

В.В. Широков¹, О. Білоус²

Особливості фізико-хімічних процесів між металевими поверхнями тертя

¹Фізико механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, вул. Наукова 5, м. Львів 79601, Україна

²Львівський національний аграрний університет, В.Великого, 1, Дубляни, Жовківський р-н, Львівська обл., Україна

На основі результатів моделювання процесу тертя за схемою “палець – диск” між зразками з міді, титанового ($\alpha + \beta$)-сплаву ВТ 3-1, дуралюмінію і сталлю 38Х2НМА (контртіло) у мастилі з хлористою присадкою показано, що в процесі фрикційної взаємодії між елементами системи «поверхні тертя-середовище (олива)» відбувається інтенсивне масоперенесення хімічних елементів, які входять до складу як металів, так і оливи. Для кожного конкретного випадку його результат щодо утворення чи не утворення поверхневих шарів, якісних та концентраційних змін за легуючими елементами порівняно з основним металом буде залежати як від зовнішніх параметрів тертя, так і від складу та природи конкретних елементів трібосистеми.

Ключові слова: зношення, трібопара, поверхня тертя, сталь, мідь дюралюміній, олива, вторинні структури

Стаття поступила до редакції 14.06.2008; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

Проблема довговічності, а відповідно, зносоустійливості машин і механізмів, що працюють в складних умовах експлуатації має особливе значення. Проте, на сьогодні недостатньо вивчені якісні та кількісні залежності, сутність і механізми розвитку процесів тертя і зношування. Зносоустійливість деталей машин в основному пов'язують з міцністю тертьових поверхонь. Але внаслідок тертя і зношування в широкому діапазоні змін умов тертя в поверхневих об'єктах металів виникають різні механічні, фізичні і хімічні процеси, які обумовлюють інтенсивність і характер руйнування, за різними, часто конкуруючими за впливом або доповнюючими один одного видами зношування. Існує їх кілька основних видів. Особливо небезпечний і руйнівний – адгезійний (схоплення металів), на який припадає від 10 до 40% [1-3]. Щоб запобігти схопленню, застосовують різноманітні рідкі і тверді мастила, плівки і покриття за різними технологіями, поверхневе легування, термічну, механо-термічну, механічну обробку тощо. Проте, при їх розробці чи призначенні не враховуються результати термодинамічного аналізу процесу зношування, згідно з яким трібовузол і навіть окрему трібопару слід розглядати як термодинамічну систему, в якій відбувається перенос речовини, опосередковано зумовлений густиною потоку теплоутворення, дисипацією і хімічним потенціалом елементів

системи, і яка прямує до рівноважного стану. Тобто динамічне контактування твердих тіл супроводжується неперервним підведенням до трібосистеми механічної енергії, її розсіянням і поглинанням. Це зумовлює складність процесів у трібосистемі „матеріали спряжених поверхонь – зовнішнє та мастильне середовища”, результат яких – масоперенесення, утворення проміжних шарів, екрануючих вторинних сполук з іншими фізико-механічними властивостями, зміна інтенсивності зношування, інколи його механізмів [4-6]. На сьогодні проблема прогнозування та моделювання поведінки таких систем, зокрема складу новоутворених шарів та оксидних плівок, які б мінімізували або забезпечували беззношуваність матеріалів за їх фрикційного контакту, не розв'язана [7,8]. Вона ускладнена ще й тим, що відповідні дослідження прецизійні, потребують застосування сучасного експериментального обладнання і програмних засобів, міждисциплінарних підходів.

Тому відповідні достовірні дані стосовно взаємодії між матеріалами за тертя мають особливе значення.

Мета роботи – встановити якісні та кількісні зміни хімічного складу поверхонь тертя та прилеглих до них шарів після фрикційної взаємодії в умовах обмеженого мащення на етапі усталеного зношування деяких матеріалів, які широко застосовуються як конструкційні або їх основа для елементів трібовузлів.

Таблиця 1

Хімічний склад матеріалів для випроб тертям

Хім. ел.	Дуралюмін		Сплав ВТЗ-1		Сталь 38Х2НМА (контртіло)	
	<i>mass., %</i>	<i>at., %</i>	<i>mass., %</i>	<i>at., %</i>	<i>mass., %</i>	<i>at., %</i>
Mg	1,511	1,731	-	-	-	-
Al	92,656	95,645	5,168	8,919	-	-
V	0,251	0,014	-	-	0,179	0,192
Cr	0,024	0,012	1,490	1,335	0,974	1,023
Mn	0,601	0,305	-	-	0,719	0,715
Fe	0,349	0,174	0,521	0,434	95,679	93,603
Ni	0,034	0,016	-	-	1,49	1,394
Cu	4,681	2,051	-	-	-	-
Zn	0,120	0,051	-	-	-	-
Si	-	-	0,187	0,310	0,26	0,499
Ti	-	-	90,478	87,955	-	-
Mo	-	-	2,156	1,046	0,14	0,685
C	-	-	-	-	0,56	2,490

Таблиця 2

Хімічний склад зовнішнього шару поверхонь тертя зразків міді, дуралюміну, сплаву ВТЗ-1 та контртіла зі сталі 38Х2НМА (*%*, *at.*) у вихідному стані

Х. ел	мідь	контр тіло	Дурал.	Контр тіло	титан	Контр тіло
Cl	9,581	10,2866	-	1,2023	2,164	1,6740
Cr	0,000	0,0114	0,0304	0,0260	1,485	1,8246
Mn	0,000	0,0729	0,2753	0,2468	0,061	0,7708
Fe	0,284	3,4888	0,3253	1,1150	10,683	24,833
Ni	0,021	0,000	0,0120	0,0276	0,201	1,3419
Cu	90,014	85,1402	2,2143	1,8676	-	-
Mg	-	-	1,4076	1,384	-	0,689
Al	-	-	91,9000	94,0288	6,056	-
V	-	-	3,8350	0,021	-	0,131
Zn	-	-	-	0,016	-	-
Mo	-	-	-	0,0652	1,149	0,8316
Si	-	-	-	-	0,342	0,4727
Ti	-	-	-	-	77,86	67,4321

Таблиця 3

Зміна хімічного складу зовнішніх шарів поверхонь міді, дуралюмінію, сплаву ВТЗ-1 та сталі 38Х2НМА (%*at*) після тертя

Х.ел.	Трибопари					
	зразок	контртіло	зразок	контртіло	зразок	контртіло
	мідь	38Х2НМА	дуралюмін	38Х2НМА	титан	38Х2НМА
Cl	+*9,5813	+*10,2866	сліди	+*1,2023	+*2,1640	+*1,6740
Cr	-	- 1,0115	- 0,018	- 0,9969	+0,1507	+0,8017
Mn	-	- 0,6418	- 0,0293	-0,4679	+*0,0612	+0,0561
Fe	+*0,2836	- 90,1144	+0,1515	- 92,4882	+10,2486	- 68,7702
Ni	+*0,0210	-1,3937	- 0,0043	- 1,3661	+*0,2008	- 0,5951
Cu	- 9,9759	+*85,1402	+0,1628	+*1,8676	-	-
Mg	-	-	- 0,3233	+*1,3843	-	+*0,6888
Al	-	-	-3,7452	+*94,0288	- 2,8636	-
V	-	- 0,1924-	+3,8213	- 0,1716	-	- 0,0610
Zn	-	-	- 0,0511	+*0,0155	-	-
Mo	-	0,6849	-	- 0,6197	+1,1026	+0,1467
Si	-	- 0,4989-	-	- 0,4989	+0,0313	- 0,0262
Ti	-	-	-	-	-10,0956	+*67,4321

“-“, “*” - зменшення, збільшення концентрації, * - новий перенесений елемент

I. Експериментальна частина

Обґрунтування вибору матеріалів та методи досліджень. В роботі моделювався процес тертя за схемою “палець – диск” між зразками з міді (чистота 99,9%), титанового ($\alpha\beta$)-сплаву мартенситного типу ВТЗ-1, дуралюмінію і контртілом зі сталі 38Х2НМА у мастил з хлористою присадкою. Хімічний склад матеріалів наведено в табл. 1.

Хлоридна присадка до мастила застосовується для пом'якшення режимів тертя в умовах граничного мащення, захисту металевих поверхонь від руйнування при розриві плівки мастила, а також для розширення діапазонів навантажень, температури і швидкості ковзання.

Споріднені леговані сталі 38Х2НМА, 30ХН2МФА завдяки оптимальним фізико-механічним властивостям та здатності до хіміко-термічної обробки широко застосовуються у трибовузлах виробів загального машинобудування та спецтехніки [9]. Їх зношення мінімізують мащенням. Титан і сплави на його основі завдяки унікальній сукупності фізико-механічних і хімічних властивостей, все ширше застосовуються як матеріал для елементів трибоспрямижень в авіаракетній і хімічній промисловостях, криогенній техніці, ядерній енергетиці, для виробництва біоімплантів тощо [10]. Проте титан має ряд недоліків, зокрема схильність до захоплення з багатьма металами і сплавами та до водневого зношення. Тому існує проблема наукового обґрунтування вибору матеріалів, спряжених з титаном і сплавами на його основі та мастильних речовин. Мідь і сплави на її основі та антифрикційні композиції з її добавками широко застосовуються в реальних парах тертя та

більш складних трибосистемах. Відомо, що в трибоспрямиженнях з міддю можлива беззношуваність (ефект встановлений Гаркуновим [11]), але її прояви не піддаються прогнозуванню, а механізм до кінця не розкритий і залишається дискусійним [11]. Алюміній і його сплави продовжують удосконалюватись як основа підшипників ковзання, струмом'ємних елементів, запірної арматури тощо [12].

Мікрорентгеноспектральні дослідження поверхневих шарів після тертя проводили на рентгенівському мікрозонді MS-46, CAMECA. У процесі сканування поперечних до поверхні шліфів записували розподіл основних хімічних елементів та їх концентрацію. Також проводили кількісний аналіз складу новоутворених шарів - вторинних структур за прийнятою в трибології термінологією. Для цього були виготовлені косі шліфи під кутом до поверхонь тертя зразків та відповідних контртіл (на їх поверхні також виявлено вторинні структури). Це дозволило збільшити лінійні розміри перерізу шарів до 30 раз. Аналіз проводився поточною за режиму зонду 20 кВ, 25 нА. З метою збереження поверхневих продуктів їх фіксували перед виготовленням шліфів електролітичним осадженням міді, причому поверхня тертя на мідному взірці попередньо декорували тонким шаром срібла [13-15]. На зображеннях мікроструктур шар осадженої міді - В (рис. 1). Інтенсивності спектральних ліній в досліджуваних об'єктах вимірювалися відносно їх інтенсивностей для чистих елементів – еталонів. Інтенсивність $K\alpha$ - ліній Cl вимірювалися відносно NaCl. Розрахунок концентрації проводився за програмою, яка враховує поправки на атомний номер, поглинання і флуоресценцію. Отримані концентрації нормувалися до 100%.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено, що в процесі випроб біля поверхонь тертя зразків з міді та титанового сплаву відбувається локалізація пластичної деформації. На рис. 1 наведено зображення мікроструктури приповерхневих зон цих зразків після хімічного травлення. Над недеформованим основним металом зразків (2) міститься зона пластичної деформації (А), а над нею – дрібнодисперсний шар (1) товщиною

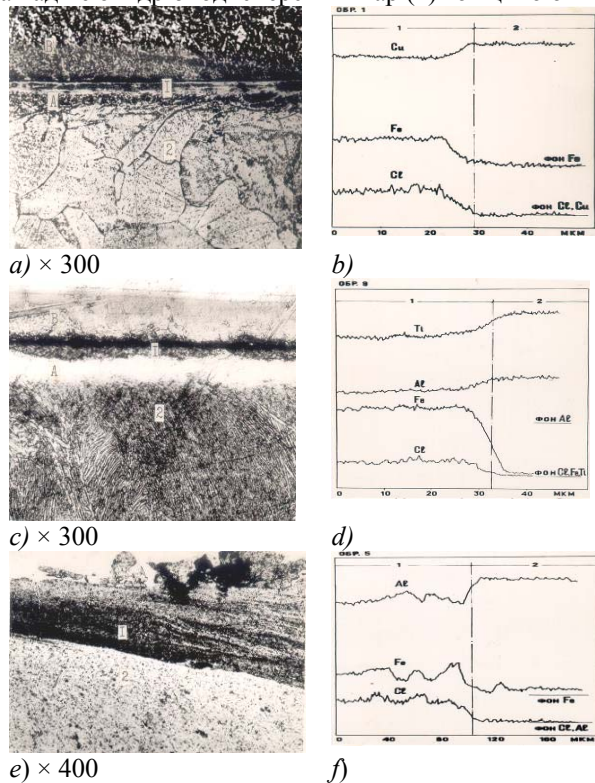


Рис. 1. Зображення мікроструктури приповерхневої області (поперечні шліфи) після тертя зразків із міді (а), сплаву ВТ3-1(с), дуралюмінію(е) та відповідні профілі розподілу деяких елементів(б,д,ф): 1 – поверхневий шар, 2 – основний метал.

приблизно 30 мкм. Слід відмітити, що шар утворений на поверхні дуралюмінію, візуально неоднорідний, з прошарками і значно більший за розмірами: $200 \div 300$ мкм.

Виявлено, що хімічний склад зони локалізації пластичної деформації ідентичний складу основного металу, а поверхневий шар утворений, як правило, інгредієнтами мастила (хлором) та металу зразків: міді – для мідного зразка, титану та алюмінію – для зразка зі сплаву ВТ3-1. Крім того, у всіх випадках фіксується присутність відносно великої кількості заліза, джерелом якого може бути лише контртіло. Останнє свідчить про те, що в зонах фактичного контакту між матеріалами зразків і контртілом відбувається інтенсивне масоперенесення. З метою встановлення його направленості та детального вивчення концентраційних змін та хімічного складу поверхневих шарів аналізувались дані з косих шліфів

не лише зразків, а і контртіла (сталь 38Х2НМА).

На рис. 2 наведено зображення мікроструктур з косих шліфів поверхонь тертя зразків і їх контртіл в рентгенівських променях основних хімічних елементів, які присутні в даному зразку і в поглинутих електронах. В табл. 2 наведені хімічні склади шарів. Детальний аналіз зображень з відповідних ділянок косих та їх хімічного складу свідчить, що після тертя на поверхнях утворюються продукти фізико-хімічних реакцій та поверхневого руйнування контактуючих тіл, як правило, у вигляді дефектних прошарків, які прилягають до основи (табл. 2). Останні за складом і вмістом хімічних елементів суттєво відрізняються від внутрішніх об'ємів металу. Згідно з табл.3 та рис 2,3, у поверхневих шарах мідного зразка суттєво збільшується концентрація хлору, заліза і нікелю та зменшується концентрація міді. На відповідному контртілі фіксується виникнення хлору, міді та зменшення концентрації заліза, хрому, нікелю марганцю, вуглецю.

На дуралюмінієвій поверхні після тертя утворюються шари, в яких порівняно з матрицею зростає кількість заліза, міді, ванадію, виникають сліди хлору і зменшується концентрація решти елементів, що входять до неї. Проте на контртілі, крім хлору, зафіксовано появу цілої гами нових для нього елементів - міді, магнію, алюмінію, цинку та дефіцит хрому, марганцю, нікелю, заліза, ванадію, молібдену, кремнію, вуглецю.

Для титанового сплаву в поверхневих шарах характерна поява хлору, марганцю, нікелю, суттєве зростання концентрації хрому, заліза, молібдену і кремнію та зменшення вмісту алюмінію і титану. На спряженому контртілі зафіксовано нові елементи – хлор, марганець, титан. Збільшується концентрація хрому, марганцю і молібдену та зменшується вміст заліза, нікелю, ванадію, кремнію, вуглецю.

Наведене свідчить, що в процесі тертя між елементами системи «поверхні тертя - середовище (олива)» відбувається інтенсивне масоперенесення хімічних елементів, які входять до складу як металів, так і оливи (рис.4). Для кожного конкретного випадку особливості формування та структура поверхневих шарів, концентраційні зміни будуть залежати як від зовнішніх параметрів тертя, так і від складу та природи конкретних елементів трібосистеми.

Складові механізми масоперенесення навіть в рамках однієї системи, але для різних її елементів можуть бути різними. Згідно з отриманими результатами, при терті між міддю і сталлю відбувається перенесення міді на сталь, заліза і нікелю на мідь (на порядок більше) і атомів хлору з оливи на обидва матеріали. Крім того, очевидно, випадають в осад або вступають в хімічну реакцію з оливою хром, марганець, ванадій, молібден, кремній, вуглець. Перевищення номінальної концентрації нікелю свідчить про одночасну дію принаймні двох факторів - виведення його з матриці в поверхневій нерозчинній сполуки та висхідну дифузію з внутрішнього об'єму в область з підвищеною

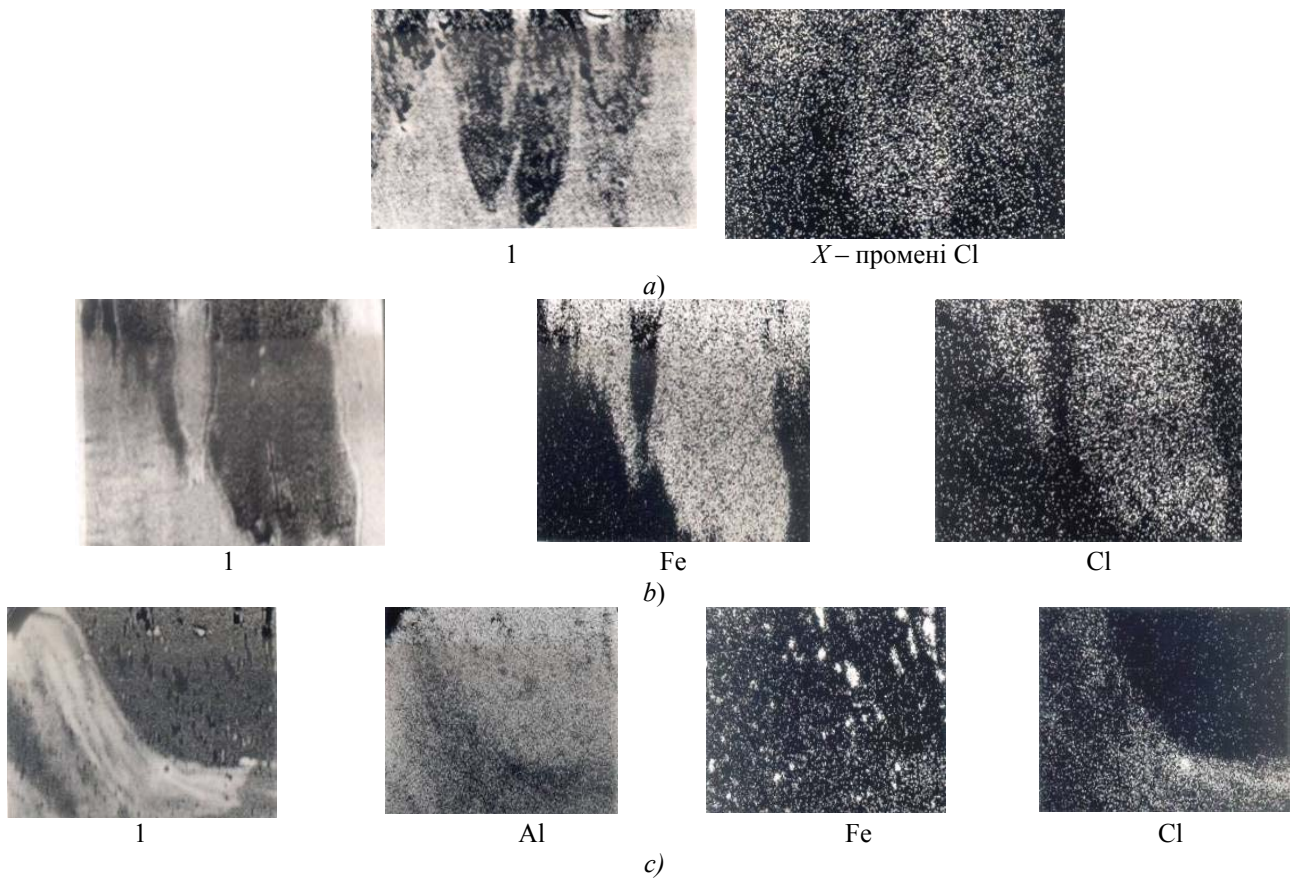


Рис. 2. Мікроструктура (косі шліфи) (1) та розподіл деяких елементів (X-промені поглинання) шарів прилеглих до поверхонь тертя зразків з *a)* міді, *b)* титанового сплаву, *c)* дуралюмінію; ділянки розмірами 100×100 мкм та 200×200 мкм (*b, c*).

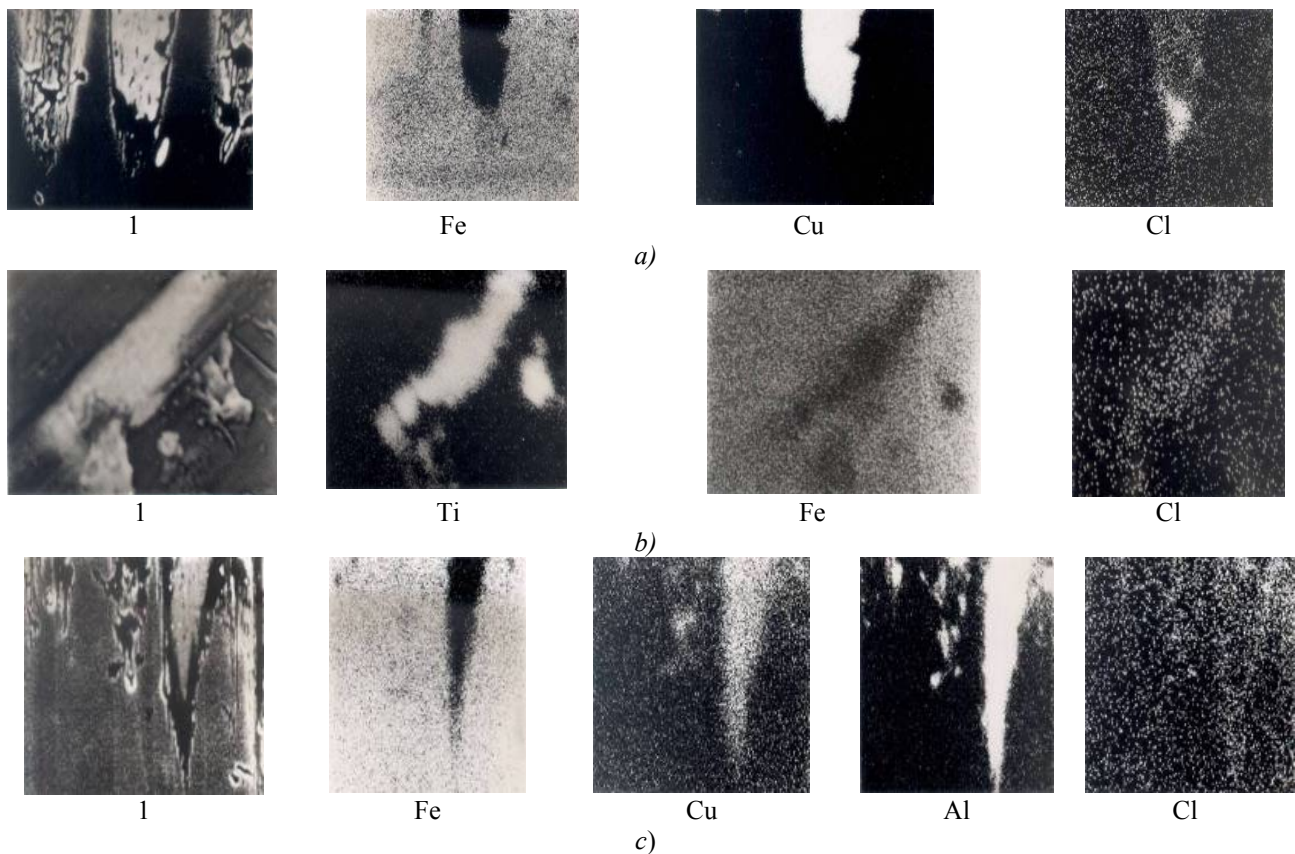


Рис. 3. Мікроструктура (1) та розподіл деяких елементів (X-промені поглинання) шарів, прилеглих до поверхонь тертя сталевих констрлів після контакту з міддю *a)*, титановим сплавом *b)* та дуралюмінієм *c)* з ділянок розмірами 200×200 мкм (*a, c*) та 100×100 мкм- (*b*)(косі шліфи).

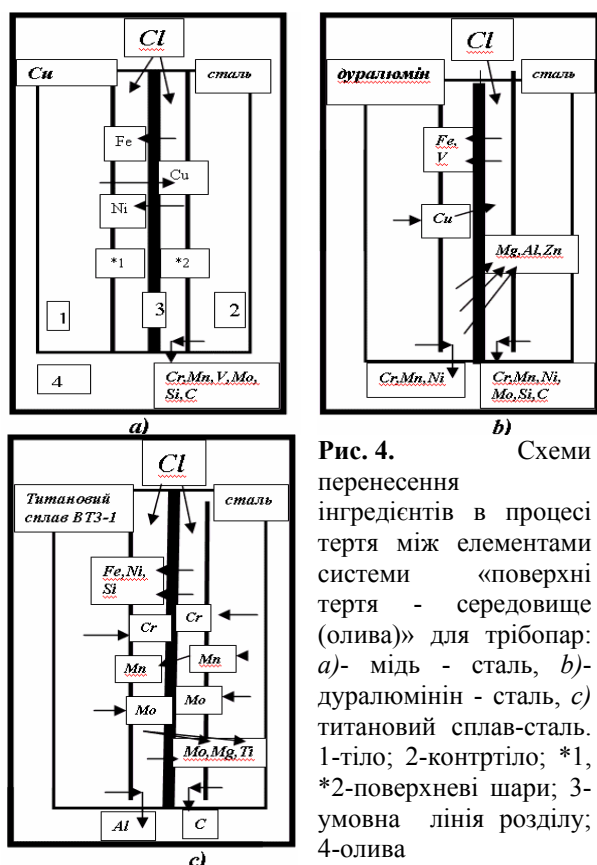


Рис. 4. Схеми перенесення інгредієнтів в процесі тертя між елементами системи «поверхні тертя - середовище (олива)» для трибопар: а)- мідь - сталь, б)- дуралюмінін - сталь, в) титановий сплав-сталь. 1-тіло; 2-контртіло; *1, *2-поверхні шари; 3-умовна лінія розділу; 4-олива

температурою, що має місце при терті. Роль тепловиділення в масоперенесенні підтверджується і тим, що у деяких випадках (рис.4 в, с) концентрація легуючих у поверхневих шарах після тертя вища, ніж в об'ємі.

Висновки

Згідно з отриманими результатами, при призначенні матеріалів для виготовлення деталей, які будуть експлуатуватися в умовах тертя, особливо з обмеженим мащенням, слід брати до уваги цілий ряд фізико-хімічних процесів, які ним ініціюються. Зокрема, дифузію легуючих елементів до поверхні тертя або розділу між твердою і рідкою (олива) фазами, одностороннє або двостороннє формування поверхневих шарів, об'єднання їх у квазів'язке третє тіло, виведення легуючих елементів із контактної зони в осад у вигляді продуктів реакцій та руйнування чи на атомарному рівні, роль складових оливи, особливо реакційно активних до основного металу та легуючих. Тобто, необхідно розробити принципи вибору легуючих елементів з урахуванням їх ролі у процесах зношування та формуванні оптимальних за фізико-механічними властивостями шарів (вторинних структур) на контактних поверхнях стосовно конкретної трибосистем та умов її експлуатації, які дозволили б реалізувати в повній мірі ефекти беззносності, в наслідок формування сервовітних плівок [11,16] чи структурного пристосування [17,18].

Широков В.В. – доктор технічних наук, завідувач відділу;

Білоус О. – кандидат технічних наук, доцент.

- [1] И.И. Беркович, Д.Г. Громаковский. *Трибология. Физические основы, механика и технические приложения: Учебник для вузов* / Под ред. Д.Г. Громаковского; Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 268 с. (2000).
- [2] Р. Марчак. Прошлое и будущее трибологии в Польше // *Вестник ДГТУ*, 5(3)(25), (2005).
- [3] П. Джост. Мировые достижения в области трибологии // *Трение и износ*, 7(4), сс. 593-603 (1986).
- [4] Л.А. Сосновский. *Трибофатика: о диалектике жизни*. Гомель: НПО Трибофатика, 17 с. (1999).
- [5] А.А. Силин. *Трение и мы*. Наука, М. 192 с. (1987).
- [6] *Справочник по триботехнике. Теоретические основы.* /Под ред. М. Хебды, А.В. Чичинадзе Машиностроение. М. Т. 1, 400 с. (1989).
- [7] И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. *Основы расчетов на трение и износ*. Машиностроение, М. 525с. (1977).
- [8] Д. Бакли. *Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии* / Под. ред. А.И. Свириденка. Машиностроение, М. 360 с. (1986).
- [9] С.Ю. Лопаткин, Р.Ю. Лопаткин. Модель протекания процессов изнашивания и восстановления рабочей поверхности канала ствола при трибохимическом взаимодействии // *Вісник СумДУ*, (13), (2004).
- [10] Идеи Споторно и их развитие сегодня // *Бюллетень Margo Interior* (3-4), (2003).
- [11] Д.Н. Гаркунов. *Триботехника (износ и безизносность)*, МСХА, М. 616 с. (2001).
- [12] Н.А. Буше. *Подшипники из алюминиевых сплавов*. Транспорт, М. 256 с. (1974).
- [13] В.В. Широков, О.В. Білоус, В.І. Гаршунов, І.О. Косско. // *Особливості фізико-хімічних процесів за контактної взаємодії на межі дуралюмінію зі сталлю 38Х2НМА / Эффе́кт. реалізації нау́чн., ресурсно́го и пром. потенціала в совр. умо́вях*. Мат. Шестой пром. конф. с межд. уч., 20-24февраля 2006 г., п. Славское «Карпать», 403-404 с.
- [14] В.В. Широков, О.В. Білоус, В.І. Гаршунов, І.О. Косско // *Утворення вторинних структур за контактної взаємодії між титановим сплавом і сталлю 38Х2НМА/ там же, Седьмой пром. конф., 12-16 февраля 2007г., 208-210с.*

- [15] В.В. Широков, О.В. Білоус // Масоперенесення в системі мідь-сталь за фрикційної взаємодії/ там же, Восьмой пром. конф., 11-17февраля 2008г.,235-237с.
- [16] А.М. Азаров. *Открытия ученых СССР*,Наук. думка, Киев. 508с. (1988).
- [17] Б.И. Костецкий, Л.И. Бершадский // Адаптивность и обучаемость трибосистем, Знание, Киев. УССР, 230 с. (1987).
- [18] Т.В. Тернова, М.В.Кіндрачук. Поверхневі вторинні структури в умовах граничного беззносного тертя // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(4), сс. 812-817 (2006).

V. Shyrokov¹, O. Bilous²

Features of Physical and Chemical Processes are Between the Metallic Friction

¹*Physics and mechanical institute the name of G.V. Karpenko of NAN of Ukraine,*
²*Lvov National agrarian university of V.V. Velykogo*

The modeling of friction process after a scheme “finger (copper, titanium ($\alpha + \beta$) alloy BT 3-1 and duralumin) – disk (steel 38X2HMA)” in oil with additive chloride agent has been executed. It is shown that intensive mass transfer of metal and lubrication components occurs. Result of mass transfer (formation of surface layers, change of chemistry) depend on external friction parameters and nature of tribosystem elements.