# ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАРТЕНСИТНОЙ ХРОМИСТОЙ СТАЛИ. ПОЛУЧЕННЫХ НАПЛАВКОЙ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

# Е. Н. Еремин, А. С. Лосев, С. А. Бородихин, Ю. О. Филиппов, И. А. Пономарев, А. Е. Маталасова

Омский государственный технический университет, Россия, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

Рассмотрено влияние режимов термической обработки на структуру и свойства металла, наплавленного высокохромистой порошковой проволокой мартенситного класса типа 20Х15. Показано, что отпуск при температуре 800°С обеспечивает твердость металла до приемлемых для механической обработки значений. Это объясняется распадом структурных составляющих и низкими значениями микротвердости матрицы и упрочняющих фаз. Установлено, что для повышения твердости металла после отпуска с последующей механической обработкой целесообразно проведение закалки с температуры 1020°С. Твердость такого металла практически совпадает с твердостью металла после наплавки. Показано, что это обусловлено образованием мартенситно-ферритной структуры упрочненной выделениями  $\delta$ -феррита,  $\sigma$ -фазы и карбидов хрома. Предложенные режимы термической обработки могут быть использованы в технологии износостойкой наплавки деталей химического и нефтегазового машиностроения.

Ключевые слова: наплавка, порошковая проволока, хромистая сталь, термообработка, мартенсит, твердость, структура.

#### Введение

Широкая номенклатура деталей химического и нефтегазового машиностроения изготавливается из нержавеющих сталей на железохромовой основе, сочетающих в себе достаточно высокую прочность и коррозионную стойкость [1]. Для существенного удешевления таких изделий целесообразно изготавливать их из сравнительно дешевых сталей, а высокую износостойкость обеспечивать поверхностным упрочнением. Одним из методов упрочнения, активно развивающимся в настоящее время, является наплавка рабочих поверхностей износостойкими порошковыми проволоками [2].

Для наплавки таких нержавеющих износостойких покрытий на рабочие поверхности большой номенклатуры деталей запорной арматуры, глубинных насосов, гидропрессов и т.п. широкое распространение получили экономнолегированные порошковые проволоки, содержащие 13-15 % хрома типа 20Х14, 30Х13, 40Х13 [3, 4]. Как показали ранее выполненные исследования, они обеспечивают получение наплавленного металла мартенситного либо мартенситно-ферритного классов, имеющих повышенную износостойкость в коррозионной среде [5-7].

В то же время твердость покрытий, наплавленных такими порошковыми проволоками, довольно высока, что затруднет их механическую обработку [5, 8]. Для снижения твердости такого наплавленного металла необходимо провести его термическую обработку. Однако режимы такой термической обработки в достаточной мере не исследованы.

Исходя из этого, целью настоящей работы является исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства мартенситной хромистой стали.

### Объекты и методы исследований

В работе исследовали металл, полученный наплавкой порошковой проволокой типа ПП-20X15, содержащей 15 % хрома. Для этого в состав порошковой проволоки введен низкоуглеродистый феррохром FeCr50C5LP по ГОСТу 4757-91 (ИСО 5448-81) в количестве 30 %, что обеспечивает получение уже в первом слое наплавленного металла мартенситной структуры, обладающей достаточно высокой коррозионной стойкостью, характерной для сталей 20X13. С целью уменьшения опасности образования пор в наплавленном металле в состав порошковой проволоки введено 0,5% кремнефтористого натрия. В качестве оболочки использовали стальную ленту марки 08кп размером 15×0,8 мм по ГОСТу 503-81 с коэффициентом заполнения 0,34.

Наплавку осуществляли на пластины из стали Ст3 размером 200×50×10 мм опытной порошковой проволокой диаметром 2,4 мм в аргоне в четыре слоя. Режим наплавки: сила тока 230 А; напряжение 24 В; скорость наплавки 20 м/ч.

Металлографические исследования наплавленного металла проводили на оптическом микроскопе AXIO Observer A1m (Carl Zeiss). Микроструктура выявлялась химическим травлением в реактиве состава: CuSO<sub>4</sub> — 4 г; HCl — 20 мл; H<sub>2</sub>O — 20 мл.

Дюрометрические исследования проводили на образцах из металла после наплавки и термической обработки с помощью твердомера ТК-2 по методу Роквелла и микротвердомера Shimadzu HMV-2 по методу Виккерса. Микротвердость измеряли по попере- 41



Рис. 1. Распределение микротвердости по поперечному сечению покрытия, полученного наплавкой порошковой проволокой ПП-20X15 Fig. 1. Distribution of microhardness along the cross-section of the coating obtained by surfacing with the flux-cored wire PP-20Kh15

чному сечению наплавленного покрытия, начиная с основного металла с шагом 0,2 мм.

Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610-LV с приставкой Inca-350 энергодисперсионного анализа (ЭДА). Исследования тонкой структуры металла осуществляли на фольгах с использованием просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ-100Л при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Исследовался металл в состояниях после наплавки и после отпуска. Отпуск проводили на режимах, рекомендуемых для этого класса сталей при температурах 600, 700 и 800 °C с выдержкой в течение 2 ч [9].

## Результаты и обсуждение

Результаты измерения микротвердости металла покрытия после отпуска при выбранных температурах приведены на рис. 1, там же приведено распределение микротвердости в металле покрытий после наплавки.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что микротвердость в металле после наплавки изменяется в пределах 330 – 460 HV. После отпуска при 600 °С и 700 °С микротвердость металла имеет все еще довольно высокие значения. После отпуска при 800 °С микротвердость металла снижается до приемлемых для механической обработки значений в 260 – 340 HV.

Для полной картины распределения дюрометрических свойств по сечению покрытий после наплавки и отпуска исследована общая твердость такого металла по методу Роквелла. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Видно, что после такого отпуска общая твердость распределена равномерно по сечению покрытий в пределах 20—21 HRC. Такая твердость металла позволяет обрабатывать его без каких-либо затруднений.

Микроструктура металла, наплавленного проволокой ПП-20Х15, представляет собой смесь мартенсита и феррита (рис. 3). По границам зерен наблюдается скопление упрочняющих фаз. Такая смешанная структура и обеспечивает твердость в пределах 40 HRC.

Дюрометрические исследования микротвердости структурных составляющих металла после наплавки приведены на рис. 4 и в табл. 1.

Как видно, микротвердость матрицы изменяется в пределах от 293 до 429 HV, δ-феррита от 358 до 384 HV, а упрочняющих фаз — от 551 до 609 HV.



Рис. 2. Распределение твердости металла по сечению покрытия, полученного наплавкой порошковой проволокой ПП-20X15 Fig. 2. Distribution of hardness along the section of the coating obtained by surfacing with the flux-cored wire PP-20Kh15



Рис. 3. Микроструктура металла, наплавленного порошковой проволокой ПП-20X15 Fig. 3. Microstructure of the metal deposited with the flux-cored wire PP-20Kh15

Table 1. Microhardness  $HV_{_{0,01}}{}^{*}$  and  $HV_{_{0,05}}$  of structural components of the metal surfaced with PP-20Kh15

№ укола	1	2*	3*	4*	5*	6	7	8	9	10	11*	12*
Значение микротвердости, HV	408	376	358	551	384	424	393	429	389	411	609	572

Таблица 2. Микротвердость  $HV_{0,01}^*$  и  $HV_{0,05}$  структурных составляющих металла после отпуска 800 °C — 2 ч Table 2. Міятератровски и стрикци с стриктурных составляющих металла

Table 2. Microhardness  $HV_{_{0,01}}*$  and  $HV_{_{0,05}}$  of structural components of the metal after tempering 800 °C - 2 hr

№ укола	1*	2	3*	4	5	6*	7	8*	9	10	11	12
Значение микротвердости, HV	554	286	542	171	306	501	339	569	287	309	278	339



Рис. 4. Изображение микроструктуры с распределением мест замера микротвердости составляющих металла покрытия, наплавленного порошковой проволокой ПП-20X15 Fig. 4. The microstructure image of the weld metal deposited with the flux-cored wire PP-20Kh15 components with the distribution of the microhardness measuring points

Отпуск при температуре 800 °С исследуемого покрытия приводит к изменениям микроструктуры наплавленного металла. В результате отпуска в металле произошел значительный распад структурных составляющих (рис. 5), что и обусловило снижение твердости с 40 до 20 HRC.

Микротвердости структурных составляющих наплавленного металла после отпуска исследуемого покрытия существенно изменились (рис. 6, табл. 2).

Как видно, микротвердость матрицы металла после отпуска уменьшилась значительно — от 171 до 339 HV, а микротвердость упрочняющих фаз изменяется от 501 до 569 HV. Такие изменения в структуре и обусловили существенное снижение твердости.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии тонкой структуры металла после отпуска приведены на рис. 7. При больших увеличениях отмечено наличие δ-феррита и карбидов (рис. 7, III).

Таким образом, для снижения твердости металла, наплавленного проволокой ПП-20Х15 покрытий, можно рекомендовать температуру отпуска в 800 °С.

После механической обработки отпущенного металла необходимо повысить его твердость для обеспечения высокой износостойкости. С этой целью после отпуска исследуемых образцов провели их закалку.

Были исследованы три режима закалки, рекомендуемые для сталей такого класса: при температурах нагрева 950 °С, 1020 °С, 1100 °С [9]. Результаты измерения твердости по поперечному сечению металла образцов приведены в табл. 3.



Рис. 5. Микроструктура металла, наплавленного порошковой проволокой ПП-20X15 после отпуска 800 °С — 2 ч Fig. 5. Microstructure of the metal welded with flux-cored wire PP-20Kh15 after tempering 800 °С — 2 hr



Рис. 6. Изображение микроструктуры с распределением мест замера микротвердости составляющих наплавленного металла после отпуска 800 °С — 2 ч Fig. 6. The microstructure image of the weld metal components after tempering 800 °С — 2 hr with the distribution of the microhardness measuring points

Таблица 3. Распределение твердости в покрытии, полученной наплавкой ПП-20X15 после закалки Table 3. Distribution of hardness in the coating obtained by surfacing with PP-20Kh15 after quenching

Температура	Распределение твердости по слоям наплавленного металла, HRC					
Закалки, С	1	2	3	4		
950	38	47	46	44		
1020	47	45	46	48		
1100	41	41	38,5	28		

ОМСКИЙ НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК. СЕРИЯ АВИАЦИОННО РАКЕТНОЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ ТОМ 1 № 2 2017 OMSK SCIENTIFIC BULLETIN. SERIES AVIATION ROCKET AND POWER ENGINEERING VOL. 1 NO. 2 2017







Рис. 8. Распределение микротвердости по сечению наплавленных покрытий ПП-20X15 после оптимальной термообработки Fig. 8. Distribution of microhardness along the section of the coating obtained by surfacing with the flux-cored wire PP-20Kh15 after optimum heat treatment



Рис. 9. Изображение микроструктуры с распределением мест замера микротвердости составляющих металла покрытия, наплавленного ПП-20X15 в состоянии после закалки Fig. 9. The microstructure image of the weld metal coating obtained by surfacing with the flux-cored wire PP-20Kh15 components in a state after quenching with the distribution of the microhardness measuring points

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что твердость по слоям покрытия после закалки с температуры 950°С находится в пределах 38 – 47 HRC, после закалки с температуры 1020°С — 45 – 48 HRC, а после закалки с температуры 1100°С —

28—41 HRC. Как видно, наилучшие результаты дает закалка с температуры 1020 °С. Твердость металла после такого режима даже превышает твердость металла после наплавки.

Результаты измерения микротвердости по сечению наплавленного металла на оптимальных режимах термообработки приведены на рис. 8.

Как видно, такая термообработка приводит к стабилизации значений микротвердости на высоком уровне, также превышающем даже уровень микротвердости после наплавки.

Дюрометрические исследования показали и существенное повышение микротвердости структурных составляющих металла исследуемого покрытия после закалки (рис. 9, табл. 4).

Как видно, микротвердость матрицы наплавленного металла после закалки изменяется от 470 до 570 HV, а упрочняющих фаз — 590-640 HV.

Из результатов просвечивающей электронной микроскопии следует, что структура металла после закалки представляет железо-хромистую мартенситную матрицу (рис. 10). Внутри структуры наблюдаются выделения σ-фазы и оксидов. При больших увеличениях отмечается наличие карбидов, δ-феррита и σ-фазы (рис. 10, III). Подобные результаты упрочнения хромистых мартенситных сталей отмечены и в ряде зарубежных работ [10, 11].

№ укола	1	2*	3	4	5	6	7*	8	9*	10	11	12*
Значение микротвердости, HV	486	629	537	545	489	501	591	551	603	477	568	642



Рис. 10. Микроструктура металла наплавленного покрытия ПП-20X15 после закалки, полученная ПЭМ: I и III — тонкая структура (×8000) и (×18000); II — режим электронографа Fig. 10. Microstructure of the metal after quenching deposited with the flux-cored wire PP-20Kh15 obtained by TEM: I and III — fine texture (×8000) and (×18000); II — electron-diffraction mode



наплавленного покрытия ПП-20X15 послез акалки:
I — изображение микроструктуры с расположением областей сканирования;
II — распределение элементов вдоль линии сканирования
Fig. 11. The results of scanning the structure of the deposited metal coating obtained by the flux-cored wire type PP-10Kh15 after quenching:
I — the microstructure image with the distribution of the scanning areas;
II — distribution of elements along the scanning line

ОМСКИЙ НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК. СЕРИЯ АВИАЦИОННО РАКЕТНОЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ. ТОМ 1. № 2. 2017 OMSK SCIENTIFIC BULLETIN. SERIES AVIATION ROCKET AND POWER ENGINEERING. VOI. 1. NO. 2. 2017 Таблица 5. Химический состав областей покрытия, наплавленного ПП-20X15 Table 5. Chemical composition of the coating areas surfaced with PP-20Kh15

Спектр	С, %	Cr, %	Fe, %
1	12,40	17,12	70,48
2	12,04	14,88	73,08
3	55,79	37,33	6,88

Для уточнения химического состава структурных составляющих в металле после закалки проведены исследования на растровом электронном микроскопе (рис. 11, табл. 5).

Согласно данным энергодисперсионного анализа, отражающим количественное распределение элементов вдоль отрезка прямой линии в виде концентрационных спектрограмм и спектров локального точечного анализа, следует, что упрочнение металла, наплавленного ПП-20Х15, в основном обусловлено наличием карбидов хрома, что подтверждается и другими исследователями [10, 12].

Таким образом, рациональными режимами термической обработки наплавленного металла исследуемых образцов является отпуск при температуре 800 °С с выдержкой 2 часа и последующая закалка с температурой 1020 °С.

#### Выводы и заключение

1. Отпуск при температуре 800 °С металла, наплавленного высокохромистой порошковой проволокой мартенситного класса типа 20Х15, обеспечивает твердость до приемлемых для механической обработки значений в 20 HRC. Это объясняется распадом структурных составляющих и низкими значениями микротвердости матрицы и упрочняющих фаз.

2. Для повышения твердости отпущенного металла после механической обработки целесообразно проведение закалки с температуры 1020 °C. Твердость такого металла достигает 45 – 48 HRC, что даже выше твердости металла после наплавки. Это объясняется увеличением микротвердости структурных составляющих вследствие образования мартенситной структуры, упрочненной выделениями δ-феррита, σ-фазы и карбидов хрома.

3. Предложенные режимы термической обработки могут быть использованы в технологии износостойкой наплавки деталей химического и нефтегазового машиностроения.

#### Благодарности

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01224).

#### Список источников

1. Шлямнев А. П., Свистунова Т. В., Сорокина Н. А. [и др.]. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: справ. / под ред. Б. С. Литвака. М.: Проммет-сплав, 2008. 332 с. ISBN 978-5-9901182-1-8.

2. Рябцев И. А. Наплавка деталей машин и механизмов. Киев: Екотехнологія, 2004. 159 с. ISBN 966-8409-02-7.

3. Юзвенко Ю. А., Кирелюк Г. А. Наплавка порошковой проволокой. М.: Машиностроение. 1975. 45 с.

4. Наплавочные материалы стран — членов СЭВ: кат. / Под ред. И. И. Фрумина. Киев, М.: ВИНИТИ, 1979. 620 с.

5. Коротков В. А. Исследование свойств высоколегированных наплавок // Сварочное производство. 1997. № 10. С. 30-32.

6. Еремин Е. Н., Лосев А. С., Бородихин С. А. Влияние защитной атмосферы на структуру и свойства наплавленного высокохромистого металла // Россия молодая: передовые технологии — в промышленность. 2017. № 1. С. 8–11.

7. Еремин Е. Н., Лосев А. С., Бородихин С. А. [и др.]. Влияние защитной среды на свойства высокохромистого наплавленного металла, предназначенного для покрытий запорной арматуры // Омский научный вестник. 2016. № 4 (148). С. 27-29.

8. Еремин А. Е., Еремин Е. Н., Филиппов Ю. О. [и др.]. Структура и свойства высокохромистого металла запорной арматуры, наплавленного серийно выпускаемыми сварочными проволоками // Омский научный вестник. 2014. № 1 (127). С. 55-58.

9. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. М.: МИСИС, 1999. 408 с. ISBN 5-87623-032-4.

10. Bhambri S. K. Intergranular fracture in 13 wt% chromium martensitic stainless steel // Journal of Material Science. 1986. Vol. 21, Issue 5. P. 1741 - 1746.

11. Carrouge D., Bhadeshia H. K. D. H., Woollin P. Effect of  $\delta$ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones // Science and Technology of Welding and Joining. 2004. Vol. 9. P. 377–389.

12. Schäfer L. Influence of delta ferrite and dendritic carbides on the impact and tensile properties of a martensitic chromium steel // Journal of Nuclear Materials. 1998. Vol. 258. P. 1336-1339. DOI: 10.1016/S0022-3115(98)00200-1.

**ЛОСЕВ Александр Сергеевич,** старший преподаватель кафедры «Машиностроение и материаловедение».

**БОРОДИХИН Сергей Александрович,** ассистент кафедры «Машиностроение и материаловедение».

**ФИЛИППОВ Юрий Олегович,** кандидат технических наук, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение».

**ПОНОМАРЕВ Иван Андреевич,** студент гр. С-131 машиностроительного института.

**МАТАЛАСОВА Арина Евгеньевна**, студентка гр. С-131 машиностроительного института.

Адрес для переписки: weld\_techn@mail.ru

#### Для цитирования

Еремин Е. Н., Лосев А. С., Бородихин С. А., Филиппов Ю. О., Пономарев И. А., Маталасова А. Е. Влияние термической обработки на структуру и свойства покрытий на основе мартенситной хромистой стали, полученных наплавкой порошковой проволокой // Омский научный вестник. Сер. Авиационноракетное и энергетическое машиностроение. 2017. Т. 1, № 2. С. 41-48.

Статья поступила в редакцию 20.11.2017 г.

© Е. Н. Еремин, А. С. Лосев, С. А. Бородихин,

Ю. О. Филиппов, И. А. Пономарев, А. Е. Маталасова

**ЕРЕМИН Евгений Николаевич,** доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», директор машиностроительного института.

# THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF COATINGS BASED ON MARTENSITIC CHROMIUM STEEL OBTAINED BY SURFACING WITH FLUX CORED WIRE

# E. N. Eremin, A. S. Losev, S. A. Borodikhin, Yu. O. Philippov, I. A. Ponomarev, A. E. Matalasova

Omsk State Technical University, Russia, Omsk, Mira Ave., 11, 644050

This study explores the effect of heat treatment regimes on the structure and characteristics of a metal deposited by a high-chromium martensitic flux-cored wire type 20Kh15. It has shown that tempering at 800 °C ensures the metal hardness to acceptable values for machining. This happens due to the structural components breakdown and the low values of the matrix and the strengthening phases microhardness. It is established that hardening with a temperature of 1020 °C is functional to increase the hardness of the metal after tempering with subsequent machining. The hardness of such a metal practically coincides with the hardness of the metal after surfacing. It has shown that this is due to the formation of a martensitic-ferritic structure strengthened by precipitates of  $\delta$ -ferrite,  $\sigma$ -phase and chromium carbides. The proposed heat treatment modes can be used in the wear resistant surfacing technology of parts of chemical and oil-and-gas machine building.

Keywords: surfacing, flux-cored wire, chromium steel, heat treatment, martensite, hardness, structure.

#### Acknowledgments

The work is carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation ( $N_{\text{O}}$  17-19-01224).

#### References

1. Shlyamnev A. P., Svistunova T. V., Sorokina N. A. [et al.]. Korrozionnostoykiye, zharostoykiye i vysokoprochnyye stali i splavy: sprav. [Corrosion-resistant, heat-resistant and highstrength steels and alloys: handbook] / Ed. B. S. Litvak. Moscow: Prommet-splav Publ., 2008. 332 p. ISBN 978-5-9901182-1-8. [In Russ.].

2. Ryabtsev I. A. Naplavka detaley mashin i mekhanizmov [Surfacing of machine and mechanisms parts]. Kiev: Ekotekhnologiya Publ., 2004. 159 p. ISBN 966-8409-02-7. [In Russ.].

3. Yuzvenko Yu. A., Kirelyuk G. A. Naplavka poroshkovoy provolokoy [Surfacing by flux-cored wire]. Moscow: Mashinostroyeniye Publ., 1975. 45 p. [In Russ.].

4. Naplavochnye materialy stran — chlenov SEV [The surfacing materials of the CMEA member countries] / Ed. I. I. Frumin. Kiev, Moscow: VINITI Publ., 1979. 620 p. [In Russ.].

5. Korotkov V. A. Issledovanie svoystv vysokolegirovannykh naplavok [Investigation of high-alloy surfacing characteristics] // Svarochnoye Proizvodstvo. Svarochnoe Proizvodstvo. 1997. No. 10. P. 30-32. [In Russ.].

6. Eremin E. N., Losev A. S., Borodikhin S. A. Vliyanie zashchitnoy atmosfery na strukturu i svoystva naplavlennogo vysokokhromistogo metalla [The influence of the protective atmosphere on the structure and characteristics of the deposited high-chromium metal] // Rossiya molodaya: peredovyye tekhnologii — v promyshlennost'. Young Russia: advanced technologies — to industry. 2017. No. 1. P. 8-11. [In Russ.].

7. Eremin E. N., Losev A. S., Borodikhin S. A. [et al.]. Vliyanie zashchitnoy sredy na svoystva vysokokhromistogo naplavlennogo metalla, prednaznachennogo dlya pokrytiy zapornoy armatury [The influence of the protective atmosphere on the characteristics of the deposited high-chromium metal, intended for coverings of stop valves] // Omskiy nauchnyy vestnik. Omsk Scientific Bulletin. 2016.  $\mathbb{N}$  4 (148). P. 27–29. [In Russ.].

8. Eremin A. E., Eremin E. N., Filippov Yu. O. [et al.]. Struktura i svoystva vysokokhromistogo metalla zapornoy armatury, naplavlennogo seriyno vypuskaemymi svarochnymi provolokami [Structure and characteristics of high-chromium metal of stop valves surfaced with serially produced welding wires] // Omskiy nauchnyy vestnik. Omsk Scientific Bulletin. 2014. Nº 1 (127). P. 55-58. [In Russ.].

9. Gol'dshteyn M. I., Grachev S. V., Veksler Yu. G. Spetsial'nye stali [Special steels]. Moscow: MISIS Publ., 1999. 408 p. ISBN 5-87623-032-4. [In Russ.].

10. Bhambri S. K. Intergranular fracture in 13 wt% chromium martensitic stainless steel // Journal of Material Science. 1986. Vol. 21, Issue 5. P. 1741-1746. [In Engl.].

11. Carrouge D., Bhadeshia H. K. D. H., Woollin P. Effect of  $\delta$ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones // Science and Technology of Welding and Joining. 2004. Vol. 9. P. 377–389. [In Engl.].

12. Schäfer L. Influence of delta ferrite and dendritic carbides on the impact and tensile properties of a martensitic chromium steel // Journal of Nuclear Materials. 1998. Vol. 258. P. 1336 – 1339. DOI: 10.1016/S0022-3115(98)00200-1. [In Engl.].

**EREMIN Evgeniy Nikolaevich,** Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Mechanical Engineering and Material Science Department, Director of Machine-Building Institute.

**LOSEV Aleksandr Sergeevich,** Senior Teacher of Mechanical Engineering and Material Science Department.



**BORODIKHIN Sergey Alexandrovich,** Assistant of Mechanical Engineering and Material Science Department.

**PHILIPPOV Yury Olegovich,** Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Mechanical Engineering and Material Science Department.

**PONOMAREV Ivan Andreevich,** Student, gr. S-131 of Machine-Building Institute.

**MATALASOVA Arina Evgenievna,** Student, gr. S-131 of Machine-Building Institute.

Address for correspondence: weld\_techn@mail.ru

#### For citations

Eremin E. N., Losev A. S., Borodikhin S. A., Philippov Yu. O., Ponomarev I. A., Matalasova A. E. The effect of heat treatment on the structure and characteristics of coatings based on martensitic chromium steel obtained by surfacing with flux cored wire // Omsk Scientific Bulletin. Series Aviation-Rocket and Power Engineering. 2017. Vol. 1, no. 2. P. 41-48.

## Received 20 November 2017.

- © E. N. Eremin, A. S. Losev, S. A. Borodikhin, Yu. O. Philippov,
- I. A. Ponomarev, A. E. Matalasova

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА СТРУКТУРУ И НАДЕЖНОСТЬ РАБОТЫ ШЕСТЕРЕННОГО НАСОСА

## Д. А. Негров, О. Ю. Бургонова, К. Н. Пантюхова, В. Ю. Путинцев

Омский государственный технический университет, Россия, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

На сегодняшний день является актуальным внедрение новых конструкций шестеренных насосов с улучшенными техническими характеристиками, которые имеют как достоинства, так и недостатки: неравномерность подачи, сравнительно большие объемные потери, повышенный уровень шума при работе. Производительность и коэффициент полезного действия шестеренчатого насоса во многом определяется геометрией сопряжения деталей. Определение различных дефектов в шестернях, которые приводят к увеличению зазоров в сопряжениях, увеличению внутренних потерь рабочей жидкости, уменьшению производительности, является весьма актуальной задачей. Шестерни из стали 20Х2Н4А подвергались газовой цементации и термической обработке после нее. Для оценки качества термической обработки был проведен спектральный анализ, определены химический состав и ударная вязкость, исследована микроструктура, измерена твердость и микротвердость образцов.

Ключевые слова: шестеренный насос, структура стали, 20Х2Н4А, термическая обработка, влияние примесей, цементация.

## Введение

За последние годы российские и зарубежные производители разрабатывают и выпускают новые конструкции шестеренных насосов для химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, которые отличаются улучшенными техническими характеристиками [1-3]. Шестеренные насосы, благодаря относительной простоте конструкции, небольшим габаритным размерам и массе, минимальной трудоемкости изготовления, легкости реверсирования, удобству обслуживания широко используются в нефтеперерабатывающих производствах. Их применение в этой отрасли промышленности обычно ограничено перекачиванием вязких жидкостей [4-6].

Однако шестеренные насосы обладают рядом существенных недостатков, к которым относятся: неравномерность подачи (пульсация), сравнительно большие объемные потери, обусловленные в основном утечками перекачиваемой жидкости через радиальные и торцевые зазоры между шестернями и корпусом насоса, повышенная шумность при работе [7-9]. Насосы, перекачивающие нефтепродукты, также достаточно часто подвергаются повреждениям шестерен в связи с неправильной их термообработкой, плохим качеством материала, перегревом, выработкой подшипников качения и т. д. [10-12].

Производительность и коэффициент полезного действия шестеренчатого насоса во многом определяется герметичностью сопряжений его деталей. Возникновение различных дефектов в шестернях насосов приводит к увеличению зазоров в их сопряжениях, увеличению внутренних потерь рабочей жидкости, уменьшению производительности, а также падает давление перекачиваемой жидкости. Поэтому определение природы возникновения различных дефектов в деталях шестеренных насосов является весьма актуальной задачей.

#### Объект исследований

Объектом исследований являются образцы из стали 20Х2Н4А, вырезанные из шестерен насоса с различным сроком эксплуатации (табл. 1).

#### Методы исследования

Шестерни из стали 20Х2Н4А подвергались газовой цементации в электрических печах СШЦМ-6.8/10 при температуре 930 °С в течение 8 ч. Карбюризатор — эндоатмосфера с добавкой природного газа. Закалка в масло с температуры цементационного нагрева, с подстуживанием до 2 мин.

Термическая обработка после цементации включала высокий отпуск при температуре 620 °C с выдержкой в течение 2 ч, закалку в масле от 810 °C с выдержкой 40 мин и низкий отпуск при температуре 180 °C с выдержкой в течение 2 ч. Для нагрева под отпуск использовалась камерная печь НКО 6.12.5/7.

Микроструктуру исследовали на микроскопе ST-VS-340 ЕС при различном увеличении.

Химический состав стали определялся на приборе для экспресс-анализа химического состава ДФС-500. Твердость измерялась по методу Роквелла по шкале С алмазным конусом при нагрузке 150 кг на приборе ТК-2М в соответствии с ГОСТ 9013–59.

#### Таблица 1. Срок эксплуатации образцов Table 1. Lifetime of samples

Номер образца		Срок эксплуатации, ч
1		7000
2	ведущая шестерня	9000
3		не эксплуатировался
4		1200

Таблица 2. Химический состав образцов Table 2. Chemical composition of samples

Условный	Химический состав, %								
номер детали	С	Si	Mn	Ni	Cr	S	Р	Ti	
ГОСТ 4543-71 на сталь 20Х2Н4А	0,16-0,22	0,17-0,37	0,30-0,6	3,25-3,65	1,25-1,65	не более 0,025	не более 0,025	не более 0,03 %	
1	0,22	0,18	0,46	3,20	1,50	0,025	0,024	0,05	
2	0,22	0,19	0,50	3,40	1,48	0,025	0,023	0,05	
3	0,22	0,21	0,49	3,30	1,48	0,025	0,022	0,06	
4	0,21	0,3	0,54	3,35	1,55	0,018	0,017	нет	



Рис. 1. Неметаллические включения I — образца № 1, II — образца № 2, III — образца № 3, IV — образца № 4 (×600) Fig. 1. Nonmetallic inclusions of I — sample No. 1, II — specimen no. 2, III — sample no. 3, IV — sample no. 4 (×600)

## Результаты и обсуждение

Исследование качества металла проводилось путем определения химического состава и чистоты металла по неметаллическим включениям. Химический состав по данным спектрального и химического анализа представлен в табл. 2.

По содержанию основных элементов все образцы соответствуют ГОСТУ 4543-71. Металл образцов 1—3 имеет несколько повышенное, чем у образца 4, содержание фосфора.

Исследование чистоты сплава определялось согласно ГОСТ 1778-70. Как видно из рис. 1, чистота образцов деталей 1—3 резко отличается от чистоты образца детали 4. В материале первых трех деталей наблюдается значительное количество мелких неметаллических включений, загрязненность металла может быть оценена баллом 5 и выше. Загрязненность металла детали 4 соответствует баллу 2.

По данным спектрального анализа в образцах 1-3 было выявлено повышенное содержание титана. Неметаллические включения, содержащиеся в образцах 1-3, можно отнести к силикатам, сульфидам и карбидам титана. Таким образом, по загрязненности металла вредными примесями и неметаллическими включениями металл деталей 1-3 хуже, чем металл детали 4, и не соответствует ГОСТ 4543-71 на высококачественную сталь.

Качество термической обработки оценивалось по следующим параметрам:

 твердости, глубине насыщения и структуре цементованного слоя;

2) твердости и структуре сердцевины;

 равномерности глубины цементованного слоя по контуру зуба; 4) наличию остаточных растягивающих напряжений по растравляемости в горячем пятидесятипроцентном растворе соляной кислоты;

5) ударной вязкости (на образцах, вырезанных из венца).

Металлографический анализ структуры сердцевины и цементованного слоя образцов (рис. 2–5) показал, что все исследованные детали имеют удовлетворительную структуру, соответствующую требованиям по карбидному насыщению, характеру залегания карбидов и остаточному аустениту (табл. 3). По шкале балльности для оценки количества остаточного аустенита в цементованном слое [13–14], структура соответствует 1А (содержание до 15 % остаточного аустенита).

Структура сердцевины всех исследованных деталей представляет собой мелкоигольчатый низкоотпущенный мартенсит, что также является удовлетворительным.

Результаты измерения твердости сердцевины и цементованной поверхности, а также глубины цементованного слоя приведены в табл. 3.

Распределение микротвердости цементованного слоя детали 1 приведены на рис. 6. Как видно из графика, микротвердость распределяется по глубине слоя равномерно, без скачков.

На рис. 7 приведены фотографии макрошлифов исследованных деталей. Глубина цементованного слоя на всех шестернях равномерная.

Резких подрезов цементованного слоя в результате шлифовки не наблюдается, при этом макроструктура деталей 1—3 более грубая, чем детали 4.

Результаты травления секторов деталей в пятидесятипроцентной горячей соляной кислоте приведены на рис. 8–11.



ОМСКИЙ НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК. СЕРИЯ АВИАЦИОННО РАКЕТНОЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ. ТОМ 1 № 2 ОМSK SCIENTIFIC BULLETIN. SERIES AVIATION ROCKET AND POWER ENGINEERING. VOI. 1 NO. 2 2017 2017

### Таблица 3. Твердость Table 3. Hardness

Условный номер детали	Твердость сердцевины HRC	Твердость цементованной поверхности, HRC	Глубина цементованного слоя, мм
По техническому	35-49	не менее 59	для детали 1 — не более 2 мм на нешлифованной поверхности; не менее 1,2 мм на шлифованной поверхности
заданию			для остальных деталей на шлифованной поверхности 1,2—1,5 мм (допуск до 1,8 мм)
1	37 - 39	59 - 63	1,6-1,7
2	43 - 44	59 - 60	1,4-1,6
3	44 - 43	59 - 60	1,2-1,4
4	41 - 43	60,5-62	1,4-1,5











Рис. 7. Макроструктура деталей (травление в хромпике), ×1,5: I — деталь 1, II — деталь 2, III — деталь 3, IV — деталь 4 Fig. 7. The macrostructure of parts (etching in the bichromate),  $\times 1,5$ : I — detail 1, II — detail 2, III — detail 3, IV — detail 4



Рис. 8. Сектора детали 1 после травления в 50 % HCl: I — неотпущенный, II — после отпуска при 650 °С (×1,5) Fig. 8. Detail's sector 1 after etching in 50 % HCl: I — distempering, II — after tempering at 650 °C (×1,5)









Рис. 9. Сектора детали 2 после травления в 50 % HCl: I — неотпущенный, II, III — после отпуска при 650 °С (×1,5) Fig. 9. Detail's sector 2 after etching in 50 % HCl: I — distempering, II, III — after tempering at 650 °C (×1,5)



Рис. 10. Сектора детали 3 после травления в 50 % HCl: I — неотпущенный, II — после отпуска при 650 °С (×1,5) Fig. 10. Detail's sector 3 after etching in 50 % Hcl: I — distempering, II — after tempering at 650 °C (×1,5)

Таблица 4. Ударная вязкость образцов Table 4. Impact strength of samples

Условный номер детали	Ударная вязкость KCU, Дж/см²	Характер излома
1	4,8	
1	3,9	
2	4,1	
Ζ	3,7	and the set
3	5,5	126
5	4,6	
4	9,5	
	10,0	

Травлению подвергались одновременно по два сектора, вырезанные из каждой детали. При этом один из вырезанных секторов перед травлением подвергался высокому отпуску при температуре 650 °С для полного снятия остаточных напряжений. Сектора травились в течение 30-40 минут, затем осматривались, после чего травление продолжалось. Общее время травления составляло 2 часа 20 минут.

Трещины обнаруживались уже после первого этапа травления, при этом повышение времени выдержки при травлении не приводило к значительному увеличению количества и протяженности трещин.

При этом трещины имеются на секторах как неотпущенных, так и подвергшихся отпуску. На секторах детали 3 трещин не обнаружено. Все трещины расположены вдоль зуба по впадине или на боковой стороне зуба. На секторе «а» детали 2 имеются поперечные трещины на вершине зуба в тех местах, где имеются следы разрушения.

Характер расположения трещин, наличие трещин на секторах, подвергавшихся высокому отпуску, а также отсутствие трещин на секторах детали 3, которая не подвергалась эксплуатации, позволяет считать, что выявленные трещины не являются результатом термической обработки или последующей шлифовки, а возникли в процессе эксплуатации этих деталей. Подтверждением этого служит такой факт, как наличие трещин на детали 1 только на секторе, прошедшем высокий отпуск, который, очевидно, находился ближе других секторов к месту поломки (рис. 8).

Из исследуемых деталей были изготовлены образцы для определения ударной вязкости. Результаты этих испытаний, приведенные в табл. 4, показывают, что образцы 1 — 3 имеют пониженную ударную вязкость, что может быть объяснено повышенной загрязненностью сплава неметаллическими включениями. Деталь 4, полностью соответствующая составу высококачественной стали (ГОСТ 4543-71), отличается высокой ударной вязкостью.

#### Выводы и заключение

1. Химический состав материала шестерен шестеренного насоса по основным химическим элементам соответствует стали 20Х2Н4А.



Рис. 11. Сектора детали 4 после травления в 50 % HCl: I — неотпущенный, II — после отпуска при 650 °С (×1,5) Fig. 11. Detail's sector 4 after etching in 50 % HCl:

I — distempering, II — after tempering at 650 °C (×1,5) Содержание титана и количество неметаллических включений в металле деталей 1-3 значительно завышено и не соответствует требованиям ГОСТа на высококачественную сталь.

2. Качество цементации и последующей термической обработки всех исследованных деталей удовлетворительно и соответствует требованию технических условий.

3. Трещины, обнаруженные при травлении, являются результатом повышенных напряжений при эксплуатации деталей.

4. Более низкий срок службы деталей 1—3 предположительно является результатом низкого качества металла, что приводит к снижению ударной вязкости.

5. Длительность службы детали 4 также является недостаточной. Этот факт свидетельствует, что нагрузки, возникающие при эксплуатации детали, превышают ее предел прочности.

#### Список источников

1. Серов И. М., Зубков А. В., Паршиков С. В., Коробов А. В. Особенности эксплуатации и диагностирования динамического оборудования нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Ч. 1. Насосное оборудование // Молодой ученый. 2015. № 24. С. 199–203.

2. Берлин М. А. Ремонт и эксплуатация насосов нефтеперерабатывающих производств. М.: Химия, 1970. 280 с.

 Зинченко В. М. Инженерия поверхности зубчатых колес методами химико-термической обработки. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. 303 с.

4. Валько А. Л., Руденко С. П., Чичин А. Н. Влияние вакуумной высокотемпературной цементации на величину зерна конструкционных сталей // Актуальные вопросы машиноведения. 2014. Т. 3. С. 343–346.

5. Руденко С. П., Валько А. Л., Чичин А. Н. Факторы, влияющие на качество структуры деталей, обрабатываемых на вакуумной линии «MODULTHERM 7/1» // Литье и металлургия. 2017. № 2 (87). С. 58—64.

6. Семенов М. Ю., Рыжова М. Ю. Оценка сопротивления заеданию высоконагруженных зубчатых колес на основе энергетической модели // Технология машиностроения. 2012. № 5. С. 64-69.

7. Смирнов А. Е., Семенов М. Ю. Применение вакуумной термической и химико-термической обработки для упрочнения тяжелонагруженных деталей машин, приборов и инструмента // Наука и образование. 2014. № 2. DOI: 10.7463/0214.0700036 (дата обращения: 25.03.2015).

8. Демидов П. Н., Семенов М. Ю., Нелюб В. А. Оптимальный выбор материала и способа поверхностного упрочнения высоконагруженных зубчатых колес с целью повышения сопротивления заеданию // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2012. № 4 (36). С. 22–27.

Малышев В. Н. Повышение качества зубчатых зацеплений шестеренных насосов // Проблемы качества механических передач и редукторов. Точность и контроль зубчатых колес и передач: материалы Всесоюз. науч. техн. конф. Л.: ЛДНТП, 1991. С. 17–18.

10. Predki W., Miltenović A. Influence of hardening on the microstructure and the wear capacity of gears made of Fe1.5Cr0.2Mo sintered steel // Science of Sintering. 2010. Vol. 42, Issue 2. 183 - 191. DOI: 10.2298/SOS1002183P.

11. Аистов И. П. Диагностирование рабочего состояния шестеренного насоса во время его эксплуатации // Проблемы механики современных машин: материалы II Междунар. конф. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2003. Т. 2. С. 49 – 52.

12. Иванов А. С., Богданова М. В. Исследование структуры и свойств цементованных слоев низкоуглеродистых цементуемых сталей // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2014. Т. 16, № 4. С. 57-71.

 Семенов М. Ю., Фомина Л. П. Оценка сопротивления заеданию деталей, подвергнутых химико-термической обработке // Полет: общерос. науч.-техн. журн. 2011. № 6. С. 54-57.

14. Руденко С. П., Валько А. Л., Мосунов Е. И. Структура цементованных слоев зубчатых колес трансмиссий энергонасыщенных машин // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 4. С. 38-42.

**НЕГРОВ Дмитрий Анатольевич,** кандидат технических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение».

Адрес для переписки: negrov\_d\_a@mail.ru

**БУРГОНОВА Оксана Юрьевна,** кандидат технических наук, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение».

Адрес для переписки: oksbourg@mail.ru

ПАНТЮХОВА Ксения Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение».

Адрес для переписки: umi10052013@gmail.com ПУТИНЦЕВ Виталий Юрьевич, ассистент кафедры «Машиностроение и материаловедение». Адрес для переписки: putintsev\_vit@mail.ru

#### Для цитирования

Негров Д. А., Бургонова О. Ю., Пантюхова К. Н., Путинцев В. Ю. Исследование влияния примесей на структуру и надежность работы шестеренного насоса // Омский научный вестник. Сер. Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. 2017. Т. 1, № 2. С. 49–56.

Статья поступила в редакцию 07.11.2017 г. © Д. А. Негров, О. Ю. Бургонова, К. Н. Пантюхова, В. Ю. Путинцев

# INFLUENCE OF IMPURITIES ON STRUCTURE AND RELIABILITY OF GEAR-TYPE PUMP OPERATION

## D. A. Negrov, O. Yu. Burgonova, K. N. Pantyukhova, V. Yu. Putintsev

Omsk State Technical University, Russia, Omsk, Mira Ave., 11, 644050

The paper concerns the definition of the various defects in the gears of the pump, which lead to increase of gaps in the pump increasing the internal losses of the working fluid, reducing performance. The text gives a detailed account of spectral analysis of the chemical composition and toughness. It investigates the microstructure, the measured hardness and micro hardness of samples. In conclusion the authors made conclusions on the results obtained, and the chemical composition of the studied samples.

Keywords: gear pump, structure steel, heat treatment, effect of impurities, cementation.

#### References

1. Serov I. M., Zubkov A. V., Parshikov S. V., Korobov A. V. Osobennosti ekspluatatsii i diagnostirovaniya dinamicheskogo oborudovaniya neftepererabatyvayushchikh i neftekhimicheskikh proizvodstv [Features of operation and diagnostics of dynamic equipment refineries and petrochemical plants] // Molodoy uchenyy. Young Scientist. 2015. No. 24. P. 199–203. (In Russ.).

2. Berlin M. A. Remont i ekspluatatsiya nasosov neftepererabatyvayushchikh proizvodstv [Repair and operation of pumps of oil refineries]. Moskow: Khimiya Publ., 1970. 280 p. (In Russ.).

3. Zinchenko V. M. Inzheneriya poverkhnosti zubchatykh koles metodami khimiko-termicheskoy obrabotki [Surface engineering of gear wheels by methods of chemikal-thermal processing]. Moskow: MSTU Publ., 2016. 303 p. (In Russ.).

4.Val'ko A. L., Rudenko S. P., Chichin A. N. Vliyaniye vakuumnoy vysokotemperaturnoy tsementatsii na velichinu zerna konstruktsionnykh staley [The influence of high temperature vacuum carburizing on grain size structural steels] // Aktual'nyye voprosy mashinovedeniya. Topical Issues of Engineering Science. 2014. Vol. 3. P. 343–346. (In Russ.).

5. Rudenko S. P., Val'ko A. L., Chichin A. N. Faktory, vliyayushchiye na kachestvo struktury detaley, obrabatyvayemykh na vakuumnoy linii «MODULTHERM 7/1» [Factors affecting the quality of the structure parts processed by vacuum line «MODULTHERM 7/1»] // Lit'ye i metallurgiya. Foundry Production and Metallurgy. 2017. No. 2 (87). P. 58–64. (In Russ.).

6. Semenov M. Yu., Ryzhova M. Yu. Otsenka soprotivleniya zayedaniyu vysokonagruzhennykh zubchatykh koles na osnove energeticheskoy modeli [Evaluation of resistance to sticking highload gears on the basis of the energy model] // Tekhnologiya mashinostroyeniya. Technology of Mechanical Engineering. 2012. No. 5. P. 64-69. (In Russ.).

7. Smirnov A. E., Semenov M. Yu. Primeneniye vakuumnoy termicheskoy i khimiko-termicheskoy obrabotki dlya uprochneniya tyazhelonagruzhennykh detaley mashin, priborov i instrumenta [The application of vacuum heat and thermo-chemical treatment for hardening of heavily loaded machine parts, instruments and tools] // Nauka i obrazovaniye. Nauka i Obrazovanie. 2014. No. 2. DOI: 10.7463/0214.0700036. (In Russ.).

8. Demidov P. N., Semenov M. Yu., Nelyub V. A. Optimal'nyy vybor materiala i sposoba poverkhnostnogo uprochneniya vysokonagruzhennykh zubchatykh koles s tsel'yu povysheniya soprotivleniya zayedaniyu [The optimal choice of material and method of surface hardening of heavily loaded gear wheels to increase resistance to jamming] // Vestnik BGTU. Bulletin of BSTU. 2012. No. 4 (36). P. 22–27. (In Russ.).

9. Malyshev V. N. Povysheniye kachestva zubchatykh zatsepleniy shesterennykh nasosov [Improving the quality of gearing gear pumps] // Problema kachestva mekhanicheskikh peredach i reduktorov. Tochnost' i kontrol' zubchatykh koles i peredach. The quality problem of mechanical gear and gearboxes. Accuracy and control of cogwheels and transfers. Leningrad: LDNTP Publ. 1991. P. 17-18. (In Russ.).

10. Predki W., Miltenović A. Influence of hardening on the microstructure and the wear capacity of gears made of Fe1.5Cr0.2Mo sintered steel // Science of Sintering. 2010. Vol. 42, Issue 2. 183–191. DOI: 10.2298/SOS1002183P. (In Engl.).

11. Aistov I. P. Diagnostirovaniye rabochego sostoyaniya shesterennogo nasosa vo vremya ego ekspluatatsii [Diagnosis a working condition of a gear pump during its operation] // Problemy mekhaniki sovremennykh mashin. Problems of mechanics of modern cars. Ulan-Ude: VSGTU Publ., 2003. P. 49-52. (In Russ.).

12. Ivanov A. S., Bogdanova M. V. Issledovaniye struktury i svoystv tsementovannykh sloyev nizkouglerodistykh tsementuyemykh staley [The study of the structure and properties of cemented layers of carburized low carbon steels] // Vestnik PNIPU. Mashinostroyeniye, materialovedeniye. PNIPU Bulletin. Mechanical engineering, materialsscience. 2014. Vol. 16. No. 4. P. 57 – 71. (In Russ.).

13. Semenov M. Yu., Fomina L. P. Otsenka soprotivleniya zayedaniyu detaley, podvergnutykh khimiko-termicheskoy obrabotke [Evaluation of resistance to seizing of parts subjected to chemical-thermal treatment] // Polet: obshcheros. nauchn.-tekhn. zhurn. Flight: All-Russian Scientific-Technical Journal. 2011. P. 54-57. (In Russ.).

14. Rudenko S. P., Val'ko A. L., Mosunov E. I. Struktura tsementovannykh sloyev zubchatykh koles transmissiy energonasyshchennykh mashin [The structure of the cemented layers of the gears in the power transmissions of machines] // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov. Metal Science and Heat Treatment. 2012. No. 4. P. 38–42. (In Russ.).

NEGROV Dmitriy Anatolievich, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Mechanical Engineering and Material Science Department. Address for correspondence: negrov\_d\_a@mail.ru BURGONOVA Oksana Yurievna, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Mechanical Engineering and Material Science Department. Address for correspondence: oksbourg@mail.ru PANTYUKHOVA Kseniya Nikolayevna, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Mechanical Engineering and Material Science Department. Address for correspondence: umi10052013@gmail.com PUTINTSEV Vitaliy Yurievich, Assistant of Mechanical Engineering and Material Science Department. Address for correspondence: putintsev\_vit@mail.ru

#### For citations

Negrov D. A., Burgonova O. Yu., Pantyukhova K. N., Putintsev V. Yu. Influence of impurities on structure and reliability of gear-type pump operation // Omsk Scientific Bulletin. Series Aviation-Rocket and Power Engineering. 2017. Vol. 1,  $\mathbb{N}$  2. P. 49–56.

Received 07 November 2017.

© D. A. Negrov, O. Yu. Burgonova, K. N. Pantyukhova, V. Yu. Putintsev

# ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА. МОДИФИЦИРОВАННОГО НИТРИДОМ БОРА

# Д. А. Негров<sup>1</sup>, Е. Н. Еремин<sup>1</sup>, П. М. Корусенко<sup>2</sup>, С. Н. Несов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Россия, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11 <sup>2</sup>Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 644024, г. Омск, пр. Маркса, 15

Работа посвящена выявлению закономерностей влияния ультразвукового энергетического воздействия на структурные особенности синтезируемого полимерного композиционного материала на основе модифицированного политетрафторэтилена, модифицированного нитридом бора, и его эксплуатационные свойства.

Установлено, что совместное влияние ультразвукового воздействия и частиц наполнителя приводит к увеличению степени кристалличности и размера блоков в структуре кристаллической фазы. Исследования элементного состава и химического состояния атомов указывают на улучшение структуры фторопласта, формируемого с участием нитрида бора, который подавляет образование —С—Н, связей и дефектных состояний углерода (С-С), что обусловливает повышение подвижности молекулярных цепей полимерной матрицы в тонком поверхностном слое и более благоприятное перераспределение напряжений на фрикционном контакте и приводит к снижению скорости изнашивания на 17 %, а коэффициента трения на — 13,7 %.

## Ключевые слова: полимерный композиционный материал, политетрафторэтилен, модифицирование, нитрид бора, ультразвуковые колебания, структура.

#### Введение

Эксплуатационная надежность оборудования и техники, а также ресурс ее работы, во многом определяются физическим износом узлов трения. Обеспечение долговечности металлополимерных узлов трения, широко применяющихся в машинах и технологическом оборудовании нефтехимического производства, неразрывно связано с применением новых материалов, обладающих соответствующим комплексом физико-механических свойств [1-3]. Изготовление из таких материалов герметизирующих устройств, опор, подшипников может существенно повысить ресурс работы машины в целом [4, 5].

В этом отношении предпочтительным комплексом параметров обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ), что предопределяет его широкое использование в качестве конструкционных материалов. Предъявление все более жестких требований к надежности конструкционных узлов стимулирует разработку на основе ПТФЭ материалов нового поколения [6, 7].

Наиболее перспективным способом значительного улучшения эксплуатационных параметров ПТФЭ является переход на композиты на его основе. Обычно необходимо достичь эффекта улучшения лишь определенного узкого круга свойств (при сохранении остальных относительно неизменными). Современные методики усиления механических свойств полимерных материалов предсказывают решение этой задачи в рамках модели полимерных нанокомпозитов. Большие перспективы имеет применение в качестве модифицирующей добавки гексагонального нитрида бора.

В то же время получение качественных изделий из ПКМ, модифицированных нитридом бора, затруднено даже при максимально возможных режимах при прессовании. Изменить ситуацию возможно энергетическим воздействием на композиционную смесь путем ее ультразвуковой активации. Поскольку влияние ультразвуковых колебаний (УЗК) на структуру и свойства политетрафторэтилена, модифицированного гексагональным нитридом бора, еще не полностью изучено, исследования в этой области весьма перспективны [8-11].

#### Постановка задачи

Целью работы является выявление закономерностей влияния ультразвукового энергетического воздействия на структурные особенности синтезируемого полимерного композиционного материала на основе модифицированного политетрафторэтилена, модифицированного нитридом бора, и его эксплуатационные свойства.

### Теория

Объектом исследований является политетрафторэтилен (ПТФЭ) и дисперснонаполненный политетрафторэтилен, модифицированный порошком гексагонального нитрида бора в количестве 5 мас. %.

Образцы для исследований получали по технологии прессования шихты, состоящей из порошкообразного политетрафторэтилена с наполнителем дисперсностью 50-100 мкм, смешанной в мельнице при частоте вращения ножей 7800 мин<sup>-1</sup>. Для изготовления образцов использовалась специальная экспериментальная установка на базе гидравли- 57 ческого пресса [12]. Установка позволяет изготавливать образцы с двумя различными параметрами прессования — как с активацией композиционной смеси внешним ультразвуковым воздействием, так и без нее. После прессования образцы подвергались термообработке (спеканию) при температуре 360 °С.

Исследование надмолекулярной структуры ПКМ проводилось методом рентгенофазового анализа, на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в Cu-kα излучении (длина волны 0,15406 нм) с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye.

Использованы следующие режимы измерения:

1) для фазового анализа:

шаг сканирования — 0,05°, время накопления сигнала — 2 сек/точке, div.slit=0,5, напряжение и ток накала 40 kV и 40 mA соответственно; область сканирования 20: 5–100° (для образцов «Нитрид бора»); 5–80° (для ПТФЭ);

2) для расчета параметров решетки и расчета размеров кристаллической решетки:

шаг сканирования —  $0,02^\circ$ , время накопления сигнала — 2 сек/точке, div.slit=0,3, напряжение и ток накала 40 kV и 40 mA, соответственно; область сканирования 20:  $5-80^\circ$ ; в образец добавлялся порошок кремния Si (SRM 640d) в качестве внутреннего стандарта.

Расшифровка полученных дифрактограмм проведена с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2, 2006 года в программе EVA (Bruker).

Для исследования элементного состава и химического состояния атомов в изучаемых образцах фторопласта, модифицированного нитридом бора, был применен высокочувствительный метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), реализованный на аналитическом комплексе LAS-3000 (Riber). Для возбуждения рентгеновского излучения использовался источник с Al-анодом с энергией линии Al равной 1487 эВ. РФЭС спектры были получены в условиях сверхвысокого вакуума (~10<sup>-9</sup> Topp) на анализаторе типа двухкаскадного цилиндрического зеркала МАС-2. Диаметр рентгеновского пучка составлял ~ 5мм, мощность источника 240 Вт. Разрешение по энергии при записи спектров основных линий составляло 0,7 эВ, обзорных спектров — 1,7 эВ и было постоянно во всем диапазоне измеряемых энергий.

Методика исследований триботехнических свойств, разрабатываемого ПКМ, предусматривала всестороннее исследование его износостойкости (скорости износа) и антифрикционных свойств (коэффициент трения). Исследование износостойкости и антифрикционных свойств материалов и сравнительная их оценка проводились на специально разработанном стенде МДС — 2 [13], скорость скольжения составляла V=0,75 м/с, при давлении P=2 МПа без смазки.

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследования композиционных материалов осуществляли изучением надмолекулярной структуры и фазового состава полученных материалов методом рентгенофазового анализа (РФА). Анализируя рентгеновские дифрактограммы, можно получить информацию о супрамолекулярном строении композита.

Расшифровка фазового состава образца ПТФЭ показала, что это однородный объект, в котором

присутствуют фазы ПТФЭ (рис. 1). Для дифрактограмм ПТФЭ характерен интенсивный пик при d/n = 4,90 А (18,01° 20) и ряд пиков слабой интенсивности, а также два аморфных гало в области  $30-50^{\circ}$  (20). Наличие гало на дифрактограмме ПТФЭ связано с особыми формами разупорядочения макромолекул, отличными по топологии от аморфных и кристаллических фаз в других полимерах. Необходимо также отметить незначительное соотношение интенсивностей основного пика и гало, что свидетельствует в пользу большего топологического разупорядочения в исследуемом образце.

Все формы ПТФЭ в композиции с нитридом бора, судя по данным рентгенофазового анализа, рентгеноаморфны. Дифрактограммы исследованных образцов, независимо от режима прессования, отражают аморфно-кристаллическую структуру смеси нитрида бора и ПТФЭ с высокой степенью кристалличности (30 – 42 %). При этом дифракционные отражения кристаллической части полимеров находятся при постоянных углах 20, что свидетельствует о неизменности фазового состава при ультразвуковой обработке.

Дифрактограммы образцов, представляющих механическую смесь ПТФЭ и нитрида бора, состоят из рефлексов, характерных для этих соединений: интенсивный рефлекс кристаллической фазы в области 18°и 27°; набор узких пиков при больших значениях углов; «мощное» аморфного гало с 32~44°. Типичные дифрактограммы модифицированного ПТФЭ, полученных по исследуемым технологиям, приведены на рис. 2 и 3. Соотношение интенсивностей рефлексов соответствует концентрации компонента.







с ультразвуковым состав образца c ультразвуковым воздействием Fig. 3. Phase structure of a sample with ultrasonic influence

Компьютерный анализ (Crystallographica Search-Match Version 3.1.0.0) распознает эти рефлексы как принадлежащие фазе NB. Интенсивность рефлексов NB при всех углах существенно ниже пика ПТФЭ ( $2\theta = 18,00^{\circ}$ ) у всех образцов. Эти пики отображают наличие иных структурных фаз, и они характерны для всех исследуемых образцов. Для выяснения строения этих структур необходимы специальные исследования.

Основные рефлексы фторполимера отображают наличие фаз с разной компоновкой макромолекулярных фторуглеродных цепей. Соотношение квадратов межплоскостных расстояний первого, второго и третьего кристаллических рефлексов указывает на гексагональную структуру кристаллической фазы. Рентгенограммы исследуемых образцов отличаются от дифрактограммы исходного материала фторопласта отсутствием рефлексов, характеризующих разупорядочение CF<sub>2</sub>-группировок по гексагональной оси кристаллической фазы, проявляемой во вращательной разориентации, и сдвигом цепочных молекул относительно друг друга.

В ПТФЭ имеются низкомолекулярные и высокомолекулярные фракции, первые образуют мезоструктуры, формирующие гало (32-44°) в наблюдаемых дифрактограммах. Скорее всего, пленки из низкомолекулярных фракций образуют покрытия на поверхности частиц.

Для образцов исследуемых композитов была проведена дополнительная обработка полученных рентгенограмм с целью извлечения информации о характеристиках их надмолекулярной структуры: постоянные кристаллической гексагональной ячейки  $a_{\kappa p}$  и  $C_{\kappa p}$ , размер кристаллитов в направлении [100], степень кристалличности. Рассчитанные значения микроструктурных характеристик и относительной степени кристалличности для исследуемых композитов приведены в табл. 1.

Данные рентгеноструктурного анализа, полученные для политетрафторэтиленовых образцов, подвергнутых ультразвуковой обработке, показали, что степень кристалличности в результате обработ-

Таблица 1. Характеристики надмолекулярной структуры исследуемых композитов Table 1. Characteristics of supramolecular structure

of the studied composites

Маркировка образца	CK, %	<i>а<sub>кр</sub>,</i> нм	Скр, нм	<i>D</i> , нм
без ультразвука	31	0,5673	1,591	43,1
с ультразвуком	42	0,5670	1,570	43,2

ки для образцов с 5 % NB изменяется с 31 % до 42 %. Этот результат прямо указывает на реорганизацию надмолекулярной структуры в направлении действия внешней силы в ходе развития ползучести.

Изменение свойств кристаллических полимеров при введении наполнителей определяется в основном изменениями аморфной фазы. В наполненном кристаллизующемся полимере наполнитель может способствовать переходу кристаллической фазы в более равновесное состояние, а аморфной в менее равновесное состояние. Поскольку наполнитель имеет тенденцию к скапливанию именно в менее упорядоченных областях, то действие наполнителя на свойства кристаллизующегося полимера, связанное с его влиянием на аморфную часть, может быть достигнуто при гораздо меньшем содержании наполнителя, чем при его введении в аморфный полимер. Это же может быть одной из причин повышения прочностных характеристик наполненных кристаллических полимеров при малых концентрациях наполнителя. Такое поведение композита свидетельствует об усилении взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей в результате ультразвуковой обработки.

Анализ химического состояния атомов углерода, проведенный по данным РФЭ основной линии С 1s (рис. 4) для образца исходного фторопласта показал наличие двух высокоинтенсивных максимумов, локализованных на энергии связи ~293 и ~285 эВ, которые соответствуют углероду на поверхности исследуемого материала в связях с фтором и с водородом [14].

Пик на энергии связи ~293 эВ является симметричным, а полуширина линии (FWHM) составляет 2,0 эВ, что указывает на присутствие углерода с фтором преимущественно в (-CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>. Наличие высокоинтенсивного пика на ~285 эВ указывает на присутствие в исходном фторопласте большого количества связей углерода с водородом (-С-H<sub>x</sub>) и, возможно, некоторой доли дефектных состояний углерода (-С-С-), которые накладываются на углерод-водородные состояния. Следует отметить, что С-С связи возникают из-за дефторирования поверхности и разрыва цепочек фторопласта [15], что, вероятно, связано с особенностями синтеза данного фторопласта. Как показано в табл. 2, значение отношения фтора к углероду (F/C), определенное из данных количественного РФЭС анализа, составляет 1,75, что согласуется со значениями в работах [16]. Также для образца исходного фторопласта сигнал О 1s был



5

Таблица 2. Количественный РФЭС анализ образцов Table 2. Quantitative RFES the analysis of models

	Ког	Концентрация, at.%					
Образец	F	С	0	Ν	[F]/[C]		
Фторопласт исходный	63,6	36,4		_	1,75		
Фторопласт + NB	63,4	32,6	2,6	1,4	1,94		

практически на уровне шума, что свидетельствует о незначительном количестве кислорода поверхности фторопласта.

Анализ химического состояния атомов углерода (рис. 5) для образца фторопласта, содержащего нитрид бора показал наличие асимметрии и увеличение полуширины линии на энергии связи ~293 эВ до 3,2 эВ (фторопласт, содержащий нитрид бора) в сравнении с образцом исходного фторопласта, для которого FWHM составляет 2,0 эВ. Детальный анализ пика на ~293 эВ показал, что уширение и асимметрия линии связаны с наличием состояний, отвечающих (-C-CF) и (-C-F) связям, формируемым в результате взаимодействия CF<sub>2</sub> радикала с окружающей средой в процессе нагрева при непосредственном участии нитрида бора.

Кроме этого, в С 1s спектре фторопласта, содержащего нитрид бора, наблюдается существенное снижение интенсивности максимума на ~285 эВ и его некоторое уширение со стороны высоких энергий связи, а также рост значения отношения фтора к углероду (F/C) до 1,94 в сравнении с исходным фторопластом (1,75) (табл. 2). Данные изменения указывают на улучшение структуры фторопласта, формируемого с участием нитрида бора, который, вероятно, подавляет образование – С – Н<sub>х</sub> связей и дефектных состояний углерода (С-С), снижающих эксплуатационные характеристики данного материала.

Анализ РФЭ линии F 1s (рис. 6) для образца исходного фторопласта показал наличие одного максимума, локализованного на энергии связи ~691 эВ, отвечающего атомам фтора в (-C-F<sub>2</sub>-) связях. Данная линия является симметричной, а ее полуширина составляет ~2,5 эВ.

В то время как детальный анализ линии F 1s для образца фторопласта, содержащего нитрид бора, демонстрирует увеличение FWHM линии до 3,6 эВ в сравнении с образцом исходного фторопласта. Данные изменения указывают на наличие фтора в (-C-CF) и (-C-F) связях, формируемых в процесс получения данного образца, что коррелирует с результатами анализа РФЭ линии C 1s углерода.

Результаты триботехнических испытаний показали, что активирование композиционной смеси модифицированного политетрафторэтилена с рациональной концентрацией наполнителя в 5 % энергией ультразвуковых колебаний приводит к снижению скорости изнашивания 0,104·10<sup>-3</sup> г/ч, что на 17 % меньше, чем у композита, полученного при прессовании без наложения ультразвуковых колебаний. В то же время активирование такой композиционной смеси приводит и к снижению коэффициента трения с 0,174 до 0,153 по сравнению с ПТФЭ синтезированным без активации смеси ультразвуковыми колебаниями, что составляет 13,7 %.

Причиной снижения скорости изнашивания и коэффициента трения композитов с нитридом бора, возможно, является повышение подвижности молекулярных цепей полимерной матрицы в тонком поверхностном слое и более благоприятное перераспределение напряжений на фрикционном контакте, а также смазывание пары трения за счет нитрида бора, находящегося в матрице композита. Из-за повышенной сорбционной способности нитрида бора к углеводородам его частицы способны удерживать оболочку из адсорбированных молекул компонентов смазки и доставлять их в зону трения, когда наступает истощение их в зоне трибоконтакта при повышении температуры. Таким образом, происходит предотвращение адгезионного изнашивания трущихся поверхностей.

### Выводы и заключение

Установлено, что совместное влияние ультразвукового воздействия и частиц наполнителя приводит к значимым изменениям надмолекулярной структуры композиционного материала на основе политетрафторэтилена, выражающемся в увеличении степени кристалличности и размера блоков в структуре кристаллической фазы.

Исследования элементного состава и химического состояния атомов указывают на улучшение структуры фторопласта, формируемого с участием нитрида бора, который подавляет образование  $-C-H_x$  связей и дефектных состояний углерода (C-C), снижающих эксплуатационные характеристики данного материала.



Рис. 5. Нормированные спектры углерода C 1s фторопласта различного состава Fig. 5. Rated ranges of carbon C 1s of different structure ftoroplast



Рис. 6. Нормированные спектры фтора F 1s фторопласта различного состава Fig. 6. Rated ranges of F 1s fluorine of the ftoroplast of different structure

Активирование композиционного материала ультразвуковым воздействием приводит к снижению скорости изнашивания на 17 %, а коэффициента трения — на 13,7 %.

Результаты работы могут быть использованы для изготовления смазываемых и несмазываемых металлополимерных пар трения компрессоров и насосов на таких предприятиях, как НПО «Сибкриотехника» и ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ».

#### Список источников

1. Кобзев Д. Е., Баронин Г. С., Дмитриев В. М. [и др.]. Интенсификация твердофазной плунжерной экструзии наномодифицированного полиэтилена высокой плотности ультразвуковым воздействием // Материаловедение. 2012. № 4. С. 37-40.

2. Shanfu Lu, Ruijie Xiu, Xin Xu [et al.]. Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly(ethersulphone) – poly(vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells // Journal of Membrane Science. 2014. Vol. 464. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.053.

3. Zahira Ghalmi, Masoud Farzaneh. Durability of nanostructured coatings based on PTFE nanoparticles deposited on porous aluminum alloy // Applied Surface Science. 2014. Vol. 314. P. 564-569. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.194.

4. Aderikha V. N., Krasnov A. P., Shapovalov V. A., Golub A. S. Peculiarities of tribological behavior of low-filled composites based on polytetrafluoroethylene (PTFE) and molybdenum disulfide // Wear. 2014. Vol. 320. P. 135–142. DOI: 10.1016/j.wear.2014.09.004.

5. Marcello Conte, Bihotz Pinedo, Amaya Igartua. Role of crystallinity on wear behavior of PTFE composites // Wear. 2013. Vol. 307, Issues 1-2. P. 81-86. DOI: 10.1016/j.wear.2013.08.019.

6. Dangsheng Xiong, Yongkun Qin, Jianliang Li [et al.]. Tribological properties of PTFE / laser surface textured stainless steel under starved oil lubrication // Tribology International. 2015. Vol. 82, Part B. P. 305–310. DOI: 10.1016/j.triboint.2014.07.017.

7. Dongya Zhang, Guangneng Dong, Yinjuan Chen, Qunfeng Zeng. Electrophoretic deposition of PTFE particles on porous anodic aluminum oxide film and its tribological properties // Applied Surface Science. 2014. Vol. 290. P. 466-474. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.114.

8. Negrov D. A., Eremin E. N. Manufacture of Slip Bearings from PTFE-Based Composite // Russian Engineering Research. 2012. Vol. 32, Issue 1. P. 42–44. DOI: 10.3103/S1068798X12010212.

9. Eremin E. N., Negrov D. A. Development of a Technology for the Fabrication of Articles Made of Complex-Modifiend Polytetrafluoroethylene for Dry Friction Assemblies // Chemical and Petroleum Engineering. 2014. Vol. 49, Issues 9 - 10. P. 701 - 704. DOI: 10.1007/s10556-014-9822-0.

10. Negrov D. A., Eremin E. N. Effect of ultrasonic vibrations on changing the mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene modified with boron nitride // Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines (Dynamics), Nov. 11-13, 2014. Omsk, Russia, 2014. P. 1-4. DOI: 10.1109/ Dynamics.2014.7005686.

11. Okhlopkova T. A., Borisova R. V., Nikiforov L. A. [et al.]. Technology of liquid-phase compounding of ultra-high-molecular-weight polyethylene with nanoparticles of inorganic compounds under the action of ultrasonic vibrations // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. Vol. 89, Issue 9. P. 1469–1476. DOI: 10.1134/S1070427216090135.

12. Негров Д. А., Еремин Е. Н. Исследование влияния ультразвуковых колебаний на структуру и механические свойства полимерного композиционного материала // Омский научный вестник. 2011. № 2 (100). С. 17–19.

13. Машков Ю. К., Овчар З. Н., Суриков В. И. [и др.]. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. М.: Машиностроение, 2005. 168 с.

14. Wilson D. J., Williams R. L., Pond R. C. Plasma modification of PTFE surfaces. Part I: Surfaces immediately following plasma treatment // Surface and Interface Analysis. 2001. Vol. 31, Issue 5. P. 385–396. DOI: 10.1002/sia.1065.

15. Kųnig U., Nitschke M., Pilz M. [et al.]. Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces // Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces. 2002, Vol. 25, Issue 4. P. 313-324. DOI: 10.1016/S0927-7765(01)00333-2.

16. Loh I.-H., Cohen R. E., Baddour R. F. Plasma surface modification of polymer powders with application to thermal energy storage // Journal of Applied Polymer Science. 1986. Vol. 31, Issue 3. P. 901-910. DOI: 10.1002/app.1986.070310313.

НЕГРОВ Дмитрий Анатольевич, кандидат технических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета (ОмГТУ). ЕРЕМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», декан машиностроительного института (ОмГТУ).

КОРУСЕНКО Петр Михайлович, младший научный сотрудник лаборатории «Физика наноматериалов и гетероструктур» Омского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (ОНЦ СО РАН).

**НЕСОВ Сергей Николаевич,** младший научный сотрудник лаборатории «Физика наноматериалов и гетероструктур» ОНЦ СО РАН.

Адрес для переписки: negrov\_d\_a@mail.ru

#### Для цитирования

Негров Д. А., Еремин Е. Н., Корусенко П. М., Несов С. Н. Влияние ультразвуковой активации на структурообразование политетрафторэтилена, модифицированного нитридом бора // Омский научный вестник. Сер. Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. 2017. Т. 1, № 2. С. 57–63.

Статья поступила в редакцию 11.11.2017 г. © Д. А. Негров, Е. Н. Еремин, П. М. Корусенко, С. Н. Несов UDC 66.084.8

# EFFECT OF ULTRASONIC ACTIVATION ON THE STRUCTURE FORMATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE MODIFIED WITH BORON NITRIDE

# D. A. Negrov<sup>1</sup>, E. N. Eremin<sup>1</sup>, P. M. Korusenko<sup>2</sup>, S. N. Nesov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Omsk State Technical University, Russia, Omsk, Mira Ave., 11, 644050 <sup>2</sup>Omsk Scientific Center of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia, Omsk, Karl Marx Ave., 15, 644040

Work is devoted to detection of patterns of influence of ultrasonic power impact on structural features of synthesizable polymeric composition material on the basis of the modified polytetrafluoroethylene modified by boron nitride and its operational properties.

It is established that joint influence of ultrasonic influence and particles of filler leads to increase in degree of crystallinity and the size of blocks in structure of a crystal phase. Researches of element structure and chemical condition of atoms indicate improvement of structure of the ftoroplast created with participation of nitride boron, which, suppresses education -C-Hx of communications and defective conditions of carbon (C-C) that causes increase in mobility of molecular chains of a polymeric matrix in a thin surface layer and leads to reduction in the rate of wear by 17 %, and a friction coefficient by 13,7 %.

### Keywords: boron nitride, ultrasonic vibrations, politetraftoretilen, polymeric composition material, structure.

#### References

1. Kobzev D. E., Baronin G. S., Dmitriyev V. M. [e al.]. Intensifikatsiya tverdofaznoy plunzhernoy ekstruzii nanomodifitsirovannogo polietilena vysokoy plotnosti ul'trazvukovym vozdeystviem [An intensification of solid-phase plunger extrusion of the nanomodified high-density polyethylene ultrasonic influence] // Materialovedenie. Materialovedenie. 2012. No. 4. P. 37 - 40. (In Russ.).

2. Shanfu Lu, Ruijie Xiu, Xin Xu [et al.]. Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly(ethersulphone) – poly(vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells // Journal of Membrane Science. 2014. Vol. 464. P. 1-7. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.053. (In Engl.).

3. Zahira Ghalmi, Masoud Farzaneh. Durability of nanostructured coatings based on PTFE nanoparticles deposited on porous aluminum alloy // Applied Surface Science. 2014. Vol. 314. P. 564–569. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.194. (In Engl.).

4. Aderikha V. N., Krasnov A. P., Shapovalov V. A., Golub A. S. Peculiarities of tribological behavior of low-filled composites based on polytetrafluoroethylene (PTFE) and molybdenum disulfide // Wear. 2014. Vol. 320. P. 135-142. DOI: 10.1016/j. wear.2014.09.004. (In Engl.).

5. Marcello Conte, Bihotz Pinedo, Amaya Igartua. Role of crystallinity on wear behavior of PTFE composites // Wear. 2013. Vol. 307, Issues 1-2. P. 81-86. DOI: 10.1016/j.wear.2013.08.019. (In Engl.).

6. Dangsheng Xiong, Yongkun Qin, Jianliang Li [et al.]. Tribological properties of PTFE / laser surface textured stainless steel under starved oil lubrication // Tribology International. 2015. Vol. 82, Part B. P. 305–310. DOI: 10.1016/j.triboint.2014.07.017. (In Engl.).

7. Dongya Zhang, Guangneng Dong, Yinjuan Chen, Qunfeng Zeng. Electrophoretic deposition of PTFE particles on porous anodic aluminum oxide film and its tribological properties // Applied Surface Science. 2014. Vol. 290. P. 466-474. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.114. (In Engl.).

8. Negrov D. A., Eremin E. N. Manufacture of Slip Bearings from PTFE-Based Composite // Russian Engineering Research. 2012. Vol. 32, Issue 1. P. 42–44. DOI: 10.3103/S1068798X12010212. (In Engl.).

9. Eremin E. N., Negrov D. A. Development of a Technology for the Fabrication of Articles Made of Complex-Modifiend Polytetrafluoroethylene for Dry Friction Assemblies // Chemical and Petroleum Engineering. 2014. Vol. 49, Issues 9-10. P. 701-704. DOI: 10.1007/s10556-014-9822-0. (In Engl.).

10. Negrov D. A., Eremin E. N. Effect of ultrasonic vibrations on changing the mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene modified with boron nitride// Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines (Dynamics), Nov. 11-13, 2014. Omsk, Russia, 2014. P. 1-4. DOI: 10.1109/ Dynamics.2014.7005686. (In Engl.).

11. Okhlopkova T. A., Borisova R. V., Nikiforov L. A. [et al.]. Technology of liquid-phase compounding of ultra-high-molecular-weight polyethylene with nanoparticles of inorganic compounds under the action of ultrasonic vibrations // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. Vol. 89, Issue 9. P. 1469–1476. DOI: 10.1134/S1070427216090135. (In Engl.).

12. Negrov D. A., Eremin E. N. Issledovaniye vliyaniya ul'trazvukovykh kolebaniy na strukturu i mekhanicheskiye svoystva polimernogo kompozitsionnogo materiala [Investigation of the influence of ultrasonic vibrations on the structure and mechanical properties of polymer composite material] // Omskiy nauchnyy vestnik. Omsk Scientific Bulletin. 2011. No. 2 (100). P. 17-19. (In Russ.).

13. Mashkov Yu. K., Ovchar Z. N., Surikov V. I. [e al.]. Kompozitsionnyye materialy na osnove politetraftoretilena. Strukturnaya modifikatsiya [Composite materials based on the ethylene polytrefector. Structural modification]. Moskow: Mashinostroyeniye Publ., 2005. 168 p. (In Russ.).

14. Wilson D. J.; Williams R. L.; Pond R. C. Plasma modification of PTFE surfaces. Part I: Surfaces immediately following plasma treatment // Surface and Interface Analysis. 2001. Vol. 31, Issue 5. P. 385–396. DOI: 10.1002/sia.1065. (In Engl.).

15. Kunig U., Nitschke M., Pilz M. [at al.]. Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces // Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces. 2002, Vol. 25, Issue 4. P. 313-324. DOI: 10.1016/S0927-7765(01)00333-2. (In Engl.).

16. Loh I.-H., Cohen R. E., Baddour R. F. Plasma surface modification of polymer powders with application to thermal energy storage // Journal of Applied Polymer Science. 1986. Vol. 31, Issue 3. P. 901-910. DOI: 10.1002/app.1986.070310313. (In Engl.).

**KORUSENKO Petr Mikhaylovich,** Junior Researcher, Physics of Nanomaterials and Heterostructures Laboratory, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS), Omsk.

**NESOV Sergey Nikolaevich**, Junior Researcher, Physics of Nanomaterials and Heterostructures Laboratory, SB RAS, Omsk.

Address for correspondence: negrov\_d\_a@mail.ru

## For citations

Negrov D. A., Eremin E. N., Korusenko P. M., Nesov S. N. Effect of ultrasonic activation on the structure formation of polytetrafluoroethylene modified with boron nitride // Omsk Scientific Bulletin. Series Aviation-Rocket and Power Engineering. 2017. Vol. 1, no. 2. P. 57-63.

#### Received 11 November 2017.

© D. A. Negrov, E. N. Eremin, P. M. Korusenko, S. N. Nesov

**NEGROV Dmitriy Anatolievich,** Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of Mechanical Engineering and Material Science Department, Omsk State Technical University (OmSTU), Omsk. Address for correspondence: negrov d a@mail.ru

**EREMIN Evgeniy Nikolaevich**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Mechanical Engineering and Material Science Department, Head of Mechanical Engineering Institute (OmSTU), Omsk.