

УДК 621.891

В. Ф. ЛАБУНЕЦЬ

Національний авіаційний університет, Україна

КЛЮЧОВІ ПРОБЛЕМИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРАЦЕЗДАТНОСТІ БІОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ПОВЕРХОНЬ ТЕРТЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ЛЕГКИХ СПЛАВІВ

Наведені результати досліджень структури і складу біомінералізованих поверхонь легких сплавів, впливу біоплівки на триботехнічні характеристики титанового сплаву. Зазначається складність проблеми біомінералізації, яку необхідно вирішувати у зв'язку з перспективністю використання біоплівки у вузлах тертя.

Ключові слова: біоплівка, припрацювання, зносостійкість, біомінералізація.

Вступ. Теоретично льотно-технічні характеристики літака, гелікоптера, ракети або космічного апарату можливо підвищити за рахунок поліпшення характеристик двигуна, їх конструкції або властивостей конструкційного матеріалу. Тому вибір необхідного для конструкції літального апарату або двигуна матеріалу є одним із основних вирішальних чинників.

До конструкційних матеріалів з легких сплавів, що використовуються в авіа-космічній техніці відносяться сплави на основі металів, густина яких нижча густини заліза. Це сплави на основі алюмінію, магнію, титану, берилію, а також композиційні матеріали, які володіють високою питомою міцністю, але низькими триботехнічними характеристиками.

У зв'язку з цим пошук шляхів поліпшення трибологічних властивостей авіа-космічних конструкційних матеріалів є актуальним.

Постановка завдання. Зазначимо, що в сучасній трибології, як в області знань та її застосування, можна виділити шість найважливіших перспективних напрямків, що розвиваються, а саме: 1) трибоаналіз; 2) трибомоніторинг; 3) триботехнологія; 4) трибоматеріалознавство; 5) триботехніка; 6) трибоінформатика [1]. Незважаючи на вагому значимість кожного з цих напрямів, для технологів найбільш науковий і практичний інтерес представляють напрями триботехнології і трибоматеріалознавства, вчені, що працюють у цих напрямках займаються вивченням триботехнічних матеріалів і керуванням їх фізико-технологічними властивостями, а також розробкою технологічних методів поверхневого зміцнення і нанесенням покриттів на деталі трибосистеми.

Новим методом модифікації робочої поверхні тертьових деталей і нанесення на них покриттів є біомінералізація. Загальний термін біомінералізації відноситься до біологічно індукованої мінералізації, а якої об'єкт модифікує своє локальне мікрооточення, створюючи умови для хімічного осадження мінеральної фази клітин. Частіше всього це є результат окислення або відновлення компонентів повітряного середовища, що здійснюється деякими видами мікробів, які створюють біомінералізований продукт у вигляді біоплівки [2].

Одним із проявів діяльності біоплівки на поверхні металів є мікробна корозія [3]. Вона супроводжується процесом біомінералізації, тобто утворенням продуктів корозії, які в залежності від екологічних умов можуть бути оксидами або відновленими сполуками, наприклад сульфідами. Дослідження в новому науковому напрямку трибомінералізації за своєю природою є широко міждисциплінарним і сприяє зближенню багатьох різнорідних галузей науки і техніки, наприклад, та-

ких як колоїдна і біохімія, фізико-хімія поверхні, біофізика, трибологія, порошкові нанотехнології та ін.

Біомінералізація на поверхні залізвуглецевих сплавів під впливом бактерій супроводжується одночасним накопиченням двох видів сульфідів, а саме: піротину (FeS) і піриту (FeS_2) [4; 5]. Характерно, що ці сульфіди утворюються на початку росту бактерій і просторово відокремлені у біоплівці. Безпосередньо на поверхні металу тонким шаром формується піротин.

Сполуки мікроорганізмів, які здатні прикріплюватись, метаболізувати і утворювати асоціативні колонії з іншими організмами прийнято називати біоплівкою. Вчені, що займаються дослідженням біоплівок, прийшли до висновку, що вони являють собою комплексні впорядковані сполуки, які формують так звані мікроколонії. Ці мікроколонії всередині пронизані каналами і протоками, по яких циркулюють поживні речовини, мсетаболітів, газів, сигнальних молекул тощо [2].

В загальному вигляді біоплівки представляють собою складні сполуки мікроорганізмів, клітини яких у вигляді мікроколоній зростають у екзополімерному матриксі, пов'язаному з поверхнею, у товщині якого накопичуються продукти взаємодії бактерій з металами у вигляді біомінералів таких як селеніди, молібденіти, сульфіди, а також елементна сірка та ін. Характерно, що сульфіди можуть утворюватись як кристалічні, так і аморфні, що дуже важливо для вирішення трибологічних задач.

Відомо, що для збільшення пасивуючої здатності середовища до олів добавляють присадки, у складі яких знаходяться хлор, сірка, фосфор, йод, селен та інші активні елементи [6]. Глибокі і ретельні дослідження показали, що хімічні сполуки цих елементів виконують двояку роль, прикладом цього є сірка. З одного боку вона обумовлює утворення сірковмістних вторинних структур з підвищеною поверхневою міцністю, а саме: сульфідів (FeS , Fe_2S_3 , FeS_2 , CuS , Cu_2S , NiS , SuS та ін), а з другого боку – полегшує протікання процесу розпадівпродуктів зносу з утворенням продуктів моногідрооксидів, що сприяють додатковій масляній дії [7].

Мета роботи. Встановити вплив сірковмістних біоплівок на триботехнічні характеристики сплавів з високою питомою міцністю.

Матеріали і методи дослідження. В якості матеріалів основи, на які наносили сірковмістні біоплівки були вибрані титановий сплав ВТ6 і сплав на основі алюмінію Д16.

Біоплівки наносили за технологією розробленою в Інституті мікробіології і вірусології НАН України і в Інституті геохімії землі НАН України.

Випробування на тертя та зношування проводили в лабораторії Національного авіаційного університету у різноманітних умовах контактної взаємодії.

Результати дослідження та їх обговорення. Реакції утворення сульфідних плівок на поверхні легких сплавів мають негативну вільну енергію (ΔG_{298}), тобто проходять з виділенням енергії, яку сульфатредуцуючі бактерії використовують для своєї життєдіяльності у біоплівці на реакційні межі «сплав-рочин», що було підтверджено дослідженнями [4]. Термодинамічні параметри хімічних реакцій у сірководневій біоплівці на легких металах наведені в таблиці.

Всі реакції з утворенням сульфідів за рахунок сплавів мають позитивну зміну об'єму твердих фаз (ΔV_s), тобто сульфіди займають більший об'єм, ніж заміщений ними метал.

Таблиця

**Термодинамічні параметри хімічних реакцій у сірководневій біоплівці
на легких металах**

Геохімічний процес	№ реакції	Рівновага реакції	ΔG_{298}° кДж/моль	ΔV_s см ³ /моль (%)	ΔT_v
При рН менше 7 стійкий $H_2S(B)$ за рахунок $H_2S-(B)$	(1)	$H_2S(B) = H^*(B) + HS-(B)$	+9,54		
Утворення сірки ($S_{кр}$)	(2)	$H_2S(B) + O_2(\Gamma) = S_{кр} + H_2O_{ж}$	-48,1	+16	
Утворення сульфідів Al в кислому і відновлювальному середовищі	(3)	$Al + 1,5H_2S(B) = 0,5Al_2S_3 + 1,5H_2(\Gamma)$	-204	+27 (+270)	-1
1 стадія реакції (3) з утворенням $Al^{+3}(B)$ і $H_2(\Gamma)$ в кислому середовищі	(3-1)	$Al + 3H^+(B) = Al^{+3}(B) + 1,5H_2(\Gamma)$	-481	-10 (-100)	3
2 стадія реакції (3) з утворенням Al_2S_3 при рН = 5-7	(3-2)	$Al^{+3}(B) + 1,5H_2S(B) = 0,5Al_2S_3 + 3H^+(B)$	+276	+37 (+100)	+2
Зміщення алюмінію молібденітом	(4)	$Al + Mo^{3+}(B) + 2H_2S(B) = Al^{+3}(B) + MoS_2 + 2H_2(\Gamma)$	-143	+22 (+220)	1,8
Утворення сульфідів Mg в кислому середовищі	(5)	$Mg + H_2S(B) = MgS + H_2(\Gamma)$	-74,5	+6 (+42)	-0,5
Заміщення магнію молібденітом	(6)	$Mg + Mo^{3+}(B) + 2H_2S(B) = Mg^{+2}(B) + MoS_2 + 1,5H_2(\Gamma) + H^+(B)$	-136	+18 (+130)	-1,3
Заміщення титану молібденітом	(7)	$Ti + Mo^{3+}(B) + 2H_2S(B) = Ti^{+3}(B) + MoS_2 + 2H_2(\Gamma)$	-54	+21 (+190)	-2,7
Утворення сульфідів Cu в кислому середовищі	(8)	$Cu + H_2S(B) = CuS + 2H_2(\Gamma)$	-6,2	+5,3 (+70)	-1
Утворення сульфідів Fe в кислому середовищі	(9)	$Fe + H_2S(B) = FeS + 2H_2(\Gamma)$	-17,5	+11,2 (+150)	-1
Утворення сульфідів Mn в кислому середовищі	(10)	$Mn + H_2S(B) = MnS + 2H_2(\Gamma)$	-45	+14 (+170)	-1

Це означає, що крім заміщення, на сплаві буде утворюватись додаткова крайка. Найменша така сульфідна крайка буде утворюватись на міді (42 % крайки від 100 % на заміщення), а найбільша крайка буде при сульфідіації алюмінію (270 % крайки від 100 % заміщення).

Використання біоплівки для поліпшення припрацювання поверхонь тертя. Припрацювання поверхонь тертя є обов'язковим технологічним процесом, що має велике значення для одержання зносостійких поверхонь. Під припрацюванням розуміють процес зміни поверхонь тертя та фізико-механічних властивостей поверхневих шарів матеріалу в початковий період контактної взаємодії.

У результаті припрацювання змінюється шорсткість, фактична площа контакту, структура і властивості поверхневого шару. Паралельно зі зменшенням шорсткості поверхні відбувається її зміцнення. У тому випадку, коли шорсткість у процесі припрацювання погіршується, поверхневий шар знеміцнюється, в ньому з'являються залишкові розтягувальні напруження, які зменшують за абсолютною величиною початкові напруження стискання, що обумовлює зменшення опірності утомі деталей.

Вплив біоплівки на процеси припрацювання титанового сплаву ВТ6 подано на рис. 1.

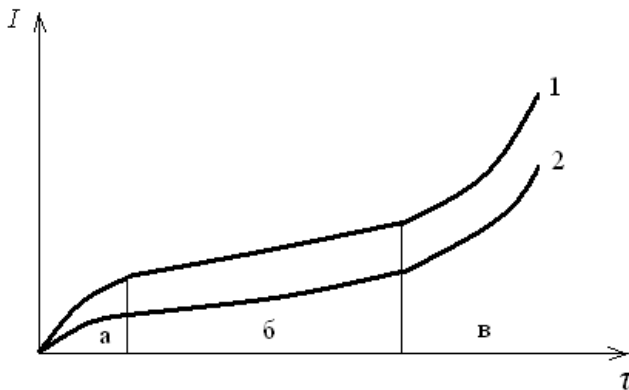


Рис. 1. Залежність інтенсивності зношування від часу випробування в умовах тертя ковзання без мастильного матеріалу титанового сплаву: 1 – без біоплівки; 2 – з біоплівкою

На всіх трьох періодах зношування (*a* – початковий, *б* – сталий, *в* – підсилений) наявність біоплівки на поверхні титанового сплаву зменшує його інтенсивність, що обумовлено наступним. В процесі початкового зношування (рис. 2, *a*) величина фактичної площі контакту збільшується, середній питомий тиск і середня температура зменшуються, але зношування титанового сплаву відбувається з меншою інтенсивністю на поверхнях, де знаходиться біоплівка, яка виконує роль захисного покриття від руйнування вершин шорсткої поверхні. Мікроскопічні дослідження робочих поверхонь свідчать про більш гладкі припрацьовані поверхні з біоплівками (рис. 2, *a*), ніж поверхні без біоплівок (рис. 2, *б*).

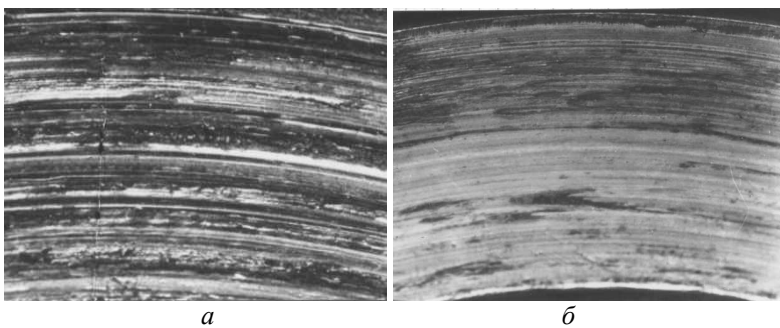


Рис. 2. Стан поверхні титанового сплаву після припрацювання: *a*) без біоплівки, *б*) з біоплівкою

Теоретичною основою припрацювання є закономірності трансформації вихідної якості поверхонь деталей тертя у їх робочий стан. Ця трансформація завершується стаціонарним процесом динамічної рівноваги утворення і руйнування вторинних захисних структур, у якості яких можна використати біоплівки.

Висновки:

1. Біоплівки рекомендуються для поліпшення умов припрацювання деталей трибосистем;
2. Проблема забезпечення необхідних трибологічних характеристик сплавів з високою питомою міцністю з участю біоплівок достатньо складна, але перспективна з огляду енергозбереження, простоти і доступності технологічного процесу нанесення біоплівок, екологічності та невеликих фінансових і матеріальних витрат.

Список літератури

1. Трибологія: підруч. / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, М.І. Пашечко, Є.В. Корбут. – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ – друк». – 2009. – 392 с.
2. Кудрин А.П. Микробная модификация поверхности материалов / А.П. Кудрин, В.Ф. Лабунец, В.Г. Лазарев и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2005. – №5-1(17). – С.68–75.
3. Андренюк Е.И. Микробная коррозия и ее возбудители / Е.И. Андренюк, В.И. Билай, Э.З. Коваль, И.А. Козлова. – К.: Наукова думка, 1980. – 288с.
4. Белевцев Р.Я. О новых технологиях модификации трибосистем с уменьшением трения на поверхности авиационных сплавов при биоминералообразовании / Р.Я. Белевцев, С.Д. Спивак, В.Ф. Лабунец и др. // Екологічна безпека: проблема і шляхи вирішення. – Наук. техн. зб-к. – Харків: УкрНДІЕП, 2012. – С. 212–216.
5. Лабунець В.Ф. Формування вторинних структур тертя в умовах мікробної корозії / В. Ф. Лабунець, В.Г. Лазарев, І.П. Козлова, Р.Я. Белевцев // Проблеми тертя та зношування. – К.: НАУ, 2010. – С. 116-119;
6. Виноградов И.Э. Противозносные присадки к маслам / И.Э. Виноградов. – М.: Химия, 1972. – 164 с.
7. Надежность и долговечность машин / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, Л.И. Бернадский, А.К. Караулов. – К.: Техніка, 1976. – 408с.

Стаття надійшла до редакції 14.01.2014

V. F. LABUNETS

KEY ISSUES ENSURE EFFICIENCY BIOINERIALIZED SURFACES OF STRUCTURAL MATERIALS ALLOY

The results of studies of the structure and composition of surfaces bioineralized light alloys, the impact of biofilms on tribotechnical characteristics of titanium alloy. Marked biomineralization complexity of the problem, which needs to be addressed in connection with the perspectives of biofilms in friction.

Key words: biofilm run in, durability, biomineralization.

Лабунець Василь Федорович – к.т.н., професор кафедри машинознавства Національного авіаційного університету.