ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕХАНИКА. ДИАГНОСТИКА ИСПЫТАНИЯ

УДК 621.89.017

ИССЛЕДОВАНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ И РЕСУРСНЫХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

© 2023 г. М. В. Прожега[1, *], А. А. Мисоченко[1], Е. О. Константинов[1], Е. О. Рещиков[2]

[1]Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия
[2]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
**e-mail: maksim.prozhega@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.07.2023 г.
После доработки 08.12.2023 г.
Принята к публикации 15.12.2023 г.

В статье приведены результаты испытания покрытий на износ по схеме “шар–диск” (ASTM G99) и при линейном возвратно-поступательном движении по схеме “шар–плоскость” (ASTM G133) покрытий на основе дисульфида молибдена в широком диапазоне условий эксплуатации. Монокомпонентные и легированные графитом, керамикой и политетрафторэтиленом суспензионные покрытия на основе дисульфида молибдена исследовались в вакууме при повышенных температурах и при нормальных атмосферных условиях. Коэффициент трения и ресурс покрытий определялись в зависимости от технологии нанесения и условий эксплуатации. Были исследованы структура и химический состав покрытий, механизмы износа и разрушения покрытий.

Ключевые слова: дисульфид молибдена, вакуум, покрытие, трение, износ

DOI: 10.31857/S0235711924020127, **EDN:** QVGKHZ

Твердые смазочные материалы (далее — ТСМ) используют для снижения трения и износа в условиях эксплуатации, когда применение пластичных и жидких смазочных материалов неэффективно. Одним из широко применяемых ТСМ является дисульфид молибдена MoS_2. Особую актуальность покрытия на основе дисульфида молибдена приобретают в условиях работы космических аппаратов [1–3], в металлообработке (вытяжка, штамповка, резание) [4, 5], термоядерных реакторах [6, 7] и других экстремальных условиях эксплуатации. Известно, что трибологические свойства покрытий из MoS_2 зависят от условий окружающей среды, в первую очередь от температуры, влажности, наличия кислорода и структуры самого покрытия [1, 3, 7, 8]. В вакууме или в среде инертного газа (в отсутствие кислорода и влажности) покрытия на основе MoS_2 показывают низкие значения коэффициента трения (менее 0.05) и высокую долговечность (несколько миллионов циклов) даже при высоких температурах до 400–500 °C [2, 4, 8, 9]. Во влажной среде трение возрастает в результате взаимодействия молекул воды и MoS_2. Увеличение трения при адсорбции молекул воды является термически обратимым, т. е. коэффициент трения (КТ) снижается при повышении температуры [2, 9, 10]. Во влажном воздухе КТ покрытий из MoS_2

составляет 0.15–0.2, а долговечность не превышает нескольких тысяч циклов [7]. При повышении температуры до 100–400 °С в присутствии кислорода возникает поверхностное окисление пленок MoS_2 с образованием оксидов молибдена MoO_3 и MoO_2, что значительно снижает трибологические свойства. В работе [10] отмечается, что небольшое количество кислорода или водяного пара в атмосфере улучшает трибологические свойства покрытий из MoS_2. Таким образом, состав покрытий и условия эксплуатации имеют существенное значение и влияют на трибологические свойства.

Целью настоящей статьи является исследование трибологических свойств покрытий на основе MoS_2, нанесенных суспензионным методом при комнатной и повышенной температурах, а также в вакууме.

Методика испытаний и оборудование. Описание образцов покрытий. Были проведены исследования на шести образцах твердосмазочных покрытий суспензионного нанесения. Характеристики образцов представлены в табл. 1. Суспензии с антифрикционным наполнителем на основе MoS_2 наносили на образцы в виде дисков диаметром 82 мм, толщиной 2 мм из стали 12Х17. Перед нанесением диски подвергали пескоструйной обработке электрокорундом с зернистостью 100 мкм. Затем образцы промывали в специальном очистителе, протирали ветошью и высушивали на воздухе в течение не менее 15 мин. Отверждение покрытий происходило на воздухе при температуре, рекомендуемой производителем, согласно табл. 1. Все покрытия имеют разный тип пленкообразователя.

Методика испытаний на трение по схеме “шар–диск” (ASTM G99) на воздухе. Трибологические испытания в воздушной среде проводили на аттестованной машине трения ТРИБОТЕСТ “Шар–Диск-01” (рис. 1), разработанной в ИМАШ РАН [11] в соответствии со стандартом ASTM G99.

В качестве контробразца использовали шар диаметром 6.35 мм из стали ШХ15. Режимы испытаний на трение приведены в табл. 2.

В 1-й серии опытов при заданном времени испытания – 30 мин исследовали кинетику КТ. Во 2-й серии опытов при большей нагрузке и скорости оценивали ресурс покрытия по предельному пути трения L, который выдерживает покрытие до дости-

Таблица 1. Характеристики исследуемых покрытий

Номер образца	Основа	Тип пленкообразователя	Температура полимеризации, °С	Температура эксплуатации, °С	Антикоррозионные свойства по ISO 9227, ч
1	MoS_2	Органический	+20	–70...+150	Не предназначено для защиты
2	MoS_2	Неорганический силикатный	+200	–	То же
3	MoS_2 + ПТФЭ	Эпоксидное	+200	–75...+255	>672
4	MoS_2	Органический термопластичный полимер	+20	–210...+320	>160
5	MoS_2	Эпоксидное	+130...+200	–200...+255	>720
6	MoS_2 + графит	Полиамидимид	+200	–70...+315	Не предназначено для защиты

Примечание. ПТФЭ – политетрафторэтилен.

жения КТ величины $f = 0.3$. Усилие на образец N (H) задавали постоянным в течение всего времени испытания.

Методика испытаний по схеме “шар–плоскость” (ASTM G133). Трибологические испытания в соответствии с методикой ASTM G133 по кинематической схеме возвратно-поступательного движения проводили на специальном стенде для испытаний в вакууме ВС-01, который разработан в ИМАШ РАН [12]. Стенд позволяет проводить испытания при давлении в камере не более 10^{-3} Па, температуре образца до 250 °С, амплитуде перемещения образца 5 мм и частоте возвратно-поступательного перемещения 0.5 Гц. Усилие на образец составляет 7 Н. Длительность опытов для определения КТ составляла 30 мин. Ресурс оценивали по пути трения, пройденному до повышения КТ $f = 0.3$. В качестве контробразца использовали шар диаметром 6.35 мм из стали ШХ15. Для оценки износостойкости покрытия использовали величину площади сечения дорожки трения S, измеренную с помощью профилометра в трех местах.

Микроструктуру исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-IT500 фирмы JEOL с химическим анализатором.

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований структуры покрытий. Исследуемые покрытия представляют собой пористый однородный (образец 1) или неоднородный (образцы 2–6) слой (рис. 2).

Покрытие *1* имеет равномерную однофазную структуру (рис. 2а) со средним размером структурной составляющей 6–8 мкм. Структура покрытия образца 2 является однофазной, но характеризуется неоднородным распределением размеров структурных составляющих 2–18 мкм (рис. 2б). При этом оба покрытия (образец 1 и 2) не содержат

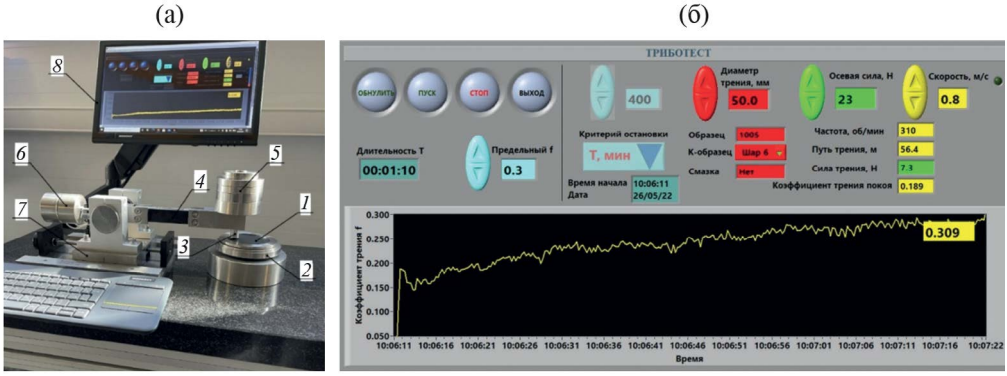

Рис. 1. Внешний вид машины трения ТРИБОТЕСТ “Шар–Диск-01” (а), лицевая панель программы для управления и сбора данных (б); *1* – образец с покрытием; *2* – патрон; *3* – индентор с контробразцом; *4* – тензодатчик; *5* – грузы; *6* – балансир; *7* – подвижная каретка; *8* – экран с сенсорным управлением.

Таблица 2. Режимы испытаний по стандарту ASTM G99

Серия опытов	Критерий	Сила, Н	Скорость скольжения, м/с	Условие остановки	Среда	Температура образца, °С
1	Коэффициент трения	7	0.1	30 мин или $f = 0.3$	Воздух	+23
2	Путь трения, м	23	0.8	$f = 0.3$	Воздух	+23

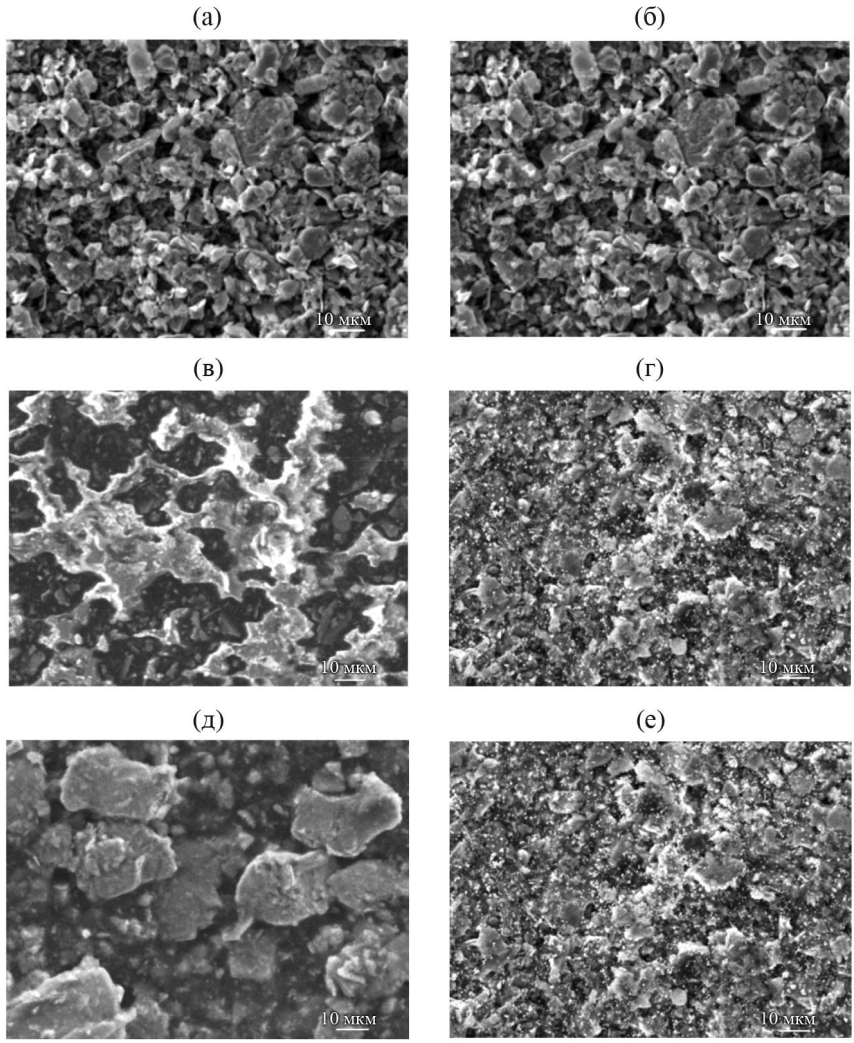

Рис. 2. Результаты исследования микроструктуры покрытий: (а) – образец 1; (б) – образец 2; (в) – образец 3; (г) – образец 4; (д) – образец 5; (е) – образец 6. Увеличение ×1000.

легирующих элементов в составе и характеризуются наличием пор размерами до 4 мкм (для образца 1) и 8 мкм (для образца 2) (рис. 2а, б).

Элементный анализ показал наличие фтора в покрытии образца 3, сурьмы в покрытии образца 4, титана в покрытии образца 5 и вольфрама в покрытии образца 6 (табл. 3). Перечисленные покрытия имеют двухфазную структуру (рис. 2в–е) со средними размерами структурных составляющих 12 и 8 мкм (рис. 2в), 7 и 13 мкм (рис. 2г), 10 и 18 мкм (рис. 2д), 1 и 4 мкм (рис. 2е). Наличие фтора является свидетельством присутствия ПТФЭ в покрытии образца 3 (табл. 1), добавленного в целях улучшения антифрикционных свойств. Наличие титана, сурьмы и вольфрама, по-видимому, указывает на присутствие этих элементов в виде оксидов

Таблица 3. Химический состав образцов до испытаний

Номер образца	Элемент								
	C	O	F	Si	S	Ti	Mo	Sb	W
1	20.8	5.0	–	0.4	28.6	–	44.4	–	–
2	–	14.0	–	3.5	32.5	–	48.6	–	–
3	52.4	11.2	21.0	4.8	4.4	–	6.4	–	–
4	34.9	16.1	–	0.4	8.4	–	13.9	26.2	–
5	60.2	15.7	–	0.2	8.4	3.1	11.7	–	–
6	44.1	13.5	–	1.6	11.3	–	16.4	–	13.1

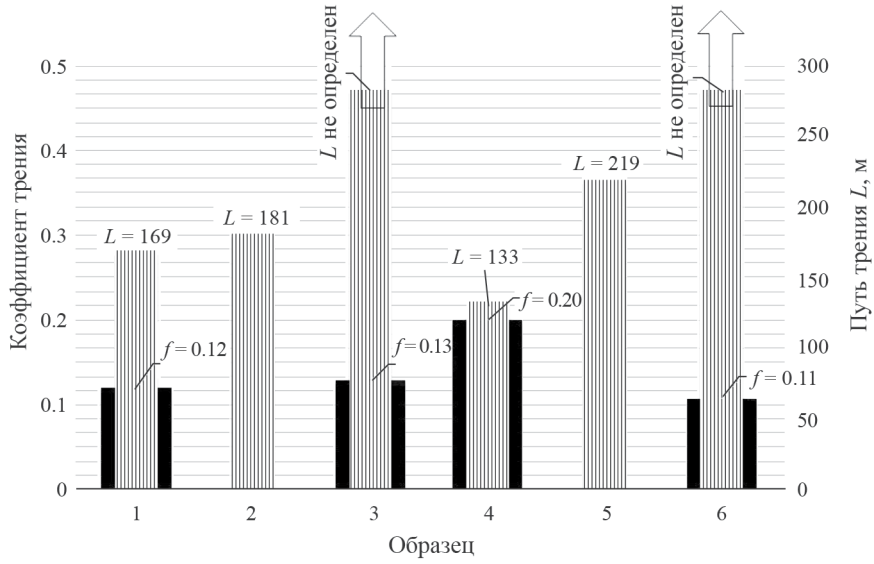

Рис. 3. Коэффициент трения и путь трения покрытий по результатам испытаний по схеме “шар–диск” (табл. 2, режим № 1); ■ – коэффициент трения f; ▨ – путь трения L, м.

или карбидов для повышения износостойкости покрытий у образцов № 5, № 4 и № 6 соответственно. Так, в работе [8] показана возможность использовать покрытия на основе MoS_2 во влажной среде с $f = 0.04$ благодаря легированию титаном. Повышенное содержание кислорода в образце № 5 свидетельствует, что использовали оксид титана для легирования.

У покрытия образца 4, легированного Sb_2O_3, отсутствуют заметные поры (рис. 2г). Из литературы известно, что Sb_2O_3 повышает твердость твердосмазочных покрытий. Для покрытия образца 6 характерно наличие мелкодисперсных равномерно распределенных включений углерода (рис. 2д).

Результаты испытания по методике G99 на воздухе. Испытания на трение при низком уровне нагрузок (табл. 2, режим 1) показали, что образцы 3 и 6 имеют выгодное

сочетание низкого КТ и повышенного ресурса (рис. 3). Это можно объяснить наличием добавок ПТФЭ и графита в образцах соответственно. В течение 30 мин разрушения не наблюдали. Опыты с образцами 1, 2, 4 и 5 были остановлены по критерию превышения предельного значения КТ $f_{пред} = 0.3$ вследствие их постоянного роста. Для образцов 1 и 4 значения КТ (рис. 3) соответствуют выходу на установившийся режим, но в течение очень короткого периода. Для образцов 2 и 5 не удалось определить значения КТ, поскольку выход на установившийся режим не наблюдался.

Результаты испытаний по методике G99 на 2-м режиме (табл. 2), представленные на рис. 4, показали, что наибольшим КТ обладают образцы 5 и 1 ($f = 0.24$), а также образец 4 ($f = 0.19$), что предположительно связано с легированием титаном и оксидом сурьмы соответственно (табл. 3).

Коэффициент трения образцов 6, 2 значительно ниже, чем у образцов 5 и 1, более чем в 2 раза (рис. 4). Покрытие образца 6 имеет наибольший ресурс, вероятно связанный с присутствием графита, коррелирующий с измерениями коэффициента трения, чего не наблюдается в случае покрытия образца 2 (рис. 4). Покрытие образца 3, отличающееся наличием ПТФЭ, имеет достаточно низкий КТ $f = 0.12$ и высокий ресурс, который, однако, остается ниже, чем у покрытия образца 6 с графитом и соединением вольфрама.

Результаты испытания по методике G133. Исследование кинетики КТ на воздухе при возвратно-поступательном движении показало рост у покрытия образца 5 с $f = 0.15$ до $f = 0.28$ после прохождения пути трения $L = 2.5$ м, несмотря на легирование оксидом титаном, которое, как ожидалось, будет способствовать стабилизации работы покрытия во влажной среде (рис. 5а). Остальные покрытия характеризуются условно постоянным КТ в течение времени испытания. Средние значения составили $f = 0.085$ для покрытия образца № 1; $f = 0.12$ для покрытия образца № 2; $f = 0.07$ для покрытия образца № 3; $f = 0.125$ для образца № 4; $f = 0.12$ для образца № 6 (рис. 5а).

Следует отметить немонотонное поведение КТ в случае покрытий образцов № 1, № 2, № 6 и № 4. При этом максимальная амплитуда изменения значения КТ в процессе испытания соответствовала покрытию образца № 4 (изменялся от $f = 0.085$ до $f = 0.15$). Покрытие образца № 3, имеющее в составе ПТФЭ, характеризуется стабильно низким КТ в течение всего времени испытания ($f = 0.07$). Максимальной

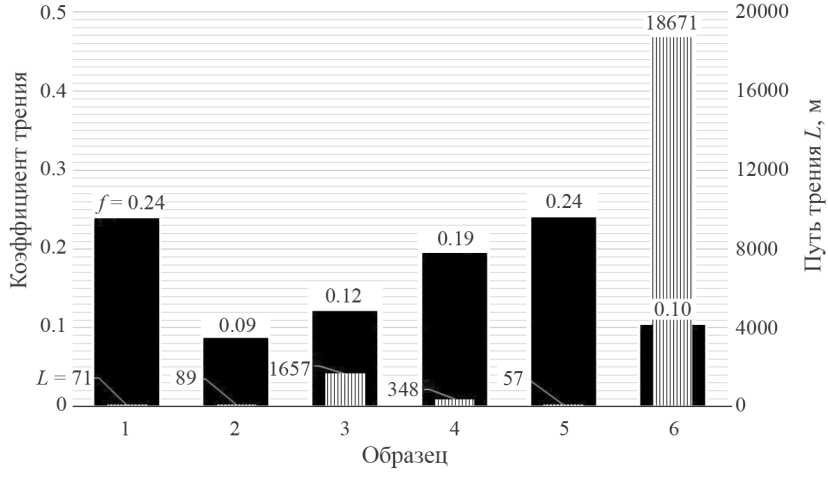

Рис. 4. Коэффициент трения покрытий и путь трения покрытий по результатам испытаний на воздухе по схеме «шар – диск», методика G99 (табл. 2, режим № 2); ■ – коэффициент трения f; ▥ – путь трения L, м.

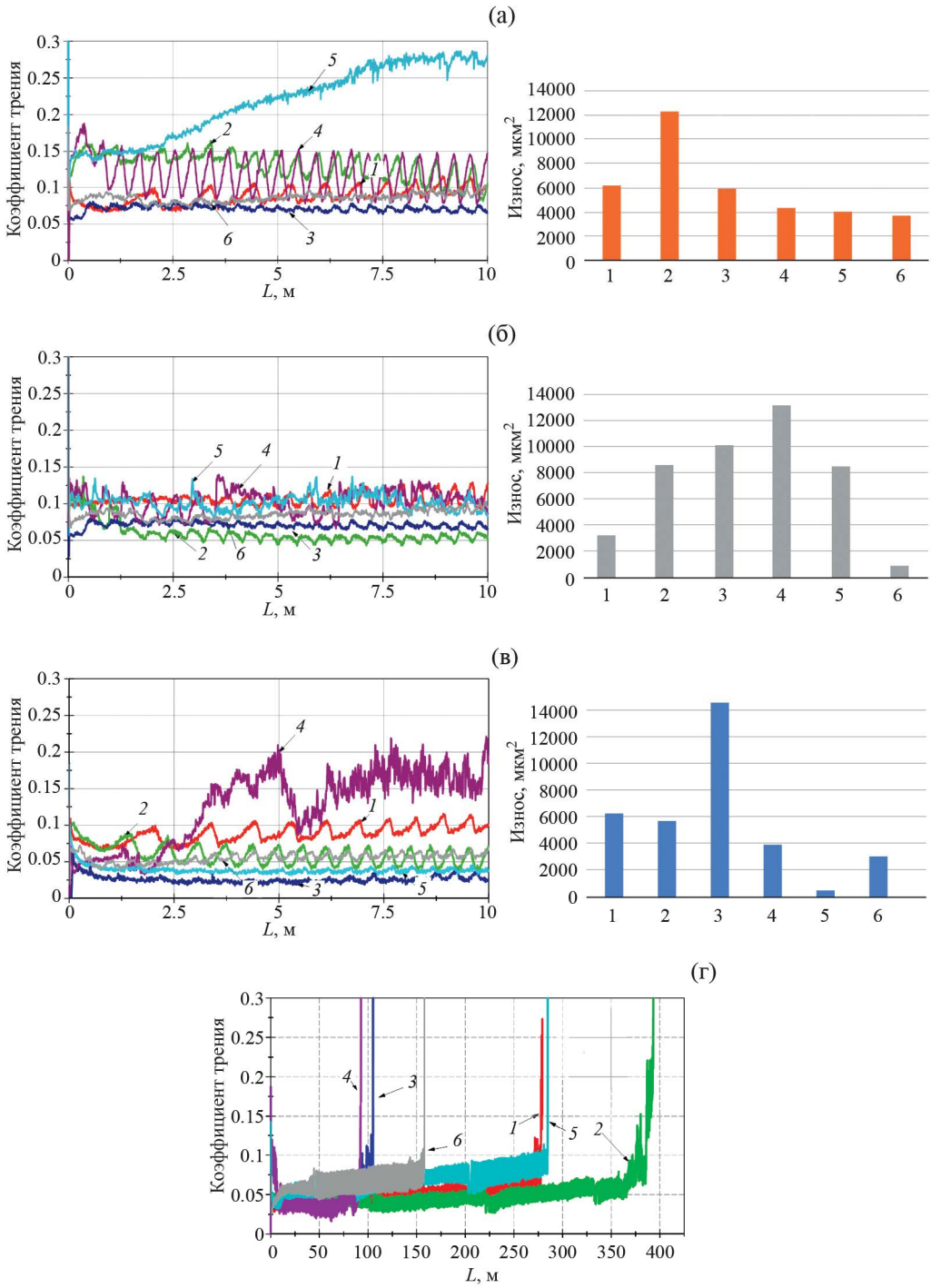

Рис. 5. Результаты испытаний на трение и износ при возвратно-поступательном движении (методика G133): (а) – на воздухе при 23 °С; (б) – в вакууме при комнатной температуре 23 °С; (в) – в вакууме при температуре 250 °С; (г) – ресурс в вакууме при температуре 250 °С; Fr = 0.5 Гц, L = 5 м.

износостойкостью при этом обладают покрытия образцов № 4 и № 6, что, по-видимому, связано с повышением их твердости вследствие легирования оксидом сурьмы и соединением вольфрама соответственно. Минимальную износостойкость демонстрирует покрытие образца № 2. КТ в вакууме остался условно постоянным для всех покрытий в течение времени испытания, разрушения не наблюдали (рис. 5б). Немонотонное поведение при этом сохраняется, однако амплитуда «скачков» заметно ниже (f = 0.075–0.12 для покрытия образца № 4). Средняя величина КТ при этих условиях испытания для покрытий образцов № 1, № 5 и № 4 составляет f = 0.1; для покрытия образца № 6 – f = 0.08; для покрытия образца № 3 – f = 0.075; для покрытия образца № 2 – f = 0.05. Наиболее заметное снижение КТ по сравнению с испытаниями на воздухе наблюдается для покрытия образца № 2. Наибольшей износостойкостью в этих условиях испытаний обладают покрытия образцов № 1 и №6. При повышенной температуре на L = 4 м наблюдался резкий рост КТ с f = 0.05 до f = 0.18 для покрытия образца № 4, легированного Sb_2O_3 (рис. 5в). При испытании на ресурс (рис. 5г) заметна стабилизация КТ для данного покрытия вплоть до L = 85 м, что, однако, остается худшим показателем при сравнении с остальными исследуемыми покрытиями. Покрытия образцов № 1, № 3 и № 5 при повышении температуры в вакууме характеризовались стабильным поведением КТ – f = 0.04 для покрытий образцов № 1 и № 5; f = 0.025 для покрытия образца № 3. Для покрытий образцов № 2 и № 6 сохраняется немонотонное поведение КТ. При этом средняя величина КТ составляет f = 0.055 для обоих покрытий, но варьируется в пределах 0.04–0.07 для покрытия образца № 2 и 0.05–0.06 для покрытия образца № 6. Наибольшая износостойкость в этих условиях характерна для покрытия образца № 5, легированного оксидом титана.

При испытании на ресурс при повышенной температуре (рис. 5г) наибольшую работоспособность демонстрирует покрытие образца № 2, наименьшую – образец № 4 с добавками Sb_2O_3 и № 3 с ПТФЭ. Так, ПТФЭ в качестве добавки к покрытию на основе MoS_2 показывает эффективную работу в воздушной среде, но при повышении температуры выше 250 °С может терять свои свойства вследствие начала деструкции химических связей [13]. Изменение среды и температуры испытания может оказывать существенное влияние на характер изменения КТ исследуемых покрытий. Вакуум, в отличие от воздуха, стабилизирует покрытие образца № 5, легированное оксидом титана, а повышение температуры в вакууме приводит к разрушению покрытия образца № 4 с добавками Sb_2O_3. Наличие вакуума, как правило, снижает КТ всех покрытий на основе MoS_2, наибольшее снижение при этом наблюдается в величине КТ покрытия образца № 2, и почти не влияет на КТ покрытия образца № 3 с ПТФЭ.

Повышение температуры в вакууме приводит к заметному снижению КТ всех изучаемых покрытий, наименьшая величина при этом соответствует покрытию образца № 3, которое также характеризуется наиболее стабильным поведением при всех условиях испытаний, однако наряду с покрытием образца № 4 показывает наименьший ресурс. Графит и соединение вольфрама как легирующие добавки покрытия образца № 6 обеспечивают работоспособность как во влажной среде на воздухе, так и в условиях вакуума. При этом в условиях повышенной температуры добавка соединения вольфрама приводит к увеличению износостойкости покрытия.

Исследование поверхности трения (рис. 6) показало схожую ширину дорожки трения покрытий образцов № 1, № 3, № 5 и № 6 (250–300 мкм). При этом покрытия образцов № 1 и № 3 характеризуются неоднородностью (неровностью) краев дорожки, покрытие образца № 6, напротив, вязким характером движения контртела по поверхности.

Дорожка трения покрытия образца № 2 характеризуется частичным отслоением покрытия, неровностью краев, хотя общая ширина дорожки из приведенных образцов максимальна (порядка 400 мкм). Минимальная ширина дорожки трения наблюдается

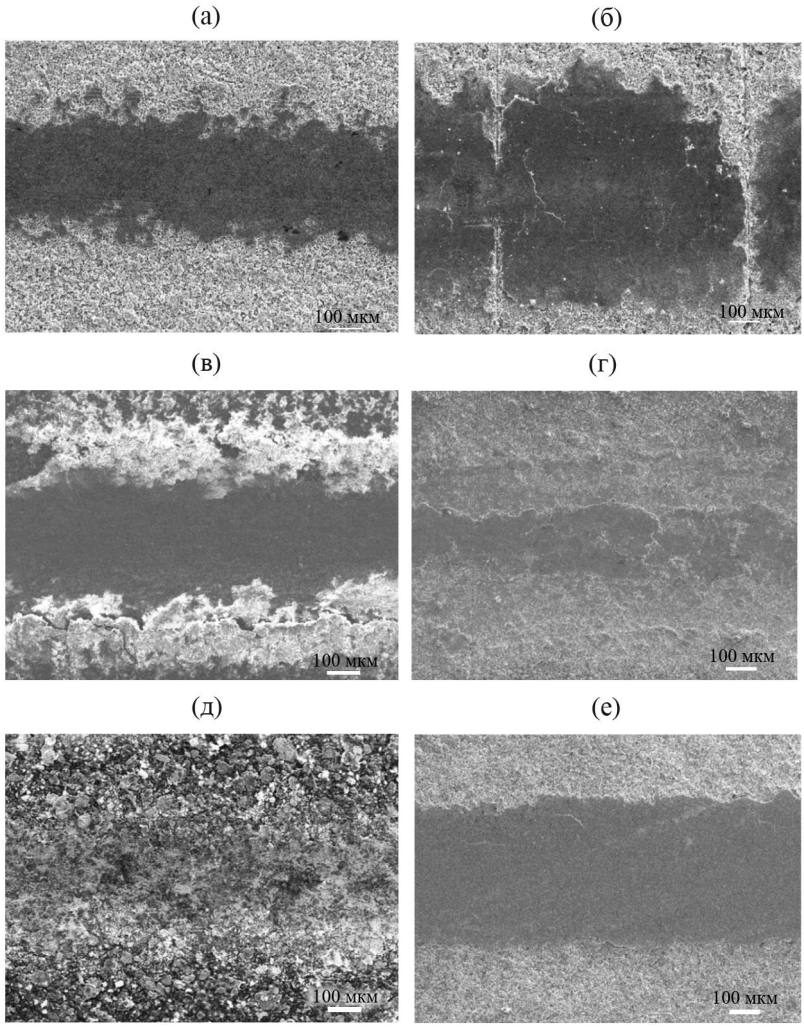

Рис. 6. Результаты исследования микроструктуры покрытий после испытаний на трение в вакууме при температуре 250 °С. Увеличение ×100. (а) – покрытие 1; (б) – 2; (в) – 3; (г) – 4; (д) – 5; (е) – 6.

у покрытия образца № 4, легированного Sb_2O_3 (100–150 мкм), однако данные испытаний, приведенные на рис. 5, показывают минимальный ресурс этого покрытия среди всех исследуемых.

Заключение. В настоящей статье проведены трибологические испытания в соответствии с международными стандартами ASTM G99 и G133 покрытий на основе MoS_2 суспензионного способа нанесения, с различными легирующими элементами (графит, ПТФЭ, оксид титана, оксид сурьмы, соединение вольфрама) в экстремальных условиях эксплуатации (вакуум и повышенные температуры) и в нормальных атмосферных условиях.

Установлено влияние на трибологические свойства (коэффициент трения и ресурс) покрытий условий эксплуатации (воздух, вакуум, повышенная температура) и легирующих элементов. Исследованы структура и химический состав покрытия.

Показано, что при всех исследуемых условиях испытаний наиболее стабильно ведет себя покрытие на основе MoS_2 с добавкой графита и соединения вольфрама. Такое покрытие обладает наилучшими антифрикционными характеристиками и повышенным ресурсом. Максимальный ресурс при испытаниях на воздухе показывает покрытие на основе MoS_2 с ПТФЭ.

Легирование оксидом титана не оказывает влияния на стабилизацию КТ на воздухе, но при этом стабилизирует работу покрытия в вакууме. При повышении температуры покрытие, легированное оксидом титана, показывает наибольшую износостойкость.

Оксид сурьмы повышает износостойкость покрытия, однако не показывает стабильной работы на воздухе и в вакууме при повышении температуры. Влияние легирования соединением вольфрама на КТ не очевидно, однако при одновременной работе с графитом в качестве добавки приводит к максимальной износостойкости покрытия образца № 6 в условиях вакуума при повышении температуры.

Изменение условий среды может оказывать значительное влияние на характеристики трения. Испытания в вакууме и при повышенной температуре показали снижение КТ всех исследуемых покрытий, наибольшее понижение наблюдается у покрытия образца № 2, и почти не влияют на КТ покрытия образца № 3 с ПТФЭ. Вакуум, в отличие от воздуха, стабилизирует покрытие образца № 5, легированное оксидом титана, что, предположительно, является результатом испарения влаги из покрытия. Повышение температуры в вакууме приводит к разрушению покрытия образца № 4 с добавками Sb_2O_3. Наибольший ресурс в условиях вакуума при повышении температуры демонстрирует покрытие образца № 2 (без легирования) на неорганическом пленкообразователе.

Благодарности. Авторы благодарят компанию ООО «Моденжи» за предоставленные образцы суспензий покрытий ТМ MODENGY.

Финансирование. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИМАШ РАН в рамках Госзадания, регистрационный номер темы 121121700349-5.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крагельский И. В. и др.* Трение и износ в вакууме. М.: Машиностроение, 1973. 216 с.
2. *Vaziriserehk M. R., Martini A., Strubbe D. A., Baykara M. Z.* Solid Lubrication with MoS_2 // A Review. Lubricants. 2019. V. 7. P. 57. https://doi.org/10.3390/lubricants7070057
3. *Khopin P. N.* Comprehensive assessment of tribotechnical indicators of interfaces with solid lubricant coatings: Doctor's degree dissertation. Moscow: Institute of Mechanical Engineering named after. A. A. Blagonravov, 2018. (in Russian)
4. *Sarkar M., Nilrudra Mandal.* Solid lubricant materials for high temperature application: A review. Materials Today: Proceedings. 2022. V. 66. P. 3762. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.030
5. *Jivan R., Eskandarzade M., Bewsher S., Leighton M., Mohammadpour M., Saremi-Yarahmadi S.* Application of solid lubricant for enhanced frictional efficiency of deep drawing process // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2022. V. 236 (1). P. 624. https://doi.org/10.1177/0954406221994886
6. *Prozhega M. V., Kharkov M. M., Reschikov E. O., Rykunov G. I., Kaziev A. V., Kukushkina M. S., Kolodko D. V., Stepanova T. V.* Estimation of MoS_2 Coating Performance on Bronze and Steel in Vacuum at High Temperatures // Coatings. 2022. V. 12 (2). P. 125. https://doi.org/10.3390/coatings12020125
7. *Gradt T., Schneider T.* Tribological Performance of MoS_2 Coatings in Various Environments // Lubricants. 2016. V. 4 (3). P. 32. https://doi.org/10.3390/lubricants4030032

8. *Scharf T. W., Prasad S. V.* Solid lubricants: a review // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 511. https://doi.org/10.1007/s10853-012-7038-2
9. *Manu B. R., Gupta A., Jayatissa A. H.* Tribological Properties of 2D Materials and Composites // A Review of Recent Advances. Materials. 2021. V. 14. P. 1630. https://doi.org/10.3390/ma14071630
10. *Shankara A., Menezes P. L., Simha K. R. Y. et al.* Study of solid lubrication with MoS_2 coating in the presence of additives using reciprocating ball-on-flat scratch tester // Sadhana. 2008. V. 33. P. 207. https://doi.org/10.1007/s12046-008-0014-5
11. Испытательное оборудование ТРИБОТЕСТ (дата обращения 02.07.2023). www.tribotest.ru
12. *Prozhega M. V., Reschikov E. O., Shirshov A. D., Yakovenko N. G.* Frictional Properties of 3D Printing Polymers in Vacuum // J. of Friction and Wear. 2020. V. 41. № 6. P. 565. https://doi.org/10.3103/S1068366620060173
13. *Клинов И. Я., Левин А. Н.* Пластмассы в химическом машиностроении. М.: Машгиз, 1963. 215 с.