

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ КОНТАКТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ТРЕНИИ В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СМАЗОЧНОЙ СРЕДЕ

Аннотация

Представлены результаты исследования структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях трибосопряжений медный сплав - сталь. Показано, что для повышения работоспособности узлов трения определяющим фактором является оптимизация реологических свойств поверхностного слоя, формирующегося в трибоматериале в условиях контактной деформации под действием смазочной среды. Описаны условия реализации пластифицирующего и упрочняющего трибозффекта под влиянием ПАВ среды и формирования структурно-механического состояния поверхностного слоя, подчиняющегося правилу положительного градиента механических характеристик по нормали к поверхностям трения.

Ключевые слова: структура, износ, металлы, поверхностно-активные среды.

Введение

Основными показателями работоспособности машин являются их надежность, безопасность, долговечность, которые в значительной мере зависят от эксплуатационных характеристик пар трения: сопротивления износу, усталостной прочности, статической и динамической поверхностной прочности, коррозионной стойкости и др. Эксплуатационные свойства трибосопряжений определяются не только качеством материала – условием, которое является ключевым фактором, но и свойствами поверхностного слоя трибоэлементов. Связано это с тем, что повреждаемость деталей начинается с поверхностей взаимодействующих тел. Поэтому проблема повышения работоспособности сопряжений во многом определяется возможностью обеспечения качества материала приповерхностных слоев в условиях контактной деформации.

В реальном скользящем нагруженном контакте все явления, происходящие при внешнем трении на всем цикле испытаний, связаны как с взаимодействием твердых тел между собой, так и со смазочным материалом. В этих условиях непосредственный контакт, приводящий к износу или повреждаемости, минимизируется образовавшимися на поверхностях трения граничными слоями различного происхождения: продуктами физического или химического взаимодействия компонентов смазочного материала с поверхностными слоями пары трения. Способность граничных смазочных слоев разделять контактирующие поверхности, адсорбция поверхностно-активных компонентов смазочного материала и последующее прямое физико-химическое воздействие на деформируемый металл приводит к изменениям структурно-механического состояния поверхностных слоев в результате контактной деформации, что влияет на

уровень потерь на трение и износ сопряжений. В этом случае наиболее общим критерием качества работы узлов трения считается правило знака градиента механических свойств (твердости, прочности, предела текучести) материала контактирующих тел по глубине поверхностных слоев. При положительном градиенте реализуется устойчивый режим внешнего трения, который сопровождается меньшим износом контактирующих тел, чем при отрицательном знаке градиента [1].

Для обеспечения положительного градиента механических свойств по глубине зоны деформации в практике эксплуатации узлов трения применяют смазочные материалы, содержащие поверхностно-активные компоненты. В этом случае благодаря эффекту адсорбционного пластифицирования на поверхности трения создается более мягкий, чем основной материал, слой [2,3].

В работе изложены результаты материаловедческого исследования влияния поверхностно-активных смазочных сред на формирование структурно-механического состояния и реологических свойств трибоматериала зоны контактной деформации антифрикционного сплава, определяющих качество работы пары трения.

Материалы и методы исследования

Испытывали пару реверсивного трения скольжения медный сплав – сталь при давлении 20 МПа и средней скорости 0,1 м/с. Интенсивность изнашивания образцов оценивали как среднее значение в результате испытаний 3-5 трибопар по потере массы образца на фиксированном пути трения $0,36 \div 36$ км.

Испытания проводили в разных жидких и пластичных смазочных средах, в состав которых вводили поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Микроструктурные исследования проводили с помощью рентгеноструктурного анализа методом послойного облучения зоны деформации в диапазоне 0,5-10 мкм в Co-K α излучении. Определяли физическое уширение рентгеновских линий $\beta_{(hkl)}$ и период кристаллической решетки α -твердого раствора Cu-Al после испытаний.

Физическое уширение $\beta_{(hkl)}$ рентгеновских линий отражает влияние размера областей когерентного рассеяния – микроблоков D в кристалле, а также усредненных по микрообъему микродеформаций кристаллической решетки (напряжений II рода $\langle \varepsilon \rangle = \langle \frac{\Delta d}{d} \rangle$). Его величина определяется соотношением

$$\beta_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \theta,$$

где λ – длина волны излучения, θ – угол Вульфа-Брэггов. Величина $\beta_{(hkl)}$ связана с плотностью скользящих и неподвижных дислокаций, присутствующих в деформированном металле: $\rho_{\Sigma} = A\beta_{(hkl)}^2$, здесь ρ_{Σ} – плотность дислокаций обоих видов. Первый член в приведенном соотношении связан с неподвижными дислокациями, которые формируют границы микроблоков. Второй же член отражает суммарную плотность подвижных дислокаций, находящихся в объемах микроблоков, и сидячих дислокаций, локализованных в их границах.

Величина периода кристаллической решетки a определяет сумму главных напряжений (напряжений I рода) и, кроме того, зависит от элементного состава сплава (для твердых растворов замещения выполняется закон Вегарда: $a_{AB} = C_A a_A + (1 - C_A) a_B$, где a_{AB} , a_A и a_B – параметры решеток раствора, растворителя и

растворенного элемента, соответственно, C_A – атомная концентрация растворителя в сплаве) [4].

Результаты и обсуждение

Известно, что поверхность трения двух шероховатых твердых тел представляет собой набор дискретных контактов, периодически деформирующихся под действием сопряженных микровыступов. После каждого цикла взаимодействия в поверхностном слое металла возникает упруго-пластическая деформация, и формируются остаточные напряжения I рода, знак и величина которых зависит от соотношения механических характеристик приповерхностного деформируемого микрообъема и внутриобъемной зоны. Распределение и знак остаточных напряжений в зоне контактной деформации являются регулируемыми факторами структурообразования (перераспределения дефектов кристаллической решетки, легирующих элементов сплавов, изменения фазового состава зоны деформации) и соответственно формирования совокупности структурно-чувствительных характеристик механических свойств, определяющих уровень поверхностного разрушения при трении.

На рисунке 1 приведены эпюры остаточных напряжений, которые возникают в результате проскальзывания и упруго-пластического деформирования материала под влиянием контактного воздействия модельного цилиндрического микровыступа.

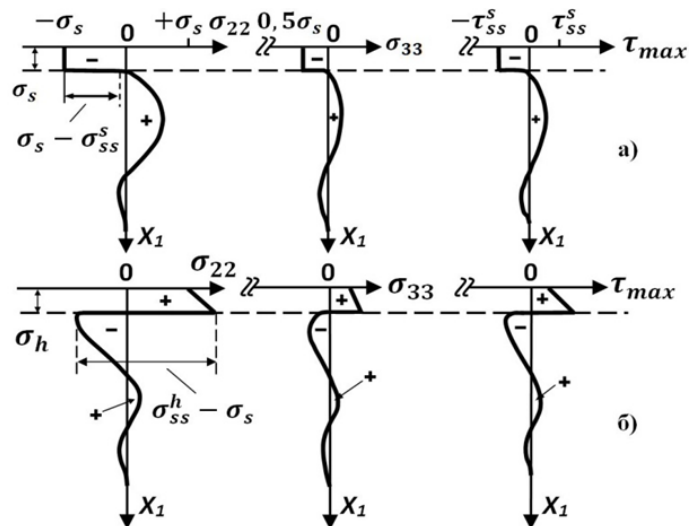


Рисунок 1 – Распределение остаточных нормальных (σ_{22} и σ_{33}) и максимальных касательных ($\tau_{max} = 0,5\sigma_{22}$) напряжений в поверхностно-пластифицированном (а) и поверхностно-упрочненном (б) образцах

Расчеты показывают, что в поверхностно-пластифицированном слое остаточные напряжения после прохождения микровыступа носят сжимающий характер, а в поверхностно-упрочненном – растягивающий. На межслойной границе имеет место резкая смена знака остаточных напряжений, рисунок 1.

Особенности процесса структурообразования при трении в разных средах, определяемые напряжениями в зоне деформации, иллюстрирует рисунок 2. Анализ приведенных данных с позиций функциональных взаимосвязей показателей $S = f(\gamma, \delta)$, $\delta = f(\beta_{(hkl)})$, $H_\mu = f(\delta)$, $H_\mu = f(\beta_{(hkl)})$ [5], характеризующих структуру и механические свойства металла, свидетельствует о том, что активная добавка в смазочной среде заметно влияет на деформационные процессы в приконтактной зоне и вызывает формирование модифицированного граничного слоя на поверхности трения.

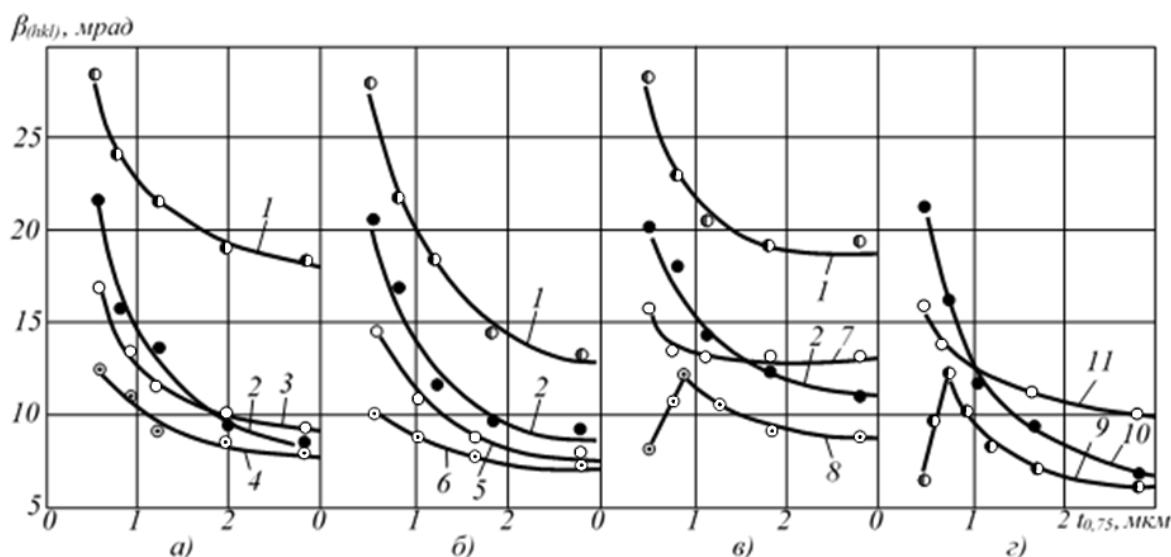


Рисунок 2 –Изменение физического уширения рентгеновских линий по толщине зоны деформации h для меди (а), железа (б), никеля (в) при трении в разных граничных условиях, а также для Cu (9), Fe(10), Ni(11) при трении в глицерине (г):

1 – сухое трение; 2 – трение в вазелиновом масле; 3, 4 – трение в масле с активной добавкой (1%) стеариновой и (1%) олеиновой кислот соответственно; 5 – трение в смеси синтетических жирных кислот (СЖК) $C_{17}-C_{20}$; 6 – трение в СЖК $C_{10}-C_{16}$; 7, 8 – трение, соответственно, в эмульсолах Э-2 и Э-1

Материаловедческое обобщение указанных результатов приведено на риунке 3.

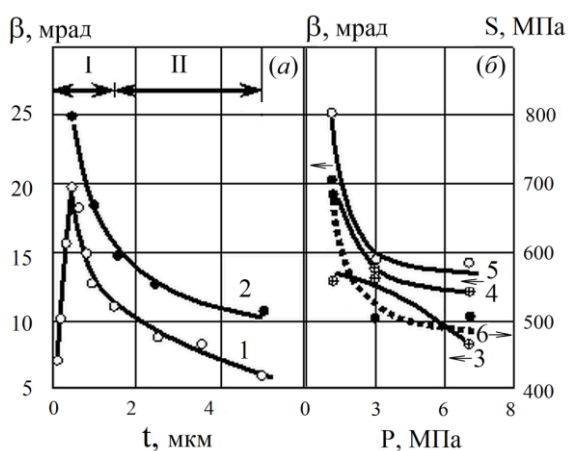


Рисунок 3 –Изменение физического уширения β рентгеновских линий меди по глубине t деформированной при трении зоны (а), и зависимость величины β от контактного давления P (б): 1 – трение в среде глицерина; 2-6 – трение в вазелиновом масле; 3,4,5 – изменение величины β в слоях на глубине $t = 2.0, 0.7$ и 0.3 мкм соответственно; зависимость истинных напряжений течения S от давления P в слое $0,3$ мкм показана штриховой линией 6

Приведенные данные иллюстрируют два основных вывода. Во-первых, формирование вторичной структуры на поверхностях трения сопровождается синергетически протекающими физическими процессами, связанными с упрочнением и разупрочнением материала приконтактной зоны. При постоянных условиях внешнего нагружения P определяющая роль в направлении этих процессов принадлежит природе смазочной среды. Во-вторых, наблюдаются две зоны поверхностной деформации: I – зона аномально высокого фрикционного

упрочнения, II – зона ограниченного деформационного упрочнения. Аномалии деформации тонких поверхностных слоев выражаются в зависимости плотности дислокаций и степени упрочнения от присутствия ПАВ в смазочной среде. Кроме того, эксперименты показывают, что величина напряжения течения материала S оказывается выше при пониженных значениях внешнего давления P на контакте. Оценка значений действующих истинных напряжений течения S в тонких приповерхностных слоях на основе функциональной зависимости $\beta = f(\delta, S)$ показала, что они достигают весьма высоких значений (~ 800 МПа) при трении в неактивной смазочной среде даже при относительно небольшом внешнем давлении 1,5 МПа [6].

В наиболее распространенных сопряжениях антифрикционный трибоматериал, как правило, представляет собой многокомпонентный сплав. В этом случае после первых циклов контактного взаимодействия и деформирования в активной среде любого типа в приповерхностном слое трибоматериала возникают диффузионные потоки вакансий, атомов примесных и легирующих элементов, стимулирующие релаксацию остаточных напряжений. Будет наблюдаться восходящая диффузия [7,8], в результате которой в сжатых областях материала концентрация элементов понизится, а в растянутых областях – наоборот, повысится. Формируется макроскопический диффузионный поток атомов, приводящий к расслоению деформированного материала [9,10].

На рисунке 4 показаны объемно-временные изменения основных микро- и макроскопических характеристик поверхностного слоя медного плава (бронзы БрА5) после трения в среде масла М9С и в его смеси с загустителем 12-LioSt.

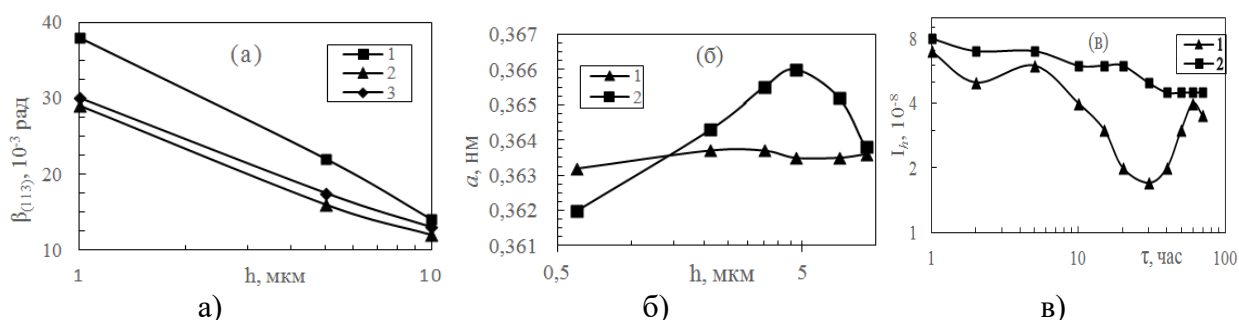


Рисунок 4 – Характеристики пары трения бронза БрА5-сталь45: 1 – трение в среде М9С; 2 – в среде М9С+12-LioSt; 3 – до трения: (а) – изменение физического уширения рентгеновских линий $\beta_{(311)}$ по глубине зоны контактной деформации h ; (б) – изменение периода a кристаллической решетки α -твердого раствора Cu-Al по глубине зоны деформации; (в) – зависимость интенсивности изнашивания I_h бронзы от времени

Видно, рисунок 1а, что $\beta_{(311)}$ в слоях, прилегающих к свободной поверхности образцов, возрастает примерно в 1,6 раза при трении в масле М9С (кривая 1) по сравнению с исходным состоянием (до трения, шлифованная поверхность, кривая 3). Это значит, что при трибodeформации образцов в инактивной смазочной среде в условиях, когда плотность подвижных дислокаций много меньше, чем сидящих, наблюдается упрочняющий эффект. Присутствие дисперсной фазы 12-LioSt в смазочной системе обеспечивает понижение плотности деформационных (в основном неподвижных) приповерхностных дислокаций ($\beta_{(311)}$ ниже в 1,7 раза по сравнению с чистой дисперсионной средой и в 1,1 раза по сравнению с исходным состоянием). Таким образом, в результате воздействия загустителя в приповерхностном слое трибоматериала реализуется пластифицирующий эффект.

Как показывает рисунок 4б, введение в смазочную систему загустителя 12-LioSt приводит к тому, что в процессе фрикционного воздействия в зоне деформации

формируется нормальный к свободной поверхности интенсивный макроскопический диффузионный поток атомов алюминия, направленный с одной стороны к выходу из образца, а с другой – в его внутриобъемную зону. При этом в слоях глубиной $h \leq 4$ мкм происходит заметное уменьшение периода a вплоть до значений $a_a \approx 0,3620(2)$ нм (кривая 2). Таким образом, в приповерхностном слое трибообразца вблизи межфазной границы металл/смазка создается положительный концентрационный градиент алюминия и, соответственно, положительный градиент механических свойств материала в целом, являющийся предпосылкой формирования режима повышенной износостойкости медного сплава.

Таким образом, в зоне деформации бронзового образца при трении в среде, состоящей из масла и загустителя, реализуются три ведущих структурных процесса: повышение плотности субграницных (сидячих) дислокаций за счет влияния инактивной компоненты дисперсионной среды – масла М9С (упрочняющий эффект), понижение относительной плотности скользящих (внутризеренных) дислокаций под влиянием дисперсной фазы – литиевого мыла 12-LioSt (пластифицирующий эффект) и реализация макроскопического диффузионного потока атомов алюминия в смазку и во внутриобъемную зону образца, создающий положительный градиент механических характеристик трибоматериала по глубине модифицированного слоя. Конкуренция процессов, приводящих к упрочняющему эффекту, и процессов, вызывающих пластифицирующий эффект, влияет на характер изменения уровня поверхностного разрушения трибоматериала, рисунок 4в.

При производстве промышленных пластичных смазочных материалов специального назначения применяется смесь дисперсионных сред М9С и полиэфира ДЭБЯК в сочетании с загустителем 12-LioSt [11,12].

Важная особенность влияния смазочных сред (М9С+ДЭБЯК) и (М9С+ДЭБЯК+12-LioSt) при трении на структурно-механическое состояние зоны деформации бронзы состоит в том, что в отличие от сред М9С и (М9С+12-LioSt), возникающий макроскопический диффузионный поток атомов алюминия приводит к формированию в модифицированном слое двух кристаллографически изоструктурных (т.е. с одинаковыми решетками Браве) α -твердых растворов Cu-Al, один из которых обогащен медью, рисунок 5.

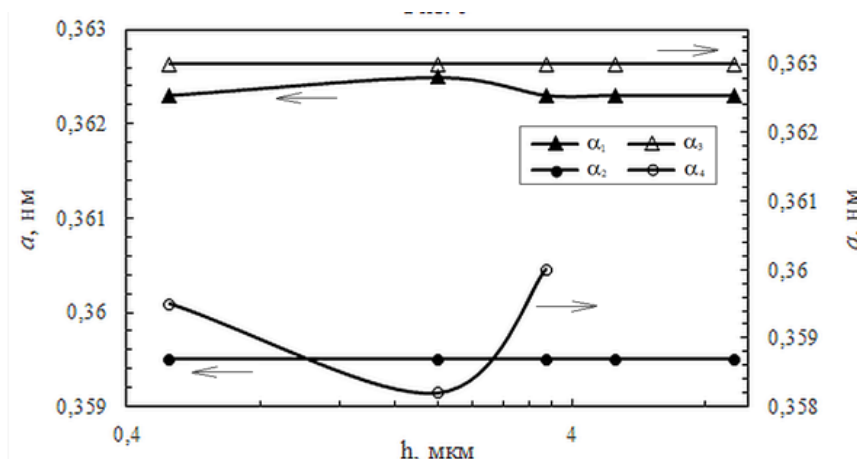


Рисунок 5 –Изменение периода кристаллической решетки a фаз α_1 – α_4 в поверхностном слое по его толщине h : α_1 , α_2 – испытания в среде М9С + ДЭБЯК; α_3 , α_4 – в среде М9С + ДЭБЯК +12-LioSt

При трении в смазочной смеси (М9С+ДЭБЯК) структурные составляющие α_1 и α_2 поверхностного деформированного слоя, образующиеся в результате

концентрационного распада бронзы при трибodeформации, имеют различные значения структурного параметра $\beta_{(311)}$. Так, для обогащенной алюминием α_1 -фазы величина $\beta_{(311)}$ и, следовательно, общая плотность дислокаций ρ ($\beta_{(311)} \sim (\rho_{\Sigma})^{0.5}$) оказываются меньше, чем их значения для исходного сплава. Для α_2 -фазы, обогащенной медью, значения $\beta_{(311)}$ и ρ_{Σ} существенно выше по сравнению с их значениями не только в исходном состоянии трибоматериала, но и с этими характеристиками для фазы α_1 , содержащей более высокую концентрацию алюминия. Присутствие в смазке загустителя 12–LioSt незначительно снижает величины $\beta_{(311)}$ и ρ_{Σ} в этих фазах. В структурных составляющих наблюдается как пластифицирующий эффект, так и упрочняющий с преобладающим действием последнего, при этом глубина поверхностно-модифицированного слоя превышает 10 мкм, таблица 1.

Таблица 1 – Физическое уширение рентгеновских линий $\beta_{(311)}$ на рентгенограммах приконтактного слоя бронзы БрА5

Толщина слоя h, мкм	1	5	10
Значение $\beta_{(311)} \cdot 10^{-3}$ рад.			
До трения	30,0	17,5	13,0
Трение в среде (М9С+ ДЭБЯК), фаза α_1	22,5	15,0	14,0
Трение в среде (М9С +ДЭБЯК), фаза α_2	40,0	35,0	17,5
Трение в среде (М9С +ДЭБЯК +12–LioSt), фаза α_3	22,0	16,0	14,0
Трение в среде (М9С +ДЭБЯК +12–LioSt), фаза α_4	38,5	35,5	17,0

Кроме дисперсионной среды и дисперсной фазы в смазках всегда присутствует пакет присадок функционального назначения. Необходимость разработки смазок улучшенного качества предполагает особые способы подбора состава присадок, которые служат средством направленного регулирования смазочных свойств [13-15]. Отмечается, что важным условием подбора присадок является отсутствие или минимальное изменение морфологических особенностей смазок под их воздействием [15]. Однако не учитывается другой важный фактор – влияние природы и свойств присадок на структурно-механическое состояние деформированного слоя контактирующих твердых тел, поверхность которых формирует частицы износа и определяет работоспособность пары трения в целом в среде смазки.

Ниже представлены результаты исследования влияния присадок комплексных металлоорганических соединения никеля (присадка [Ni]) и ниодима (присадка [Nd]) на структуру деформированного слоя бронзы БрА5 при трении, таблица 2.

Таблица 2 – Характеристики структуры поверхностного слоя

Состав смазки	Фаза	Глубина слоя, мкм					
		0,5	1,0	2,5	3,8	6,0	9,0
М9С+ДЭБЯК+12-LioSt+0,3 [Ni]	Период решетки, нм						
	α_1	0,3588	0,3590	0,3595	-	-	-
	α_2	0,3626	0,3627	0,3632	0,3630	0,3630	0,3633
	Физическое уширение линий, $\beta_{(311)} \cdot 10^3$ рад						
	α_1	35	34,5	34	-	-	-
	α_2	31	29	18	17	17	17
М9С+ДЭБЯК+12-LioSt+0,3 [Nd]	Период решетки, нм						
	α_2	0,3702	0,3700	0,3665	0,3645	0,3630	0,3633
	Физическое уширение линий, $\beta_{(311)} \cdot 10^3$ рад						
	α_2	45	37	21	16	16	16

Исследование структуры зоны трения показало, что при деформации в смазках с присадками наблюдается не только формирование вторичных новообразований типа Ni_3Al , NiAl , Nd_2O_3 , но и торможение процесса образования обогащенной медью фазы присадкой $[\text{Ni}]$, а также его полное подавление присадкой $[\text{Nd}]$, т.е. создаются условия, препятствующие формированию износостойкой структуры.

Заключение

Представлены результаты исследования структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях трибосопряжений медный сплав-сталь с позиций критериального подхода, отражающего разные масштабно-иерархические уровни работы трибосистемы: макроскопический интегральный критерий (величина износа) и микроскопические структурные критерии. Такой подход решает задачи оптимизации реологических свойств поверхностного слоя, формирующегося в трибоматериале в условиях контактной деформации под влиянием физико-химических факторов, связанных с ПАВ среды. Выявлена роль компонентов смазочной среды и описаны примеры реализации пластифицирующего и упрочняющего трибозффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крагельский, И.В. Основы расчетов на трение и износ / И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. - М.: Машиностроение, 1977. - 526 с.
2. Щукин, Е.Д. Лекции по физико-химической механике / Е.Д. Щукин, В.И. Савенко, А.И. Малкин. - М.: Нобель пресс, 2015. - 680 с.
3. Kuksenova, L.I. Physicochemical Tribomechanics of Antifriction Materials Operating in Heavy-Loaded Friction Pairs in Active Lubricating Media / L.I. Kuksenova, V.I. Savenco // Journal of Friction and Wear. - 2023. - V.44. - №6. - P.333-345.
4. Уманский, Я.М. Рентгенография металлов и полупроводников. - М.: Metallurgy, 1969. - 496 с.
5. Рыбакова, Л.М. Структура и износостойкость металла / Л.М. Рыбакова, Л.И. Куksenova. - М.: Машиностроение, 1982. - 212 с.
6. Алексеев, Н.М. Исследование фрикционного упрочнения поверхностных слоев меди в режиме граничного трения / Н.М. Алексеев, Л.И. Куksenova, Е.М. Правдухина, Л.М. Рыбакова, А.М. Шапиро // Трение и износ. - 1982. - №1. - С.33-42.
7. Гегузин, Я.Е. Восходящая диффузия и диффузионное последствие // УФН. - 1986. - Т.149. - №1. - С.149-151.
8. Вольфсон, Е.Ф. Эффект Горского (к 80-летию выдающегося открытия В.С. Горского) // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2016. - №59(5). - С.26-38.
9. Савенко, В.И. Роль эффекта Ребиндера в реализации режима безызносности в триботехнике // Эффект безызносности и триботехнологии. - 1994. - №3-4. - С.26-38.
10. Куksenova, Л.И. Влияние смазочной среды и ее поверхностно-активных компонентов на формирование структурного состояния зоны деформации и кинетику разрушения при трении металлических трибосопряжений / Л.И. Куksenova, В.И. Савенко // ВНТР. - 2023. - №170. - С. 22-41.
11. Петрова, Л.Н. Пути повышения работоспособности пластичных смазок / Л.Н. Петрова, Е.М. Никоноров, Т.Г. Скрыбина, М.Б. Бакалейников // Переработка нефти. - В.7. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. - 56 с.
12. Луцкович, Л.Т. Влияние состава смазки на возникновение избирательного переноса в паре трения сталь-бронза / Л.Т. Луцкович, О.В. Атаева, Л.И. Назарова,

Н.А.Автокротова // Труды ВНИИНП. - Сер. Пластичные смазки. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. - №43. - С.44-49.

13. Вайншток, В.В. Состав и свойства пластичных смазок / В.В.Вайншток, И.Г.Фукс, Ю.Н.Шехтер, Ю.Л.Ищук. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970. - 86 с.

14. Сеницын, В.В. Подбор и применение пластичных смазок.-М.:Химия. -1974. -416 с.

15. Фукс, И.Г. Добавки к пластичным смазкам. - М.: Химия. -1982. - 248 с.

L.I.Kuksenova¹, V.I.Savenko²

¹Institute of Mechanical Engineering named after A.A. Blagonravov RAS, Moscow, Russia;
lkukc@mail.ru

²Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS, Moscow, Russia

CHANGES IN THE PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF METALS UNDER CONTACT DEFORMATION CONDITIONS DURING FRICTION IN A SURFACE-ACTIVE LUBRICANT ENVIRONMENT

Abstract

The article presents the results of a study of structural-phase transformations in the surface layers of tribounits of copper alloy - steel. It is shown that the determining factor for increasing the performance of friction units is the optimization of the rheological properties of the surface layer formed in the tribomaterial under conditions of contact deformation under the action of a lubricating medium. The conditions for the implementation of the plasticizing and strengthening triboeffect under the influence of a surfactant medium and the formation of the structural-mechanical state of the surface layer, obeying the rule of a positive gradient of mechanical characteristics along the normal to the friction surfaces are described.

Keywords: structure, wear, metals, surface-active media.