УДК 620.179.112

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ТРУЩИХСЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ ЭФФЕКТА БЕЗЫЗНОСНОСТИ

Малышев В.Н., Пичугин С.Д.

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Москва, e-mail: vmal@inbox.ru

Работа посвящена исследованиям процессов трения и изнашивания классической для условий избирательного переноса пары трения медный сплав – сталь в среде глицерина на начальных участках пути трения в диапазоне 70–2100 м. Были проведены рентгеноспектральные и рентгенофотоэлектронные исследования изменений элементного состава поверхностей в процессе взаимодействия триады трения. Установлено, что в начальный период трения происходят процессы микросхватывания и переноса медного сплава на сталь, а также абразивное и коррозионно-механическое изнашивание медного сплава. Отмечено, что на пути трения 70–700 м происходит резкое снижение содержания цинка на поверхности медного сплава и повышение содержания меди в поверхностном слое стального образца. Результаты рентгенофотоэлектронных исследований состава и толщины формируемых пленок на поверхностях трения пары медный сплав – сталь показали, что защитная металлсодержащая пленка с высокомолекулярным соединением формируется как на стальном образце, так и на медном сплаве. Причем, относительно тонкая вначале (порядка 40 нм) на участках пути трения 70–700 м, толщина этой пленки увеличивается примерно на порядок (до 600 нм) на пути трения 700–2100 м и обеспечивает высокую износостойкость и низкий коэффициент трения пары медный сплав – сталь в среде глицерина.

Ключевые слова: защитная металлсодержащая пленка, пара медный сплав – сталь, глицерин, микросхватывание, абразивное, коррозионно-механическое изнашивание

STUDY OF RUBBING SURFACES CHANGES UNDER THE EFFECT OF THE NO-WEAR CONDITIONS

Malyshev V.N., Pichugin S.D.

National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, e-mail: vmal@inbox.ru

The paper is devoted to studies of friction and wear processes of copper alloy – steel pair in glycerol which is classical for the conditions of selective transfer during friction in the initial sections of the friction path in the range of 70–2100 meters. X-ray spectral and X-ray photoelectronic studies of changes in the elemental composition of surfaces during the interaction of the friction triad were carried out. It was established that in the initial friction period micro gripping and transfer of the copper alloy to steel occur, as well as the abrasive and corrosion-mechanical wear of the copper alloy. It was noted that along the friction path of 70–700 meters there is a sharp decrease in the zinc content on the surface of the copper alloy and an increase in the copper content in the surface layer of the steel sample. The results of X-ray photoelectronic studies of films composition and thickness formed on the friction surfaces of a copper alloy-steel pair showed that a protective metal-containing film with a high molecular weight compound is formed both on a steel specimen and on a copper alloy. Notably, that the thickness of this film is relatively thin at first (about 40 nanometers) on sections of the friction path of 70–700 meters, then it increases by about an order (up to 600 nm) on the friction path of 700–2100 meters and provides high wear resistance and a low friction coefficient of copper alloy – steel pair in glycerol environment.

Keywords: protective metal-containing film, copper alloy – steel pair, glycerol, micro gripping, abrasive, mechanochemical wear

Важной технической задачей современного машиностроения является повышение износостойкости трущихся сопряжений машин и оборудования, увеличение срока их службы и снижение расходов на эксплуатацию, поскольку до 85 % выхода из строя машин и механизмов происходит, как правило, по причине их изнашивания [1].

Повышение износостойкости трибосопряжений является ключевым направлением по борьбе с изнашиванием на основе использования достижений трибологии, в частности открытия явления избирательного переноса (эффекта безызносности). В этих условиях процесс трения в паре медный сплав – сталь в среде глицерина или спиртоглицериновой смеси ведет к образованию на поверхностях трения сервовитной медьсодержащей пленки, в которой накопление дислокаций при ее деформировании поддерживается на некотором низком уровне, тем самым обеспечивая низкий коэффициент трения и высокую износостойкость подвижных сопряжений [2].

Исследованиям строения и элементного состава медьсодержащей пленки посвящено достаточно много работ [1, 3, 4], однако до сих пор нет однозначного подхода к механизму ее формирования. Причем большинство опубликованных исследований по составу и строению медьсодержащей пленки, как правило, выполнялись после окончания проведения экспериментов

и не оценивали эволюцию свойств поверхностей непосредственно в процессе взаимодействия триады трения.

Цель исследования: изучение изменений состава и толщины поверхностных пленок в процессе трения и изнашивания в паре медный сплав – сталь в условиях реализации эффекта безызносности в начальный период взаимодействия подвижного сопряжения.

Материалы и методы исследования

Для выполнения экспериментов использовалась машина трения СМЦ-2 по схеме трения «колодка – ролик» в режиме однонаправленного скольжения. В качестве роликов использовались стальные образцы из стали 40ХН, с твердостью HRC 50-55 и шероховатостью поверхности $R_a = 0,74$ мкм. Образцы колодки выполнялись из медных сплавов – латуни Л63, бронз БРАЖ9-4, БрОЦС5-5-5 с шероховатостью поверхности $R_a = 0,32$ мкм. Путь трения разбивали на 6 участков 0–70, 0–210, 0–350, 0–700, 0–1400, 0–2100 м для возможности оценки изменений в трущихся поверхностях пары медный сплав – сталь в зависимости от длины пути. В каждом эксперименте, на каждом участке пути трения, использовались новые образцы. Номинальная площадь контакта равнялась 1,0 см^2. Эксперименты проводили при скорости скольжения 1,0 м/с и удельной нагрузке 6,0 МПа. Выбор условий испытаний был обусловлен наиболее распространенными значениями скорости скольжения и удельной нагрузки для подобных пар трения. Износ образцов оценивали весовым методом с точностью до ±0,0001 г. Оценка микрогеометрии контактных поверхностей проводилась на профилографе-профилометре «Калибр» модели 1730311.

Поверхности трения анализировали на растровом электронном микроскопе с рентгеноспектральной приставкой «Камека», а также сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Leo – 430i с рентгеноспектральным микроанализатором Oxford Instruments с энергодисперсионным детектором. Состав поверхностных слоев в зоне трения как стальных образцов, так и медного сплава, а также толщины сформировавшихся защитных пленок в динамике пути трения изучали с помощью рентгенофотоэлектронного спектрометра ESCALab 5 (Vacuum Generators, GB).

Результаты исследования и их обсуждение

Во всех трех исследованных медных сплавах (латунь Л63 и бронзы БрАЖ9-4, БрОЦС5-5-5) при контакте со сталью в среде глицерина на поверхностях формируется медьсодержащая пленка, однако химический состав медных сплавов оказывает влияние на триботехнические характеристики подвижных сопряжений. При этом наименьший коэффициент трения и износ отмечается при работе трибосопряжения латунь – сталь. В табл. 1 представлены изменения триботехнических характеристик в зависимости от пути трения для пары латунь Л63 – сталь 40ХН в глицерине.

Таблица 1

Триботехнические характеристики пары латунь – сталь при испытании в глицерине на различных участках пути трения

№ п/п	Путь трения, м	Износ 10^{-4}, г		Коэффициент трения
		Сталь 40ХН	Латунь Л-63	
1	70	+1	2	0,020
2	210	+1	4	0,017
3	350	+2	7	0,015
4	700	+3	13	0,012
5	1400	+4	14	0,009
6	2100	+4	14	0,007

Данные табл. 1 указывают что масса стального ролика увеличивалась на всем изученном пути трения 0–2100 м. При этом износ колодки из латуни (Л63) вначале (на пути трения 70–700) м повышался, но затем стабилизировался. Величина износа колодки в глицерине в конце исследованного участка пути трения (2100 м) составила $14 \cdot 10^{-4}$ г, в то время как при аналогичных испытаниях колодка из бронзы БрАЖ9-4 имела величину $22 \cdot 10^{-4}$ г, а колодки из бронзы БрОЦС5-5-5 – $38 \cdot 10^{-4}$ г соответственно.

Кроме того, в паре Л63 – сталь при трении в глицерине на всем пути трения 0–2100 м коэффициент трения постепенно снижался и имел конечное значение 0,007, в то время как в паре БрАЖ9-4 – сталь на том же пути трения величина коэффициента трения была 0,010, а в паре БрОЦС5-5-5 – сталь – 0,017 соответственно. Поскольку наилучшие показатели триботехнических характеристик при трении в глицерине отмечались в паре латунь Л63– сталь 40ХН, то все дальнейшие исследования проводили с этой парой трения.

Для оценки влияния смазочной среды на триботехнические характеристики сопряжения был проведен цикл испытаний пар трения в индустриальном масле И-40А при тех же условиях. Данные исследования показали, что коэффициент трения в той же паре Л63 – сталь имел значение на порядок выше, чем при работе этой пары в глицерине, а износ колодки из латуни при трении в минеральном масле был более чем в 40 раз выше износа колодки, по сравнению с работой подвижного сопряжения в глицерине.

Влияние пути трения на изменение микрогеометрии контакта поверхностных слоев в паре латунь – сталь оценивали с использованием профилографа – профилометра после каждого цикла испытаний. Эти результаты представлены в табл. 2. Полученные данные указывают на постепенное снижение величин среднего арифметического отклонения неровностей профиля R_a, как для

поверхностного слоя стального образца, так и латуни. Следует отметить, что образующаяся на контактных поверхностях медьсодержащая пленка способствовала повышению качества зоны трения образцов.

Таблица 2

Микрогеометрия поверхностного слоя пары Л-63 – сталь 40ХН при трении в глицерине на разных участках пути трения

№ п/п	Путь трения, м	Сталь 40ХН, мкм	Латунь Л-63, мкм
		R_a	R_a
1	Исходное состояние	0,74	0,32
2	70	0,71	0,30
3	210	0,63	0,27
4	350	0,60	0,25
5	700	0,58	0,23
6	1400	0,56	0,17
7	2100	0,52	0,12

Подтверждением переноса элементов медного сплава (Cu и Zn) на стальную поверхность при трении в глицерине служат рентгеноспектральные исследования поверхности стальных образцов на растровом электронном микроскопе с рентгеноспектральной приставкой «Камека» (рис. 1). Из этих данных видно, что примерно в одних и тех же участках стальных образцов по линии сканирования отмечается присутствие меди и цинка. Полученные результаты позволяют утверждать, что в начальный период взаимодействия триады трения (70 м) в результате микросхватывания происходит перенос медного сплава на сталь. Более детальное изучение и определение элементов, образующихся на контактирующих поверхностях в паре Л63 – сталь, их размеров и формы, было проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа.

Количественное содержание элементов медного сплава и характер их распределения на поверхностях пары Л63-сталь, при испытании в глицерине проводили путем сканирования поверхностных слоев в характеристических рентгеновских лучах меди, цинка, железа, хрома и никеля.

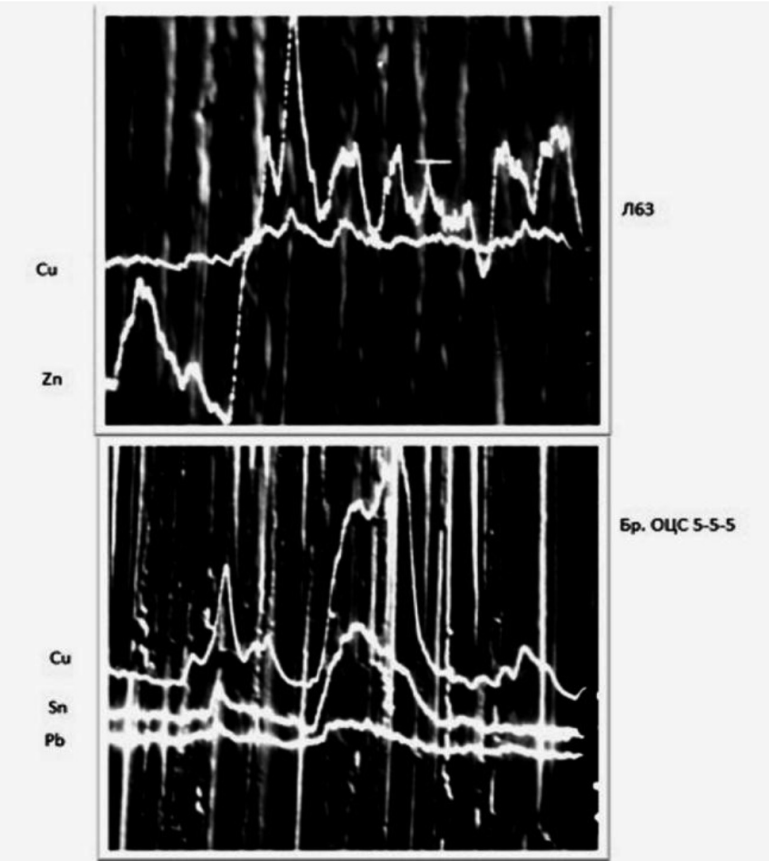

Рис. 1. Зона трения стальных образцов в паре с латунью Л-63 (а) и бронзой БрОЦС5-5-5 (б) в глицерине (увеличение в 1000 раз)

Было выявлено, что уже на пути трения 70 м в поверхностном слое медного сплава пропадали риски от технологической обработки и обнаруживались темные пятна взаимодействия среды с поверхностным слоем. Вследствие царапающего и режущего действия частиц продуктов изнашивания имело место легкое абразивное изнашивание медного сплава. В табл. 3 представлены рентгеноспектральные исследования изменений в составе поверхностного слоя латуни. Из таблицы видно, что с увеличением пути трения от 70 м до 700 м происходит увеличение содержания меди и значительное снижение содержания цинка. Так, если до испытаний среднее содержание меди в латуни Л63 составляло 63,95%, то на пути трения 700 м оно составило уже 89,17%. Среднее содержание цинка в медном сплаве вначале было 36,05%, а после трения в глицерине на пути 700 м, оно уменьшилось более чем в 3 раза. При дальнейшем же увеличении пути трения (700–2100 м) среднее содержание меди и цинка в поверхностном слое латуни практически не изменялось.

Таблица 3

Содержание элементов (Cu и Zn) в зоне трения латуни

№ п/п	Путь трения, м	медь	цинк
		Вес.%	Вес.%
1	До работы	64,63 63,30 63,94	35,37 36,70 36,06
среднее		63,95	36,05
2	70	67,37 65,99 69,33	32,63 34,01 30,67
среднее		67,56	32,44
3	210	77,16 78,32 83,10	22,84 21,68 16,90
среднее		79,53	20,47
4	350	84,21 87,03 79,80	15,79 12,97 20,20
среднее		83,68	16,32
5	700	86,51 93,27 90,19	13,49 6,73 9,81
среднее		89,99	10,27
6	1400	89,80 90,22 88,54	10,20 9,78 11,46
среднее		89,52	10,48
7	2100	85,50 91,01 91,00	14,50 8,99 9,00
среднее		89,17	10,83

Таким образом, можно предположить, что в результате окисления или трибодеструкции глицерина образуются коррозионно-активные соединения, которые оказывают коррозионно-механическое воздействие на медный сплав. При этом увеличение содержания меди в поверхностном слое латуни происходит с одновременным его обесцинкованием, что значительно снижает ее прочностные характеристики.

В табл. 4 представлены данные рентгеноспектрального анализа изменений содержания элементов в поверхностном слое стальных образцов. Результаты этих исследований показывают, что если вначале испытаний (на пути трения 70 м) среднее содержание меди и цинка в поверхности приблизительно одинаково, то с увеличением пути трения до 1400 м наблюдаются существенные различия. В частности, происходит резкое повышение содержания меди на участке пути трения 70–700 м, которое затем изменяется незначительно. Содержание цинка же с увеличением пути трения постепенно растет и достигает своего наибольшего значения 0,5% вес. Изменения содержания других элементов стальных образцов (Fe, Cr и Ni) в диапазоне пути трения не столь значительны.

Таблица 4

Содержание элементов в зоне трения стального образца

№ п/п	Путь трения, м	Cu	Zn	Fe	Cr	Ni
		Вес.%	Вес.%	Вес.%	Вес.%	Вес.%
1	70	0,13 0,28 0,43	– 0,65 –	97,97 97,45 98,00	1,11 1,03 1,15	0,79 0,58 0,42
среднее		0,28	0,22	97,80	1,09	0,59
2	210	0,24 0,06 1,42	0,24 – 0,62	98,33 98,67 95,98	1,19 0,97 1,21	– 0,30 0,76
среднее		0,57	0,29	97,66	1,12	0,35
3	350	1,25 1,48 1,47	– 0,55 0,44	98,04 97,98 98,43	1,32 1,11 1,07	0,39 0,58 –
среднее		1,40	0,33	98,15	1,16	0,32
4	700	2,47 2,36 2,51	– 0,65 0,58	98,21 91,38 97,27	1,20 1,12 1.24	0,52 0,29 0,40
среднее		2,44	0,41	95,62	1,19	0,40
5	1400	2,22 3,25 2,69	0,50 0,62 0,15	97,08 90,12 94,26	0,85 0,94 0,84	1,86 1,17 1,15
среднее		2,72	0,42	93,82	0,87	1,39
6	2100	3,78 3,19 1,13	0,61 0,57 0,38	98,95 97,92 98,48	1,24 1,35 1,11	0,16 0,42 0,44
среднее		2,80	0,52	98,53	1,23	0,34

Данные табл. 3 и 4 позволяют заключить, что увеличение содержания меди в поверхностном слое стальных образцов связано с резким уменьшением содержания цинка в латуни на пути трения 70–700 м, снижением прочностных свойств медного сплава и переносом меди на сталь в результате микросхватывания. Снижение содержания цинка в поверхностном слое медного сплава происходит в результате взаимодействия коррозионно-активных веществ с металлом в процессе трения. Химическим анализом и методом масс-спектроскопии в работе [5] было показано, что химические превращения глицерина при трении пары Л63-сталь приводят к образованию поверхностно-активных и коррозионно-активных веществ, интенсифицируют процесс поверхностного диспергирования при трении, в соответствии с эффектом П.А. Ребиндера, и оказывают пластифицирующее действие.

Состав поверхностных слоев в зоне трения как стального, так и медного сплавов, а также толщины сформировавшихся защитных пленок в динамике пути трения изучали с помощью рентгенофотоэлектронного спектрометра ESCALab 5 (Vacuum Generators, GB).

В табл. 5 представлены результаты рентгенофотоэлектронных исследований состава поверхности латуни, работавшей в паре со сталью в глицерине.

Таблица 5

Состав и толщина металлсодержащей пленки на поверхности латуни Л-63 в зависимости от пути трения

№ п/п	Путь трения, м	Толщина пленки, нм	Элементный состав
1	70	40	Cu, Cu_2O, ZnO, C
2	210	40	Cu, Cu_2O, ZnO, C
3	350	40	Cu, Cu_2O, ZnO, C
4	700	40	Cu, Cu_2O, ZnO, C
5	1400	600	Cu_2O, C, ZnO
6	2100	600	Cu_2O, C, ZnO

Из данных табл. 5 следует, что толщина и состав металлсодержащей пленки в поверхностном слое медного сплава в диапазоне пути трения 70–700 м практически не изменяется. Формируется защитная пленка, толщиной порядка 40 нм, состоящая из металлической меди, углерода и окисленных соединений меди и цинка. Однако в диапазоне пути трения от 700 до 1400 м толщина металлсодержащей пленки увеличивается более чем на порядок (до 600 нм), и в ее составе медь в металлическом состоянии отсутствует. Дальнейшее увеличение пути трения до 2100 м не оказывает существенного влияния на толщину и состав металлсодержащей пленки. Общая картина изменений состава, структуры и толщины металлсодержащей пленки на поверхности медного сплава представлена на рис. 2.

Аналогичные послойные исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров на поверхности стальных образцов, работавших в паре с латунью в среде глицерина на пути трения 70–2100 м, позволили получить картину изменений элементного состава, структуры и толщины металлсодержащей пленки на поверхности трения стальных образцов, которые представлены в табл. 6. Эти данные свидетельствуют о том, что в состав защитной пленки на стальных образцах на пути трения 70 м входят Fe и его окисленные соединения, а также Cu и Zn, которые обнаруживаются в металлическом состоянии, вследствие процесса микросхватывания с поверхностным слоем латунного образца.

Углерод, обнаруженный на поверхности стальных образцов, находится в соединении с кислородом. Помимо этого, в поверхностном слое присутствуют адсорбционные молекулы воды и гидроксильные группы OH. При дальнейшем увеличении пути трения пары латунь – сталь в глицерине до 210 м в составе и толщине пленки практически не происходило изменений.

Как было отмечено ранее, в начальный период взаимодействия контактных поверхностей имело место микросхватывание и механическое изнашивание медного сплава. При этом окисленные соединения поверхностного слоя меди переходили в глицерин. Это способствовало окислению глицерина до кислот (муравьиной и щавелевой), причем в качестве побочного продукта образовывалась вода. Можно предположить, что в диапазоне пути трения от 70 до 210 м пары латунь – сталь происходило окисление глицерина и накопление кислот, а в зоне трения появлялись адсорбционные молекулы воды и гидроксильные группы, по всей видимости, из воздуха.

На участках пути трения 350–700 м в состав пленки поверхности трения стальных образцов входят C, Fe и его окисленные соединения, а также Cu и Zn в металлическом состоянии. На этих участках пути трения имело место абразивное и коррозионно-механическое изнашивание латуни, а также увеличение содержания меди и цинка в зоне трения стальных образцов. Вполне допустимо, что здесь происходило также взаимодействие образовавшихся из глицерина кислот с соединениями меди и образование катализаторов.

Таблица 6

Состав и толщина металлсодержащей пленки на стальном образце в зависимости от пути трения

№ п/п	Путь трения, м	Толщина пленки, нм	Элементный состав
1	70	50	C=O, Fe, FeO, Fe_2O_3, H_2O, OH, Cu, Zn
2	210	50	C, Fe, FeO, Fe_2O_3, H_2O, OH, Cu, Zn
3	350	50	C, Fe, FeO, Fe_2O_3, Cu, Zn
4	700	50	C, Fe, FeO, Fe_2O_3, Cu, Zn
5	1400	600	C, Fe, FeO, Fe_2O_3, Cu_2O, ZnO
6	2100	600	C, Fe, FeO, Fe_2O_3, Cu_2O, ZnO

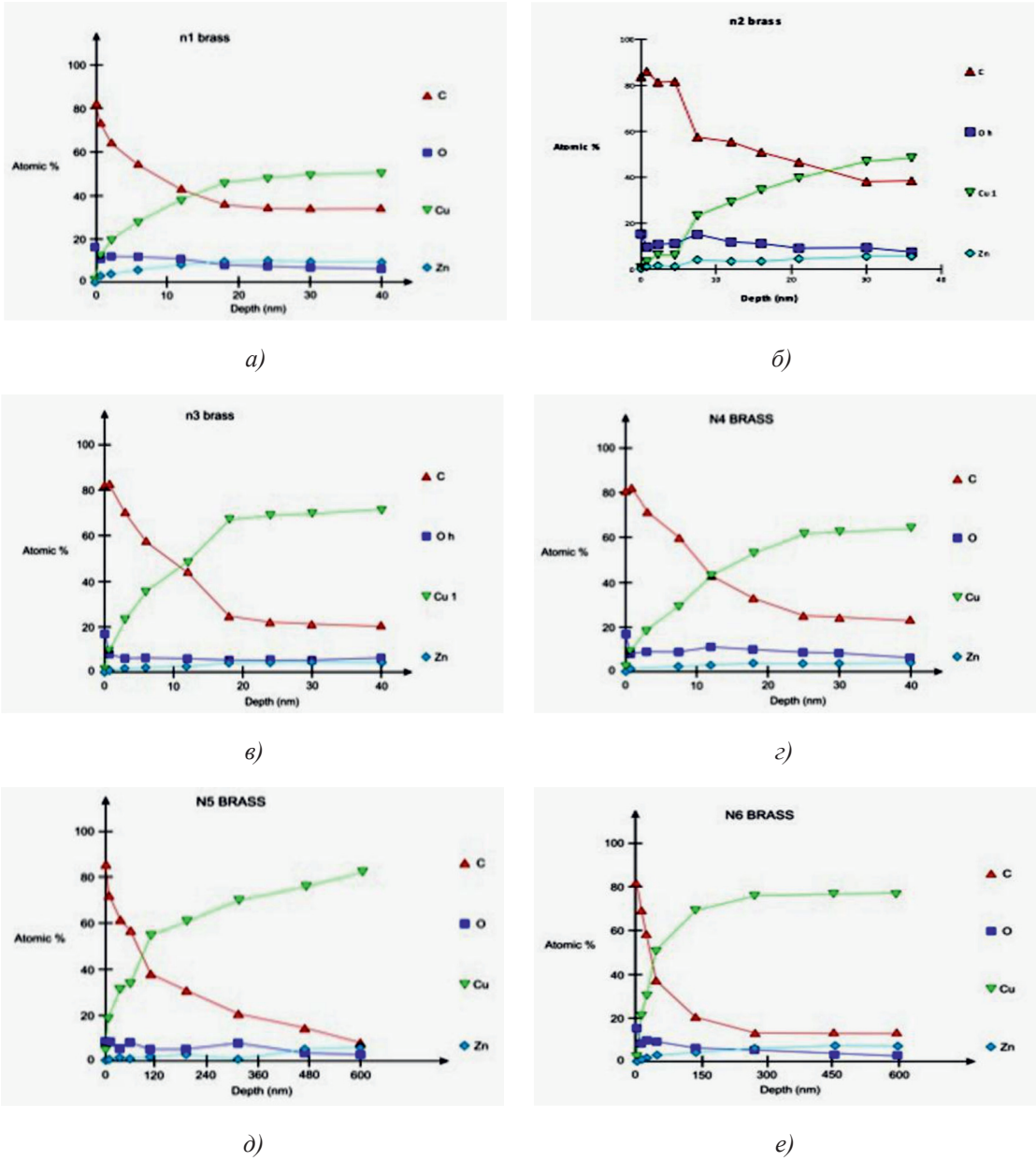

Рис. 2. Элементный состав, структура и толщина металлсодержащей пленки на поверхности латуни при изнашивании в глицерине на участках пути трения, м: а – 70; б – 210; в – 350; г – 700; д – 1400; е – 2100

В диапазоне пути трения 700–1400 м пары латунь – сталь медь и цинк в металлическом состоянии уже отсутствуют, а толщина пленки на стальном образце также увеличивается более чем на порядок (до 600 нм). Причем характерно, что на этом участке пути работы пары на поверхностях трения формируется пленка с металлсодержащим высокомолекулярным соединением [6]. Как показали исследования [7], наличие высокомолекулярного соединения в составе металлсодержащей пленки подтверждается полосами поглощения инфракрасного спектра в области 1300–700 $см^{-1}$, которые связаны с присутствием структур С-О-С-О-С, а также С=С. Процессы взаимодействия на поверхностях трения стабилизируются, износ минимален (практически отсутствует).

На следующем участке пути трения 1400–2100 м состав и толщина пленки на поверхности стального образца практически не претерпевает изменений. На поверхностях трения как стального образца, так и медного сплава одновременно формируется высокомолекулярная металлсодержащая пленка на подслое окисленных соединений меди, цинка и железа, обеспечивающая низкий коэффициент трения и высокую износостойкость пары латунь – сталь в глицерине. При этом по всей толщине металлсодержащей пленки наряду с медью присутствует также и цинк.

Выводы

Проведенные исследования показывают, что при взаимодействии пары латунь – сталь в глицерине происходят процессы микросхватывания, механического, коррозионно-механического и абразивного изнашивания медного сплава. Содержание меди в поверхностном слое латуни увеличивается по мере увеличения пути трения и наиболее интенсивно в диапазоне 350–700 м, а содержание цинка, наоборот, снижается и происходит обесцинкование латуни. Следует также отметить, что на подслое окисленных соединений меди, цинка и железа в диапазоне пути трения 700–1400 м в поверхностном слое как стального образца, так и латуни одновременно формируется высокомолекулярная металлсодержащая пленка толщиной 0,6 мкм, обеспечивающая высокие триботехнические характеристики сопряжения.

Список литературы

1. Гаркунов Д.Н., Мельников Э.Л., Гаврилюк В.С. Триботехника: учеб. пособие. М.: КноРус, 2011. 408 с.

2. Бурлакова В.Э. Трибохимия эффекта безызносности. Ростов н/Д.: ДГТУ, 2005. 209 с.

3. Поляков С.А. Самоорганизация при трении и эффект безызносности. М.: МСХА, 2009. 108 с.

4. Пичугин В.Ф., Щербинин В.М. Исследование зоны трения пар медный, алюминиевый сплав – сталь, изношенных в глицерине // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2009. № 9. С. 27–33.

5. Симаков Ю.С., Михин Н.М. О механизме избирательного переноса. Сб. Избирательный перенос при трении. М.: Наука, 1975. С. 6–9.

6. Пичугин С.Д. Исследование функциональных групп в составе медьсодержащей пленки // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2013. № 10. С. 46–48.

7. Pichugin S.D., Malyshev V.N. Infrared Spectral Studies of Copper-containing Film on the Steel Sample. International Journal of Organic Chemistry. 2015. № 5. P. 10–14. DOI: 10.4236/ijoc.2015.51002.