

УДК 621.792.4

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРПЕНТИНА С ЖЕЛЕЗОМ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ\*

Ж.Г. КОВАЛЕВСКАЯ, канд. техн. наук, доцент П.В. УВАРКИН, вед. инженер (ИФПМ СО РАН, г. Томск) С.В. ВЕСЕЛОВ, канд. техн. наук, доцент (НГТУ, г. Новосибирск) А.И. ТОЛМАЧЕВ, гл. специалист (ИФПМ СО РАН, г. Томск) М. А. ХИМИЧ, студент (ТГУ, г. Томск)

Статья поступила 5 сентября 2012 года

Ковалевская Ж.Г. – 634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

С помощью оптического и рентгенофазового анализа исследовано взаимодействие серпентина с железом при смешивании в шаровой мельнице. Показано, что на поверхности стальных шариков формируется покрытие, по фазовому составу близкое к составу серпентина и образующее с основой адгезионную связь.

Ключевые слова: серпентин, шаровая мельница, покрытие, адгезия.

#### Введение

В настоящее время в промышленном производстве расширяется опыт применения природных минеральных материалов в качестве конструкционных материалов поверхностных слоев деталей разного назначения [1]. Природные минеральные материалы, в том числе серпентин, имеют специфические физико-механические свойства, отличные от свойств, которые наблюдаются у традиционных конструкционных материалов, что требует разработки новых технологических и методологических подходов к решению задачи создания металлокерамических покрытий [2].

Разрабатывается два основных направления использования минеральных материалов природного происхождения: создание смазочных композитов для пар трения с добавлением геомодификаторов трения (ГМТ) – комплекса на основе мелкодисперсных частиц природных минеральных материалов; формирование на поверхности деталей машин и инструмента с помощью различных методов холодной пластической деформации многофункциональных металлокерамических покрытий за счет введения в зону деформации ГМТ [3–5]. Стоит отметить, что при использовании ГМТ в обеих технологиях в процессе контакта минерального материала и металлической поверхности действуют одни и те же механизмы взаимодействия [6].

Процесс формирования металлокерамического покрытия на поверхности стальной основы описывается авторами научных работ по-разному. Обсуждается, что покрытие образуется в результате микросварки с выступами шероховатости сопряженных деталей, внедрения керамических частиц в поверхность трения, физико-химической реакции геомодификатора с поверхностью трения, утрамбовки частиц в неровности микрорельефа [3-6].

Строение покрытия из серпентина описывается лишь в работах Л.И. Погодаева [6, 7]. По представлению автора покрытие является стеклокерамическим гетерогенным материалом с довольно сложным составом, в котором могут присутствовать кристаллы стекла, продукты изнашивания сопряженных деталей, оксиды металлов, а также микрочастицы неразложившихся гидросиликатов. Достоверная информация о наличии и возможных механизмах адгезии между покрытием и металлической основой отсутствует.

Таким образом, можно заключить, что на данный момент недостаточно сведений о механизме формирования поверхностных слоев на металлокерамической основе; не описан их точный фазовый состав

<sup>\*</sup> Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009— 2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0253.



и структура; нет информации о том, насколько различаются по фазовому составу покрытие и исходное вещество; не определено, существует ли адгезия между сформировавшимся покрытием и деталью.

В настоящей работе была поставлена задача получить с помощью шаровой мельницы на поверхности стальных образцов металлокерамическое покрытие, исследовать его фазовый состав, структуру и адгезию между покрытием и стальной основой.

# Материалы и методы и исследования

В работе использовался ГМТ, полученный путем механического помола серпентина с последующей магнитной сепарацией и отсевом фракции с размером частиц меньше 5...10 мкм. Серпентины относятся к группе триоктаэдрических слоистых гидросиликатов, описываемых формулой  $Mg_3[Si_2O_5][OH]_4$ . Кристаллическая структура серпентина двухслойна и образована триоктаэдрическими сетками катионов [Мg(ОН)<sub>2</sub>] и тетраэдрическими сетками анионов [Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>], сочлененных через общие вершины. На контакте каждого слоистого пакета со следующим с одной стороны располагается гидроксильная группа, а с другой ионы кислорода следующего тетраэдрического слоя. Каждый пакет имеет нулевой суммарный заряд, он скреплен с соседними пакетами слабо, лишь остаточными ван-дер-ваальсовыми связями, что определяет его механические свойства – низкую твердость, но высокое сопротивление на разрыв [2].

Порошок серпентина был вручную смешан с порошком технически чистого железа ПЖВЗ (размер частиц 40...50 мкм) в соотношении 50 об. % серпентина и 50 об. % железа. Зерновой состав порошков и их морфология определялись с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10.

Для получения покрытия был выбран технически простой способ - создание металлокерамического покрытия на поверхности шариков при смешивании исследуемых порошков со стальными шариками в шаровой мельнице, размещенной в смесителе «пьяная бочка». Для смешивания использовался стакан из нейлона емкостью 0.25 л и шарики из стали ШХ15 диаметром 2, 3 и 5 мм. Время смешивания составляло 336 ч, скорость вращения стакана – 50 об/мин. Для оценки влияния состояния поверхности шариков на формирование металлокерамического покрытия в эксперименте использовали шарики с обычной полированной поверхностью и с поверхностью, активированной струйно-абразивной обработкой (САО).

Металлографический анализ покрытий проводили на поперечных шлифах с использованием микроскопа Carl Zeiss Axio Observer. Фазовый анализ порошков и покрытий (РФА) проводился на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Принцип работы прибора с перемещающейся рентгеновской трубкой и неподвижным столиком позволил провести съемку без предварительной подготовки порошков.

# Результаты исследования и их обсуждение

Насыпка смеси порошка серпентина и железа показана на рис. 1, а. Основной объем порошка представляет равномерно распределенную смесь частиц серпентина и железа, в которой расположены крупные агломераты слипшихся частиц серпентина, не смешавшиеся с порошком железа.

Рентгенофазовый анализ показал, что используемый порошок серпентина не загрязнен примесью сопутствующих минералов и представлен рядом сингоний, описываемых формулами Мg<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>][OH]<sub>4</sub>,  $Mg_{6}[Si_{4}O_{10}][OH]_{8}$ ,  $Mg_{3}[OH]_{2}Si_{4}O_{10}$ . Железный порошок состоит из α-Fe. Смесь порошков имеет фазовый состав, соответствующий совокупности фаз, входящих в ее состав составляющих: серпентина и железа.

Оптическое изображение смеси показывает, что она состоит из частиц серпентина двух типов (крупных частиц размером от 20 до 50 мкм и мелких частиц микронного размера, представляющих собой обломки тончайших спиралевидных волокон серпентина толщиной до 0,1 мкм) и частиц железа неправильной формы, близкой к овальной. В смеси частицы железа и серпентина не связаны между собой (рис. 2, a).

После 336-часового смешивания в шаровой мельнице из исходной смеси образуется механическая смесь порошка железа и серпентина иной морфологии (рис.  $1, \delta$ ). Образуются окатыши размером от 50до 150 мкм. Мелкие частицы серпентина наблюдаются как отдельные элементы смеси. Частицы железа находятся внутри окатышей и не видны за слоем светлых частиц серпентина (рис.  $2, \delta$ ).

По результатам РФА определено, что в процессе механического перемешивания в шаровой мель-

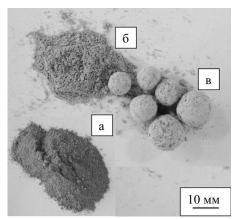
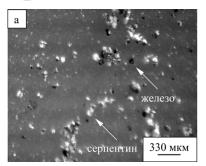


Рис. 1. Фотография смеси порошка железа и серпентина в исходном состоянии (а), после 336 ч смешивания в шаровой мельнице (б) и шариков с покрытием (в)





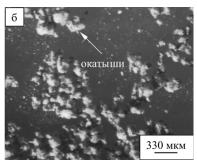


Рис. 2. Оптическое изображение исходной смеси 50 об. % серпентина и 50 об. % железа:

a – после ручного перемешивания;  $\delta$  – после 336 ч смешивания в шаровой мельнице

нице происходит изменение фазового состава смеси. Образуется магнезиальный силикат с формулой  $Mg_{2}[SiO_{4}]$ . По литературным данным, образование магнезиального силиката происходит при нагревании серпентина за счет потери воды [8]. Следовательно, в процессе смешивания при взаимодействии порошка железа и серпентина происходят процессы, приводящие к выделению энергии, эквивалентной температуре 500 °С и выше. Выделение тепла может происходить за счет локальных флуктуаций температуры на контактных площадках поверхности частиц железного порошка и серпентина при их соударении и трении, а также за счет домола спиралевидных частиц серпентина на меньшие фрагменты [6].

Металлографический анализ показал, что окатыши состоят из частиц железа, окруженных частицами серпентина. Измельченные частицы серпентина образуют на поверхности частиц железа тонкий слой, повторяющий морфологию поверхности. Остальной порошок серпентина не имеет когезионной связи с частицами железа и при приготовлении шлифа отделяется от окатышей. Скорее всего, изменение состава серпентина с формированием магнезиального силиката происходит непосредственно на поверхности частиц железа, а именно в сформировавшемся тонком поверхностном слое геомодификатора.

Механическое смешивание порошка серпентина, железа и стальных шариков приводит к формированию на поверхности шариков покрытия серо-зеленого цвета со значительно большей плотностью, чем исхо-

дный порошок (см. рис. 1, в). От поверхности шариков оно отделяется в виде чешуек.

Рентгенофазовый анализ отделенных чешуек покрытия показал, что в них, по сравнению с исходной смесью порошков, значительно снижается объемная доля α-Fe, это указывает на то, что формирование покрытия происходит в основном за счет частиц серпентина. Наряду с этим меняется фазовый состав покрытия. В нем, как и в окатышах, образуется магнезиальный силикат. О подобных превращениях при формировании металлосиликатных покрытий на поверхности стальных деталей писали многие авторы. Однако большинство из них указывали на дальнейшее изоморфное превращение магнезиального силиката Mg<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] в железистый силикат  $Fe_2[SiO_4]$  за счет замены атомов марганца на отделяемые от кристаллической решетки основы атомы железа [7]. Как видно по результатам РФА, при формировании покрытия на стальных шариках по предложенной в работе методике подобного превращения не происходит.

Оптическая микроскопия нетравленых поперечных шлифов показала, что на поверхности шариков всех размеров формируется покрытие с адгезионной и когезионной связями (рис. 3). Покрытие образуется как на полированных, так и на обработанных САО поверхностях. Толщина покрытия составляет от 20 до 40 мкм. Покрытие представляет собой уплотненный слой из частиц серпентина размером в несколько микрон. В покрытии присутствуют частицы железа размером в несколько микрон, скорее всего, отделившиеся от частиц порошка железа в процессе смешивания.

Материал покрытия заполняет все впадины и неровности, сформировавшиеся на границе раздела. Неровности металлической основы формируются как в результате предварительной обработки поверхности, так и при пластической деформации непосредственно в процессе смешивания. Граница раздела «покрытие – полированная основа» нелинейна (рис. 3, a). Граница искривлена локальными включениями серпентина в поверхностный и подповерхностный слой стали. Граница раздела «покрытие - основа с CAO» имеет характерный вид, образованный из впадин и выступов (рис. 3,  $\delta$ ). Выступы частично сглажены пластической деформацией. Материал покрытия заполняет все впадины поверхностного слоя и образует локальные включения в приповерхностном слое основы.

Для анализа адгезии покрытия и основы была проведена оптическая микроскопия поверхности шариков после отделения покрытия и отделившихся фрагментов покрытия (рис. 4).

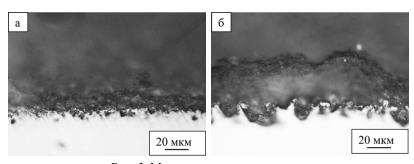
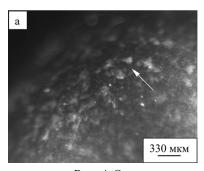


Рис. 3. Микроструктура покрытия: a – на полированном шарике;  $\delta$  – на шарике с САО





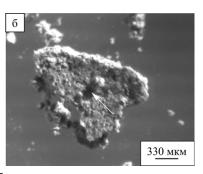


Рис. 4. Оптическое изображение поверхности: a – стальной основы с САО после удаления покрытия;  $\delta$  – покрытия со стороны отрыва от основы

Как видно на рис. 4, a, на поверхности стальных шариков наблюдаются светлые участки (указаны стрелками), представляющие частицы серпентина, образовавшие адгезионную связь с покрытием. На поверхности покрытия со стороны отрыва от основы (рис. 4, б) видны углубления (указаны стрелками), соизмеримые по площади со светлыми участками серпентина на поверхности шариков. На данных участках границы раздела «покрытие-основа» когезионная связь оказалась слабее адгезионной, и при отрыве покрытия часть материала покрытия осталась на поверхности стальной основы. На поверхности с САО площадь участков с адгезионной связью между покрытием и основой составляет не менее 40 %. На полированной поверхности основы участков с неотделенными частицами покрытия значительно меньше – не более 15 %.

На полированной основе снижение площади участков с адгезионной связью обусловлено морфологией ее поверхности. При взаимодействии частиц серпентина с гладкой поверхностью основным механизмом образования адгезионной связи будет протекание топохимических реакций, активированных процессом пластической деформации поверхности шариков (рис. 3, а). На поверхности с более рельефной морфологией, как в случае поверхности с САО, в процесс образования адгезионной связи дополнительно включается механизм механического зацепления частиц серпентина о неровности поверхности стального шарика (рис.  $3, \delta$ ) [9].

#### Выводы

1. При смешивании в шаровой мельнице порошков серпентина и железа со стальными шариками на поверхности шариков формируется покрытие, по фазовому составу близкое к составу серпентина и образующее с основой адгезионную связь.

- 2. Предварительная струйно-абразивная обработка поверхности шариков способствует усилению адгезионной связи на границе раздела «покрытие-основа».
- 3. Механическое смешивания в течение 336 ч порошков серпентина и железа обеспечивает их взаимодействие, приводящее к изменению фазового состава смеси и формированию окатышей, состоящих из частиц железа, окруженных серпентином.

Работа выполнена в рамках проекта III.20.2.1. программы III.20.2. фундаментальных исследований СО РАН, 2010-2012 гг.

#### Список литературы

- 1. Лазарев С.Ю., Токманев С.Б., Хмелевская В.Б. К вопросу о критериях выбора природных минеральных материалов и других веществ для покрытий разного назначения // Металлообработка. – 2006. – № 3. – С. 29–35.
- 2. Курс минералогии: учеб. пособие / А.Г. Бетехтин; под ред. Б.И. Пирогова, Б.Б. Шкурского. - М.: Университет, 2008. – 736 с.
- 3. Зуев В.В. Использование минералов в качестве модификаторов трения // Обогащение руд. – 1993. – № 3. –
- 4. Волков В.П., Кузнецова Н.Н., Павлов К.А., Топоров Ю.П. Силикаты группы серпентина как материал для присадок к смазочным маслам // Материаловедение. - 2006. -№ 4. - C. 41-45.
- 5. Лазарев С.Ю., Токманев С.Б., Хмелевская В.Б. Свойства поверхности стали 45 с покрытием из минеральных материалов // Металлообработка. – 2006. – № 3. – C. 29-35.
- 6. Погодаев Л.И. Влияние геомодификаторов трения на работоспособность трибосопряжений // Проблемы машиностроения и надежности машин. – № 1. – 2005. – С. 58–67.
- 7. Погодаев Л.И. Дмитриев С.Н., Усачев В.В. Основы технологии финишно-упрочняющей обработки деталей // Проблемы машиностроения и надежности машин. – № 4. – 2006. - C. 79-90.
- 8. Ковалевская Ж.Г., Белявская О.А., Уваркин П.В. Исследование влияния температуры на взаимодействие геомодифицирующего материала и стальной детали // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – №. 11/3 – С. 242–245.
- 9. Ревун С.А., Балакирев В.Ф. Особенности образования адгезионной связи при газотермическом напылении покрытий // Физика и химия обработки материалов. -2002. - № 2. - C. 55-62.

### Investigation of interaction serpentine with iron at forming a coating on the surface of steel parts

Zh.G. Kovalevskaya, P.V. Uvarkin, S.V. Veselov, A.I. Tolmachov, M.A. Himich

With the optical and X-ray analysis investigated the interaction of serpentine with iron when mixed in a ball mill. It is shown that the surface coating is formed of steel balls in phase composition close to that of the serpentine. Coating forms the surface of the ball adhesive bond.

**Key words:** serpentine, ball mill, coating, adhesion.