 3 приведены СЭМ изображения поверхности образца с наложением схем нахождения элементов минерального состава. Этими элементами являются кремний, магний, кислород, входящие в состав серпентинов и отсутствующие в составе стали 12Х13-Ш. Преимущественное нахождение данных элементов в углублениях свидетельствует о том, что поверхность образца стали 12Х13-Ш легирована серпентинами посредством индентора. Также видно, что в углублении, заполненном серпентинами, присутствуют кремний и алюминий. Снимки получены при выборочной идентификации только одного элемента.

Результаты состояния поверхности после реализации только второго этапа технологии иллюстрирует фиг. 4. Микрофотографии СЭМ демонстрируют сеть полостей, вдавливания или ямок, заполненных легирующими элементами — кислородом, кремнием, магнием.

На микроснимках, полученных при повышенном увеличении (см. фиг. 4, а—в), отчетливо видны микрополости, произвольно расположенные по всей площади рабочей поверхности образца. Расположение микрополостей произвольно хаотическое. Однако они занимают значительную площадь. Из этого следует, что именно микрополости удерживают смазку, что улучшает рабочие характеристики пар трения в экстремальных условиях эксплуатации, когда подача смазки сокращается [8].

**Выводы.** 1. В результате проведенных исследований определены изменения в поверхностном слое металлических образцов стали 20Х13 и титанового сплава ПТ-3В после каждого этапа создания минерального слоя по предложенной технологии. Получено, что использованием простых технологических приемов достигнуто повышение твердости поверхности образцов более чем в 2 раза.

2. Микроструктурные исследования показали, что наблюдается поверхностный слой с четко отличной от объемного зернистой структурой. Осуществляемый технологический процесс приводит к изменению существующей поверхности металлической детали. В зависимости от параметров обработки преобразованный модифицированный слой может простирается на глубину до 4 мкм от поверхности.

3. Важным достоинством технологии является локализация зоны обработки изделий, благодаря чему отсутствует нагрев всего исследуемого образца, его размеры сохраняются. В парах трения появляется возможность обрабатывать только те участки, которые подвергаются трению.

4. Использование электроискрового легирования, напрессовки (приложение давления) и ультразвуковой обработки дает совокупный эффект объемного сжатия основного металла и минеральных наночастиц в зоне пластической деформации, следствием этого является упрочнение поверхностного слоя деталей. В итоге данной «холодной» обработки создается тонкий поверхностный слой, содержащий минеральные частицы, концентрирующиеся в предварительно созданных микрополостях. Таким образом, в поверхностном слое образцов стали или титанового сплава образуется модифицированный слой, обладающий высокой твердостью и износостойкостью.

Авторы благодарят доктора Матиаса Войта — руководителя отдела «Трибология и защита от износа» Федерального института исследований и испытаний материалов (ВМ, Германия) — за проведенные измерения образцов и консультации и доктора Илону Дерфель (ВМ) за выполнение измерений методом трансмиссионной электронной микроскопии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Половинкин, В.Н. Нанотехнологии в судостроении / В.Н. Половинкин. — СПб. : ФГУП ГНЦ «ЦНИИ им. акад. А.Н. Крылова», 2009. 132 с.
2. Булах, А.Г. Общая минералогия / А.Г. Булах. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 2002. 364 с.
3. Грушев, В.В. Промышленное применение минеральных покрытий и ультразвуковой обработки / В.В. Грушев, С.Ю. Лазарев. — Чита : ЗабГУ, 2012. 144 с.
4. Kislov, S. Localized hardening and structuring of steel by a simple process / S. Kislov, V. Kislov, P. Ostrovsky, M. Woydt // Reibung, Schmierung und Verschleiß : 53 Tribologie Fachtagung (Guttingen, 24.09-26.09.2012). — Herstellung : Druckservice Zillekens, 2012. В.2. S.49/1—49/7.
5. Должанский, П.Р. Повышение эксплуатационной надежности рабочих лопаток последних ступеней турбин Т-250/300-240 [Электронный ресурс] / П.Р. Должанский, С.Э. Доброхотов // Надежность и безопасность энергетики. 2008. №1. С.56—59. Режим доступа : [http://www.sigma08.ru/images/jurnal.pdf].
6. Поваров, О.А. Исследование эрозионного износа рабочих лопаток паровых турбин / О.А. Поваров, Б. Станиша, В.А. Рыженков // Теплоэнергетика. 1988. №4. С.66—69.

7. Рыженков, В.А. Состояние проблемы и пути повышения износостойкости энергетического оборудования ТЭС / В.А. Рыженков // Теплоэнергетика. 2000. №6. С.20—25.
8. Елагина, О.Ю. Исследование триботехнических характеристик поверхностных покрытий при трении металла по металлу без смазки / О.Ю. Елагина, Б.М. Гантимиров, К.О. Томский, А.Н. Мазуркевич, С.В. Кислов // Перспективные материалы. 2013. №7. С.56—60.
9. Патент на полезную модель 84280 РФ, МПК В23Н. Установка для нанесения комбинированного минерального покрытия / Кислов С.В., Кислов В.Г., Иванчишина Т.К. ; патентообладатель ООО НПО «Геоэнергетика». — №26237 / 07 ; заявл. 11.06.07 ; опубл. 10.07.2009.
10. Zhou, W. Scanning microscopy for nanotechnology / W. Zhou, Z. Wang. — N.Y. : Springer, 2006. 522 p.
11. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия для материаловедения / Д. Синдо, Т. Оикава. — М. : Техносфера, 2006. 255 с.
12. Бондаренко, Г.Г. Основы материаловедения / Г.Г. Бондаренко, Т.А. Кабанова, В.В. Рыбалко. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 760 с.
13. Пат. 2421548 РФ, МПК С23С26 / 00, В23Р6 / 04. Способ формирования комбинированного минерального поверхностного слоя на металлических деталях, защищающего их от воздействия агрессивных сред и с заданными триботехническими свойствами / Кислов С.В., Кислов В.Г., Лазарев С.Ю. ; патентообладатель ООО НПО «Геоэнергетика». — №2009142259 / 02; заявл. 18.11.09 ; опубл. 20.06.2011.