

УДК 620.168 (045)

В. М. ШМАРОВ<sup>1</sup>, Р. Я. БЄЛЄВЦЕВ<sup>2</sup>, О. В. САМКОВ<sup>1</sup>, В. Ф. ЛАБУНЕЦЬ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний авіаційний університет, Україна

<sup>2</sup>Інститут геохімії землі навколишнього середовища НАН України, Україна

## ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХОНЬ ДЕТАЛЕЙ ВУЗЛІВ ТЕРТЯ З ВИКОРИСТАННЯМ БІОПЛІВОК НА ЛЕГКИХ СПЛАВАХ

*Наведені результати досліджень складу, структури та зносостійкості біоплівки на авіаційних конструкційних сплавах з високою питомою міцністю.*

**Ключові слова:** біоплівка, сульфід, молібденіт, зносостійкість.

**Вступ.** До авіаційних конструкційних матеріалів з високою питомою міцністю відносяться сплави на основі алюмінію, магнію, титану, берилію, а також композиційні матеріали з металевою, полімерною, керамічною і вуглецевою матрицями. Недоліком цих матеріалів є низькі триботехнічні характеристики, тому дослідження направлені на підвищення їх зносостійкості є актуальними.

**Аналіз літературних джерел і постановка проблеми.** Згідно [1] алюмінієві сплави є найважливішими аерокосмічними матеріалами і нині складають до 80 % маси конструкції повітряних суден.

Алюмінієві сплави здатні чинити опір інерційним і динамічним навантаженням. Тимчасовий опір алюмінієвих сплавів досягає 500–700 МПа при густині не більше 2,8 г/см<sup>3</sup>. За питомою міцністю деякі алюмінієві сплави наближаються або відповідають високоміцним легованим сталям [2].

Більшість алюмінієвих сплавів корозійностійкі, технологічні, володіють високою теплопровідністю і електропровідністю. Вони пластичніше магнієвих сплавів і багатьох пластмас. Відзначимо, що за об'ємом виробництва алюміній займає друге місце після заліза і характеризується невисокою вартістю.

Промислові титанові сплави в порівнянні з алюмінієвими й магнієвими мають більш високу питому міцність, жароміцність і корозійну стійкість.

Високоміцні титанові сплави за абсолютною міцністю поступаються високоміцним сталям, але внаслідок невеликої густини титану їх питома міцність виявляється вищою, ніж у максимально міцних сталей. Зазвичай титанові сплави замінюють сталь там, де необхідно зменшити масу конструкції, а алюміній – при роботі в умовах підвищених температур. У зв'язку з високими фізико-хімічними властивостями титанові сплави знайшли широке застосування в першу чергу в авіації, ракетній, космічній та криогенній техніці, а також в суднобудуванні, хімічній та інших галузях промисловості [3; 4].

На сьогодні для підвищення зносостійкості алюмінієвих і титанових сплавів використовують традиційні технологічні методи (термообробку, хіміко-термічну обробку та ін.). Але їх висока енергоємність, необхідність поєднання декількох технологічних етапів, дотримання сучасних екологічних вимог приводить до пошуку інших шляхів надання сплавам на основі алюмінію і титану підвищених триботехнічних характеристик.

Одним із таких перспективних шляхів може бути біомінералізація деталей трибовузлів. Так, наприклад, біомінералізація на поверхні залізобуглецевих сплавів під впливом бактерій супроводжується одночасним накопиченням двох

видів сульфідів, а саме: піротину ( $\text{FeS}$ ) і піриту ( $\text{FeS}_2$ ) [5; 6].

Сполуки мікрорганізмів, які здатні прикріплюватись, метаболізувати і утворювати асоціативні колонії з іншими організмами прийнято називати біоплівкою [7]. В загальному вигляді біоплівки представляють собою складні сполуки мікрорганізмів, 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, елементарна сірка та ін. При цьому сульфіди можуть утворюватись як кристалічні, так і аморфні, що є дуже важливим для вирішення трибологічних задач.

**Мета роботи.** Дослідження можливості формування мінералізованих молібденітових покриттів на алюмінієвих і титанових сплавах та визначення хімічного складу, структури і зносостійкості.

**Матеріали та методи дослідження.** В якості матеріалів основи на які наносили сірковмісні біоплівки були вибрані сплави на основі алюмінію та титану.

Формування біоплівок на зразках з цих сплавів здійснювали за технологією розробленою в Інституті мікробіології і вірусології НАН України та в Інституті геохімії землі НАН України.

Випробування на тертя та зношування проводили в лабораторії Національного авіаційного університету на комп'ютеризованому випробувально-вимірювальному комплексі.

Рентгеноспектральний аналіз біоплівок проводили на мікроскопі РЕМ-10БИ.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Було проведено серію експериментів з трьома групами бактерій, а саме: сульфатредуцуючими (СВБ), тіоновими (ТБ) і гетеротрофними (ГБ). При зануренні сплаву в ці культури на контактні сплав-розчин ( $\text{pH} = 7$ ;  $E_h = 0,3-0,4 \text{ В}$ ) в біоплівці, що формується на поверхні сплаву проходять біомінеральні реакції з участю сульфатвідновлювальних бактерій і утворюються сульфіди.

Дослідження профілю біоплівок методом растрової електронної мікроскопії дозволили визначити їх товщину, яка в залежності від матеріалу основи і виду бактерій знаходилась в інтервалі 92–35 мкм. На титанових зразках структура біоплівок гетерогенна з рівномірною поверхнею, а на алюмінієвих зразках поверхня їх нерівномірна з наявністю порожнин. Основними хімічними елементами, що знаходились у біоплівках на титановому сплаві ВТ-6 були натрій, фосфор, сірка, калій, кальцій, манган, титан, алюміній та ванадій.

Твердість нової сульфідної поверхні значно менша ніж сплаву.

Виникають деякі труднощі експериментального характеру при формуванні сульфідних біоплівок на алюмінієвих і титанових сплавах, які пов'язані з низькою термоприсутністю оксидних плівок на сплавах, а також з нанометричними розмірами зерен загартованих сплавів.

Для характеристики результатів трибобіомінералоутворення оцінено фізико-механічні властивості авіаційних металів та мінералів, які наведено в таблиці.

Виникає окрема важлива проблема при проведенні експериментів з утворенням молібденітових покриттів, хоча її вирішення було б найбільш перспективним для трибобіомінералоутворення.

Труднощі формування біоплівок з молібденітом ( $\text{MoS}_2$ ), який має дуже низьку твердість (1–1,5 за шкалою Мооса) обумовлені високою термодинамічною стійкістю титану та його оксиду.

В експериментах без молібдена біоплівки на авіаційних сплавах алюмінію і титану утворювались нерівномірно, в основі них були переважно сульфати (квасці) і гідрооксиди. Тривалість експериментів достатня в 0,5–1,5 місяця.

При формулюванні мінералізованих молібденітових покриттів концентрація Мо-кислоти в робочому розчині складала 2–5 мл/л. Вміст молібденіту в покритті на алюмінії – 10–40 %, квасців до 30–40%, гідрооксидів також до 30–40 %, товщина мінералізованого покриття – 5–20 мкм (рис. 1–3).

Таблиця

## Фізичні властивості металів та мінералів

Mg, Mo мінерали	Fe мінерали	Al, Cu мінерали	Ti, Mn мінерали
Mg, метал $d = 1,74; s = 2,5$ $V_s = 13,8$	Fe, метал $d = 7,3-8,2; s = 4-5$ $V_s = 7,1-7,7$	Al, метал $d = 2,7; s = 3$ $V_s = 10$	Ti, метал $d = 4,5; s = 4$ $V_s = 10,7$
MgO, періклаз $d = 3,6; s = 6$ $V_s = 11$	FeO, вюстит $d = 5,6; s = 4; V_s = 12$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , корунд $d = 4; s = 9; V_s = 25,6$	TiO <sub>2</sub> , рутил $d = 4,2; s = 6$ $V_s = 19$
Mg(OH) <sub>2</sub> , брусит $d = 2,5; s = 2,5$ $V_s = 23$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , магнетит $d = 5,2; s = 6$ $V_s = 44,5$	AlOOH, беміт $d = 3,5; s = 3,5$ $V_s = 17$	
MgCO <sub>3</sub> , магнезит $d = 3; s = 4-4,5$ $V_s = 28$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , гематит $d = 5,26; s = 5-6$ $V_s = 30,3$	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·16(H <sub>2</sub> O) алуноген $d = 1,78; s = 1-2$	(TiFeSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O $d = 3,65$
MgCO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O лансдорфіт $d = 1,74; s = 2,5$	FeS, пірогін $d = 4,8; s = 3,5-4,5$ $V_s = 18,3$		FeTiO <sub>3</sub> , ільменіт $d = 4,7; s = 5-6$ $V_s = 32$
MgS $d = 2,84; s = 2$ $V_s = 20,4$	FeS, пірит $d = 5,0; s = 6$ $V_s = 23$	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> $d = 2; s = 2$ $V_s = 75$	
MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O кизерит $d = 2,6; s = 3,5$	FeSO <sub>4</sub> ·9H <sub>2</sub> O, кокимбит, $d = 2,1; s = 2$	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O, квасці $d = 1,6; s = 2,5$	
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , шпінель $d = 4; s = 6$ $V_s = 40$	FeTiO <sub>3</sub> , ільменіт $d = 4,7; s = 5-6$ $V_s = 32$	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , шпінель $d = 4; s = 6$ $V_s = 40$	Mn, метал $d = 7,4$ $V_s = 7,9$
MoS <sub>2</sub> , молібденіт $d = 5; s = 1-1,5$ $V_s = 32$	FeCO <sub>3</sub> , сидерит, $d = 3,5; s = 4$ $V_s = 29,4$	Cu, метал $d = 8,7; s = 2,5-3$ $V_s = 7,3$	MnS, алабандит, $d = 4,0; s = 3,5$ $V_s = 22$
CaMoO <sub>4</sub> , повеліт $d = 4,3; s = 3,5$ $V_s = 46,5$	Mo, метал $d = 10,2$ $V_s = 9,4$	CuS, ковелін, $d = 4,4; s = 1,5-2$ $V_s = 21,7$	

Примітка:  $d$  – густина, г/см<sup>3</sup>;  $s$  – твердість (Моос);  $V_s$  – об'єм твердої фази, см<sup>3</sup>/моль;  
 $t$  – температура плавлення, °C.

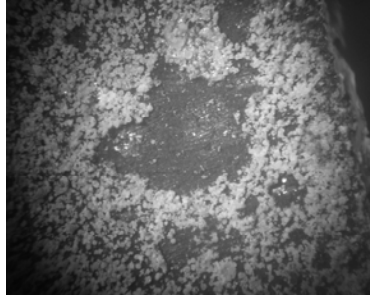
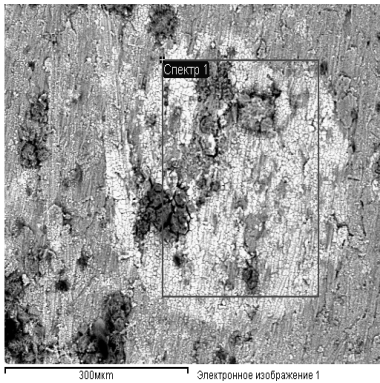
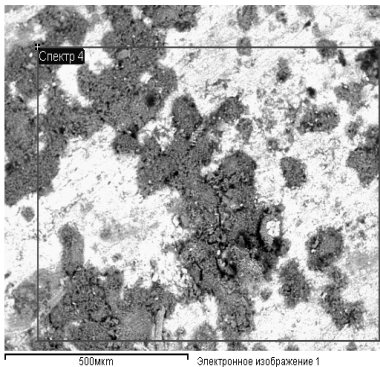


Рис. 1. Мінеральне покриття молібденіту (темне), квасців (світле) на алюмінію з СВБ ( $\times 20$ )



Елемент	Ваг. %	Атом. %
Mg	0.27	0.24
Al	38.6	30.8
Si	0.24	0.19
S	5.1	3.42
Ca	1.4	0.75
Ti	0.11	0.05
Fe	1.92	0.74
Mo	5.87	1.32
O	46.5	62.5
Всього	100	

Рис. 2. РСМА по площині молібденітового покриття з СВБ на алюмінієвому авіасплаві: світле – молібденіт (10-25 %), темне – квасці, гідрооксиди, кальцит. Товщина покриття 10–15 мкм.



Елемент	Ваг. %	Атом. %
Mg	0.15	0.14
Al	18.6	16.0
Si	1.16	0.96
S	11.0	8.0
Ca	12.7	7.3
Ti	–	–
Fe	2.8	1.2
Mo	8.85	2.13
O	44.7	64.5
Всього	100	

Рис. 3. РСМА по площині молібденітового покриття з СВБ на алюмінієвому авіасплаві: світле – молібденіт (15–25 %), темне – квасці (20–30 %), гідрооксиди (10–20 %), кальцит (15 % Ш). Товщина покриття 5–15 мкм.

Випробування зразків з мінералізованим молібденітовим покриттям в умовах тертя ковзання без мастильного матеріалу при швидкості 1 м/с показали, що вони підвищують зносостійкість титанових сплавів в 1,5 рази.

**Висновок.** Досліджено хімічний склад, структуру і зносостійкість біомінералізованих поверхонь титанових та алюмінієвих сплавів.

#### Список літератури

1. Алюминиевые сплавы. Справочник. / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. Под общей ред. академика РАН И.Н. Фридляндера. – К.: КОМИНТЕХ, 2005. – 365 с.

2. Лабунец В.Ф. Авиационные конструкционные материалы с высокой удельной прочностью: Ученое пособие / В.Ф. Лабунец. – К : КИИГА, 1993. – 160 с.
3. Титан / [В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий и др.]. – М.: Металлургия, 1983. – 559 с.
4. Цвиккер У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с;
5. 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.
6. Лабунец В.Ф. Формування вторинних структур тертя в умовах мікробної корозії / В.Ф. Лабунец, В.Г. Лазарев, І.П. Козлова, Р.Я. Белевцев // Проблеми тертя та зношування. – К. : НАУ, 2010. – Вип. 53. – С. 116–119.
7. 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). – 68–75.

Стаття надійшла до редакції 10.04.2014

*V. M. SHMAROV, R. Y. BELEVTSSEV, O. V. SAMKOV, V. F. LABUNETS*

### **TECHNOLOGY FEATURES SURFACE MODIFICATION PARTS AND COMPONENTS FRICTION USING ON BIOFILMS ALLOY**

The results of the studies the composition, structure and durability of biofilms on aircraft structural alloys with high specific strength.

**Key words:** biofilm, sulfides, molybdenite, durability.

**Шмаров Валерій Миколайович** – д-р. техн. наук, професор, директор Аерокосмічного інституту Національного авіаційного університету.

**Белевцев Рудольф Яковлевич** – д-р. техн. наук, чл. кор. НАНУ, зав. відділом Інституту геохімії землі навколишнього середовища НАН України.

**Самков Олексій Вікторович** – д-р. техн. наук, професор, декан Механіко-енергетичного факультету Аерокосмічного інституту Національного авіаційного університету.

**Лабунец Василь Федорович** – канд. техн. наук, професор кафедри машинознавства Аерокосмічного інституту Національного авіаційного університету.