

ФИЗИКА ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ

PACS numbers: 06.60.Vz, 62.20.Qp, 68.35.Ct, 81.07.Bc, 81.16.Rf, 81.40.Pq, 82.80.Pv

Влияние активных элементов смазочно-охлаждающих жидкостей на формирование и свойства износостойких ультрадисперсных и наноструктурных слоёв трения сталей

В. В. Тихонович

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Показано, что износостойкие поверхностные сверхмелкозернистые слои трения являются продуктом многоцветного наложения на контактирующие поверхности прилегающих к пятнам контакта микрообъёмов металла. Интенсивная пластическая деформация наслаивающегося металла приводит к значительной фрагментации его структуры, растворению имеющейся в исходных металлах карбидной фазы и насыщению металла кислородом при трении в водной среде. Введение в воду концентратов смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) вызывает дополнительное насыщение наслаивающегося металла атомами углерода, фосфора, серы и хлора. Это приводит к тому, что введение в воду концентратов СОЖ «Аквол-15П» и «Синтал-2» увеличивает толщину поверхностных слоёв трения в 6–8 раз и сокращает время, необходимое для перехода пар трения в стационарный режим работы с минимальными износом и коэффициентом трения, в 1,5–2 раза. Насыщение износостойких поверхностных слоёв трения атомами фосфора и серы при использовании СОЖ с активными антизадирными и противоизносными присадками на основе этих элементов снижает их стойкость к разрушению в условиях многократно повторяющихся термомеханических ударных нагрузок. Насыщение поверхностных слоёв трения атомами хлора при использовании СОЖ с активной хлорсодержащей присадкой не снижает трещиностойкость этих слоёв.

Встановлено, що зносостійкі поверхневі наддрібнозернисті шари тертя є продуктом багаторазового нашарування на контактувальні поверхні прилеглих до плям контакту мікрооб'ємів металу. Інтенсивна пластична деформація металу, що нашаровується, спричиняє значну фрагментацію його структури, розчинення наявної у вихідних металах карбідної фази та насичення металу Оксигеном при терті у водному середовищі. Введення у воду концентратів мастильно-охолоджувальних рідин (МОР) спричиняє додаткове насичення металу, що нашаровується, атомами Карбону, Фосфору, Сульфору та Хлору. Це приводить до того, що введення у воду кон-

центратів МОР «Аквол-15П» и «Синтал-2» збільшує товщину поверхневих шарів тертя у 6–8 разів і скорочує час, необхідний для переходу пар тертя в стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя, в 1,5–2 рази. Насичення зносостійких поверхневих шарів тертя атомами Фосфору та Сульфуру при застосуванні МОР з активними антизадирними та протизносними присадками на основі цих елементів, знижує їхню стійкість до руйнування в умовах багаторазово повторюваних термомеханічних ударних навантажень. Насичення поверхневих шарів тертя атомами Хлору при застосуванні МОР з активним хлорвмісною присадкою не знижує тріщиностійкість цих шарів.

Wear-resistant surface layers of friction are the product of multiple layers on the contacting surfaces adjacent to the contact-patch microvolumes of the metal. Severe plastic deformation of the layering metal leads to fragmentation of its structure, dissolution of carbide phase existing in the initial metal, and saturation of metal with oxygen from the water-working environment. Introduction of concentrates of lubrication-cooling liquids to water leads to an additional saturation of layering metal with carbon, phosphorus, sulphur, and chlorine atoms. This leads to the effect of introduction of the 'Aqual-15P' and 'Sintal-2' lubrication-cooling liquid concentrates to water that increases the thickness of the wear-resistant surface layers of friction by 6–8 times and reduces the time required for transition of friction pairs into stationary mode with minimum wear and coefficient of friction by 1.5–2 times. Saturation of friction wear-resistant surface layers with sulphur and phosphorus atoms decreases their resistance to destruction under thermomechanical impact loads. Saturation of friction wear-resistant surface layers with chlorine atoms does not decrease their fracture toughness.

Ключевые слова: трение, наноструктура, ультрадисперсная структура, импульсные термомеханические воздействия, смазочно-охлаждающие жидкости.

(Получено 18 августа 2014 г.; окончат. вариант — 15 апреля 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Практически любое воздействие на материал узлов трения машин и механизмов передаётся через рабочую поверхность, поэтому свойства её поверхностных слоёв, как правило, определяют поведение и эксплуатационные характеристики всего изделия. Материал поверхностных слоёв трущихся тел может существенно отличаться от исходных металлов. Это связано с тем, что микрообъёмы металла взаимодействующих микронеровностей подвергаются интенсивным импульсным внешним воздействиям. Структурно-фазовые превращения в них могут коренным образом отличаться от традиционных механизмов физико-химических взаимодействий металлов в условиях близких к равновесным.

Существенное влияние на эти процессы оказывают активные хи-

мические элементы рабочей среды. В работах [1, 2] была доказана их важная роль в формировании на поверхностях трения качественно новых износостойких ультрадисперсных и наноструктурных материалов, которые образуются в результате высокоэнергетических импульсных воздействий в пятнах контакта трущихся тел, и не могут быть получены в обычных условиях.

В последнее время широкое применение в управлении физико-химическими процессами, протекающими в контактной зоне трущихся тел, находит введение в смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) химически активных по отношению к металлу элементов в виде противозадирных и антиизносных органических присадок, содержащих в молекуле активные атомы фосфора, серы и хлора. Большинство работ ограничивает их действие на процессы трения следующим: адсорбцией присадок на поверхностях трения, химическими превращениями (как правило, разложением) присадок при повышенных температурах, в местах фактического контакта взаимодействующих поверхностей, и химическим взаимодействием наиболее активных продуктов разложения присадок с поверхностями трения [3–6]. При этом мало внимания уделяется изучению влияния присадок и других компонентов СОЖ на физические процессы, происходящие в объёме приповерхностных слоёв металлов при трении.

Поэтому комплексное исследование влияния активных химических элементов СОЖ на закономерности формирования и свойства износостойких ультрадисперсных и наноструктурных поверхностных слоёв трения сталей имеет большое значение как для развития наших знаний в области фундаментальной и прикладной физики, так и для научно-обоснованного выбора трибосистем и СОЖ при заданных условиях эксплуатации.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материалов для исследования были выбраны стали 120X15 и 20X13. Их выбор был обусловлен тем, что эти высокохромистые стали используются для изготовления работающих в активных средах узлов трения насосного оборудования энергетической, нефтедобывающей и горно-обогатительной отраслей хозяйства [7].

Испытания материалов на трение выполнялись на стандартной машине трения 2070СМТ-1 в условиях трения скольжения при нормальной нагрузке $5 \cdot 10^6$ Н/м² и скорости скольжения 1 м/с по схеме колодка (сталь 120X15)–диск (20X13). Отношение площади колодки к площади диска (коэффициент взаимного перекрытия) $\cong 0,08$. Испытания выполнялись в воде и водных растворах концентратов СОЖ «Аквол-15П», «Синтал-2» и модельного концентрата

СОЖ с фосфорсодержащей активной присадкой.

В концентрате СОЖ «Аквол-15П» в качестве противозадирной, противоизносной присадки используется дитиобис-н-бутилксантогенат по ТУ 38101815-80 с содержанием серы 40%. Количество присадки в концентрате — 10%. Роль эмульгаторов исполняют соли карбоновых кислот и алкилсульфокислот, а также неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) — оксиэтилированные жирные спирты.

В концентрате СОЖ «Синтал-2» в качестве противозадирной, противоизносной присадки используется хлорпарафин ХП-470 по ТУ 601568-76 с содержанием хлора 50%. Количество присадки в концентрате — 25%. В качестве эмульгаторов используются соли и эфиры карбоновых кислот.

В концентрате модельной СОЖ в качестве противозадирной, противоизносной присадки используется триэтаноламиновая соль фосфорной кислоты. Количество присадки в концентрате — 10%. В качестве эмульгаторов используются соли и эфиры карбоновых кислот.

Морфология и химический состав поверхностных слоёв трения исследовались на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV компании JEOL Ltd., оборудованном энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 350 Premium с кремниевым дрейфовым детектором, спектрометром с волновой дисперсией INCA Wave 500 и детектором дифракции отражённых электронов HKL Channel 5 EBSD производства OXFORD Instruments Analytical Ltd. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 7 нА. Для исследования структуры поверхностей трения регистрировались изображения в режиме вторичных электронов. Расчёт концентраций элементов выполнялся методом матричных исправлений. Использовалась наиболее современная схема коррекции матричных эффектов XPP компании OXFORD Instruments Analytical Ltd., разработанная Pouchou и Pichoir. Метод коррекции XPP был выбран благодаря хорошей точности расчётов, в особенности, для случаев сильного поглощения, таких как анализ лёгких элементов в тяжёлой матрице. Это позволило повысить точность определения концентрации активных химических элементов смазочно-охлаждающих жидкостей в слоях трения сталей.

Исследования микроструктуры и фазового состава слоёв трения сталей методом трансмиссионной электронной микроскопии выполнялись на электронных микроскопах BS-540 (TESLA) и JEM-200CX (JEOL Ltd.) при ускоряющем напряжении 120 и 200 кВ. С целью приготовления образцов, позволяющих получать информацию по всей глубине контактных зон трения сталей, использовалась специально разработанная методика, описанная в работе [8].

Спектры оже-электронов регистрировались на сканирующем

оже-микросонде JAMP-10S (JEOL Ltd.). Энергия первичных электронов 10 кВ. Для определения содержания химических элементов на границах зёрен или фрагментов непосредственно в приборе осуществлялось хрупкое разрушение образцов при температуре -196°C и вакууме $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па. Время регистрации спектров оже-электронов было выбрано так, чтобы исключить возможность влияния на них адсорбции примесей из остаточных газов на анализируемую поверхность или их диффузии из объёма тела.

Металлографические исследования контактных зон трения сталей выполнялись на оптическом микроскопе Neophot-30 (Carl Zeiss). Для защиты поверхностных слоёв трения сталей от возможных повреждений при приготовлении торцевых шлифов на их поверхность предварительно электролитически осаждался слой никеля толщиной около 300 мкм.

Микромеханические испытания материала контактных зон трения сталей выполнялись методом динамического внедрения индентора на приборе УМП-11. При измерениях использовалась методика с регистрацией диаграмм внедрения в координатах $P-h$ (где P — нагрузка на индентор, h — взаимное сближение индентора и образца), которая получила развитие в работах [9–11]. Взаимное сближение индентора и образца осуществлялось с постоянной скоростью 1 м/с. Для возможности сравнения расчётных значений микротвёрдости с данными измерений на твердомере ПМТ-3 максимальная нагрузка на индентор в обоих случаях выбиралась равной 0,5 Н. Из отношения площадей под ветвями разгрузки и нагружения диаграмм внедрения индентора определялась доля работы упругой деформации A_y в общей работе упругопластической деформации A материала при внедрении индентора.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [1, 2] было показано, что при трении в воде переход контактной пары сталь 120X15–сталь 20X13 из режима приработки в стационарный режим работы с минимальным коэффициентом трения и износом происходит лишь после формирования на поверхностях контакта обоих тел износостойких ультрадисперсных и наноструктурных кислородсодержащих слоёв. Атомы кислорода в этих слоях не образуют окислов с атомами исходных металлов и играют важную роль в процессе их формирования [2]. При трении в воде активным химическим элементом рабочей среды является кислород. Введение в воду концентратов СОЖ приводит к тому, что активными химическими элементами рабочей среды, кроме кислорода, становятся так же углерод, фосфор, сера и хлор. Данная работа посвящена исследованию влияния активных химических элементов СОЖ на механизм формирования, физико-механические и три-

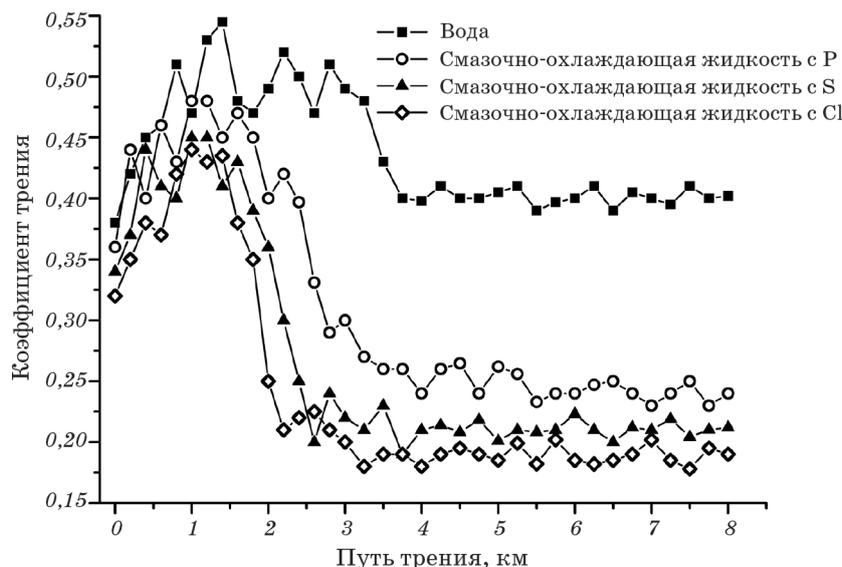


Рис. 1. Зависимости величины коэффициента трения от пути трения для контактной пары сталь 120X15–сталь 20X13 при трении в воде и смазочно-охлаждающих жидкостях с активными присадками.

биологические свойства износостойких поверхностных слоёв трения.

Записанные на самописце в процессе испытания образцов в разных рабочих средах зависимости изменения величины коэффициента трения от пути трения представлены на рис. 1. Участки кривых, лежащие в диапазонах: от 0 до 3,5 км при трении в воде; от 0 до 2,6 км при трении в СОЖ с фосфорсодержащей присадкой; от 0 до 2,2 км при трении в СОЖ с серосодержащей присадкой; от 0 до 1,9 км при трении в СОЖ с хлорсодержащей присадкой, имели максимальное значение коэффициента трения и соответствовали этапу приработки рабочих пар. Из приведённых данных видно, что введение в воду концентратов СОЖ снижает время приработки пар трения. Средние значения коэффициента трения и суммарного весового износа контактной пары в режимах приработки и стационарного трения в воде и СОЖ с разными активными присадками приведены в табл. 1. Для каждой рабочей среды усреднение выполнялось по 5 парам трения. Коэффициенты трения для каждой рабочей пары также усреднялись на участках кривых, соответствующих режимам приработки и стационарного трения, с шагом 0,2 км. Значения коэффициента трения, лежащие в диапазоне от 0 до 0,4 км, не усреднялись из-за сильного роста средней температуры поверхности контакта в начальный момент трения. Относительная погрешность измерения весового износа для разных рабочих сред не превышала 3,5%. Относительная погрешность измерения коэф-

ТАБЛИЦА 1. Трибологические характеристики системы сталь 120X15–сталь 20X13 на этапе приработки и в стационарном режиме работы в разных рабочих средах.

Рабочая среда	Режим приработки		Стационарный режим	
	Коэффициент трения	Весовой износ, 10^{-5} ·г/м	Коэффициент трения	Весовой износ, 10^{-5} ·г/м
Вода	0,49	85,6	0,40	10,7
«Синтал-2»	0,40	79,0	0,19	3,1
«Аквол-15П»	0,42	81,2	0,21	4,6
Модельная СОЖ с фосфорсодержащей присадкой	0,45	83,1	0,24	6,4

фициента трения для режима приработки при трении в воде не превышала 5,2%, при трении в СОЖ — 3,0%. Относительная погрешность измерения коэффициента трения для стационарного режима работы при трении в воде не превышала 1,7%, при трении в СОЖ — 4,6%. Из данных таблицы и рисунка видно, что на этапе приработки введение в воду концентратов СОЖ оказывает незначительное влияние на снижение величины коэффициента трения и весового износа трибосистемы. Эффективным действие концентратов СОЖ становится только после перехода трибосистем в стационарный режим работы с минимальным износом и коэффициентом трения.

Исследование эволюции структурно-фазовых превращений в зоне контактного взаимодействия пар трения свидетельствует о том, что, независимо от выбора рабочей среды, переход трибосистемы из режима приработки в стационарный режим работы с минимальными коэффициентом трения и износом происходит лишь после самоорганизации на поверхностях контакта обоих тел покрытий из новых износостойких материалов (рис. 2, участки А) в количестве, достаточном для полного экранирования во время работы лежащего под ними деформированного исходного металла (рис. 2, участки В). Они образуются в результате физико-химических процессов, происходящих в приповерхностной зоне контактирующих тел в начальный период трения на стадии приработки, и занимают от 45% до 90% рабочей поверхности трущихся тел.

Структурно-фазовые превращения в контактной зоне трения стали 20X13 аналогичны тем, что наблюдаются у стали 120X15. Поэтому в дальнейшем для исключения повторений сосредоточимся на описании процессов, происходящих в стали 120X15.

Морфология поверхностей трения исследовалась при помощи растровой электронной микроскопии. Структура боковых границ самоорганизующихся износостойких покрытий (рис. 2, участки А)

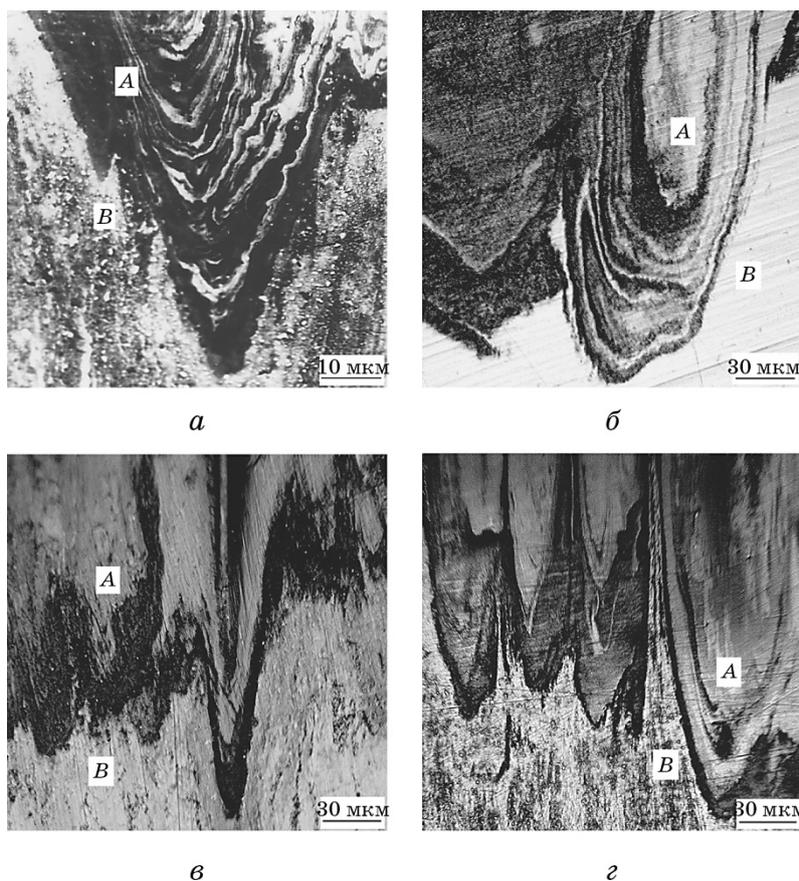


Рис. 2. Структура самоорганизующихся износостойких покрытий (зона А) стали 120Х15 после испытаний в воде (а), модельной СОЖ с фосфорсодержащей активной присадкой (б), СОЖ «Аквол-15П» (в) и СОЖ «Синтал-2» (г). Косой шлиф под углом 30°.

свидетельствует о том, что они состоят из отдельных слоёв и являются результатом многоразового наслоения на поверхности трения микрообъёмов металла, прилегающих к пятнам контакта.

Более детальное исследование структуры самоорганизующихся износостойких покрытий делалось на косых шлифах образцов под углом 30° к поверхности трения (рис. 3). Независимо от вида рабочей среды эти покрытия имеют сложную структуру, которая состоит из отдельных слоёв трения, степень травления, и общее количество которых изменяются вдоль рабочей поверхности. После соответствующего травления слоёв трения растровая электронная микроскопия позволяла наблюдать уменьшение размеров их структурных элементов при движении в направлении от начала к концу

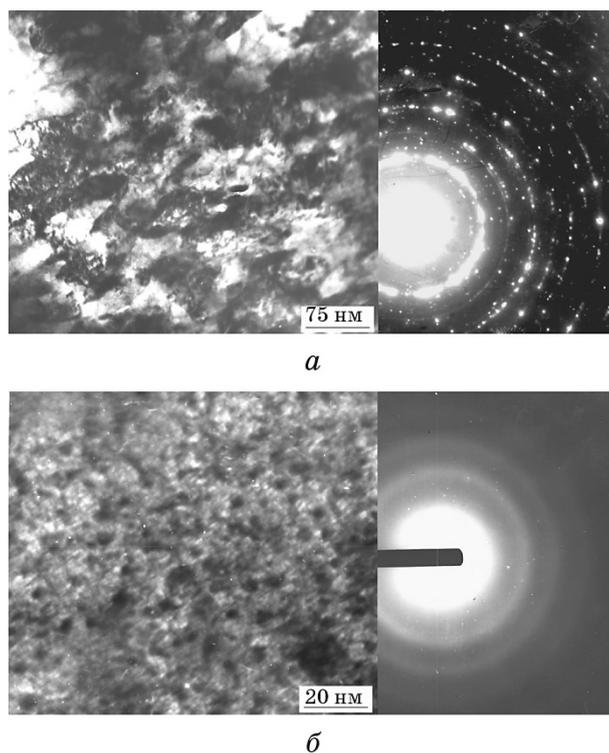


Рис. 3. Микроструктура и электронограммы начальной (*а*) и конечной (*б*) части одного из слоёв трения стали 120Х15 после испытаний в водной среде.

слоя. Конечная часть многих слоёв трения состояла из областей, неподдающихся травлению.

Из рисунка 2 видно, что геометрические размеры поверхностных слоёв трения, образующих самоорганизующиеся износостойкие покрытия, существенно зависят от вида рабочей среды. Введение в воду концентратов СОЖ «Аквол-15П» и «Синтал-2» увеличивает среднюю толщину покрытия в 7–8 раз, введение в воду концентрата модельной СОЖ с фосфорсодержащей активной присадкой — в 4 раза.

В работах [1, 2] было показано, что при трении в воде сверхмелкозернистые слои трения, формирующие самоорганизующиеся износостойкие покрытия, образуются в результате отдельных актов наслоения на контактирующие поверхности микрообъёмов металла, которые переходят в новое квазизжидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором реализуется их гидродинамическое течение без потери сплошности. Таким образом, из приведённых выше данных (рис. 2), следует, что введение в воду концентратов СОЖ

пластифицирует металл взаимодействующих при трении микровыступов, снижая энергию их перехода в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние. В результате этого на поверхности контакта наслаиваются большие объёмы металла. Это приводит к увеличению толщины поверхностных слоёв трения и снижению времени их формирования в количестве необходимом для перехода пар трения в установившийся режим работы.

С целью изучения механизма влияния концентратов СОЖ на процессы пластической деформации поверхностных слоёв металла при трении было выполнено комплексное исследование микроструктуры, физико-механических свойств, фазового и химического составов поверхностных слоёв трения сталей после испытаний в воде и СОЖ с разными присадками.

Для исследования микроструктуры и фазового состава материала слоёв трения использовалась трансмиссионная электронная микроскопия. Результаты анализа свидетельствуют о том, что введение в воду концентратов СОЖ не приводит к каким-либо существенным отличиям микроструктуры и фазового состава слоёв трения.

Независимо от вида рабочей среды, микроструктура слоёв трения менялась от расположенной в начале слоёв ультрадисперсной кристаллической структуры с решёткой ОЦК-железа до находящейся в конце слоёв кристаллоаморфной наноструктуры, имеющей чётко очерченную границу с ультрадисперсным материалом. Диаметр зёрен при этом уменьшался вдоль слоёв трения: от 140 нм до 5 нм при трении в воде, от 160 нм до 5 нм при трении в СОЖ с фосфорсодержащей присадкой и от 175 нм до 5 нм при трении в СОЖ с серо- и хлорсодержащей присадками. С уменьшением величины зёрен увеличивалось азимутальное расщепление рефлексов железа на микродифрактограммах, что свидетельствовало о большей их пространственной разориентации. Границы зёрен слоёв трения были образованы дислокационными ансамблями и имели пространственно протяжённую форму. С увеличением степени фрагментации структуры и пространственной разориентации её зёрен существенно увеличивалась объёмная доля приграничных областей. Степень фрагментации структуры слоёв трения не была постоянной и менялась при переходе от слоя к слою. Микроструктура и электронограммы начального и конечного участков одного из слоёв трения приведены на рис. 3.

На микродифрактограммах (рис. 3) от начальной части слоёв трения кроме рефлексов, соответствующих ОЦК-железу, присутствуют так же рефлексы карбидов типа Me_7C_3 . При движении от начала к концу слоёв на микродифрактограммах постепенно исчезают рефлексы соответствующие карбидной фазе. Это свидетельствует о том, что интенсивная пластическая деформация микрообъёмов металла, при их наслоении на поверхности трения, приводит к рас-

творению карбидной фазы. О частичном растворении карбидной фазы в ходе развитой пластической деформации железа при прокатке свидетельствуют так же данные работы [12].

Следует отметить, что на микродифрактограммах, полученных от поверхностных слоёв трения, отсутствуют рефлексии от каких-либо химических соединений атомов кислорода, фосфора, серы и хлора с атомами исходных металлов.

Химический состав слоёв трения исследовался с помощью локального рентгеноспектрального анализа. В таблице 2 приведён средний химический состав слоёв трения стали 120X15, сформированных в разных рабочих средах, и находящихся под ними деформированного и недеформированного исходных металлов. Для стали 20X13 характер перераспределения в зоне контактного взаимодействия химических элементов был аналогичным. Суммарная ошибка определения концентрации химических элементов не превышала 0,6 ат.%. Относительная погрешность измерения концентрации химических элементов в слоях трения не превышала 1,8% для атомов С и О и 2,7% для атомов Р, S и Cl.

Отличительной особенностью химического состава всех слоёв трения является присутствие в них большого количества атомов кислорода. Введение в воду концентратов СОЖ приводит к дополнительному насыщению этих слоёв также атомами углерода, фосфора, серы и хлора. Содержание кислорода в них при этом умень-

ТАБЛИЦА 2. Средний химический состав (ат.%) слоёв трения и расположенных под ними деформированного и недеформированного исходных металлов стали 120X15.

Химические элементы	Исходный недеформированный металл	Исходный деформированный металл	Поверхностные слои трения			
			Вода	Смазочно-охлаждающие жидкости		
				Модельная СОЖ с фосфорсодержащей присадкой	Аквол-15П	Синтал-2
Fe	77,46	75,26	61,97	63,47	63,46	65,20
Cr	15,92	16,11	13,64	13,78	13,73	13,82
Si	0,56	0,51	0,44	0,43	0,42	0,45
Mn	0,23	0,20	0,16	0,17	0,16	0,18
P	0,03	0,02	0,03	1,62	0,03	0,02
S	0,03	0,03	0,03	0,02	1,40	0,03
Cl	–	–	–	–	–	1,55
O	–	2,01	18,91	10,68	7,04	6,09
C	5,77	5,86	4,82	9,83	13,76	12,66

шается. Эти атомы проникают в деформированный при трении металл за счёт термомеханической деструкции молекул рабочей среды в точках контакта микронеровностей.

Уменьшение размера зёрен и увеличение относительного объёма их приграничных областей при движении от начала к концу каждого из слоёв трения сопровождается плавным увеличением содержания в них проникающих из рабочей среды активных химических элементов. Их концентрация увеличивается от 12 ат.%, на участках со средним диаметром зёрен 140 нм до 34 ат.% на участках с кристаллоаморфной наноструктурой. Несмотря на то, что содержание активных химических элементов рабочей среды в материале слоёв трения значительно меняется, соотношение количества атомов исходных металлов остаётся неизменным для каждого слоя. При переходе от одного из слоёв трения к другому это соотношение меняется. Часть слоёв трения имеет соотношение исходных химических элементов характерное для стали 120X15, другая — для стали 20X13. Химические составы некоторых слоёв, принадлежащих разным телам одной пары трения, иногда совпадают. Это свидетельствует о том, что каждый слой трения формируется в результате отдельного акта наслоения металла на поверхности контакта. Причём в одних случаях наслаивается металл микронеровностей стали 120X15, в других — стали 20X13. Так же иногда происходит одновременное наслоение микрообъёмов металла на обе поверхности трения.

Результаты локального рентгеноспектрального анализа подтверждают спектры оже-электронов (рис. 4), снятые от поверхностей излома стали 120X15 после трения в воде и СОЖ. Образцы разрушались таким образом, что поверхности излома были расположены перпендикулярно поверхностям трения. Для анализа выбирались участки соответствующие слоям трения и расположенным под ними деформированному и недеформированному исходным металлам. Из спектров видно, что при трении в воде наслаивающийся на поверхности контакта металл насыщается атомами кислорода из рабочей среды. Количество атомов углерода при этом практически не меняется, но происходит изменение формы пика их оже-электронов. Это свидетельствует о том, что происходящая при формировании слоёв трения интенсивная пластическая деформация металла приводит к изменению состояния, в котором находятся атомы углерода. Если в исходном металле стали 120X15 углерод преимущественно находится в карбидной фазе, то при формировании слоёв трения атомы углерода переходят в твёрдый раствор. Подтверждением этому могут служить приведённые выше результаты электронно-микроскопических исследований фазового состава слоёв трения сталей.

Спектры оже-электронов от поверхностных слоёв трения, полу-

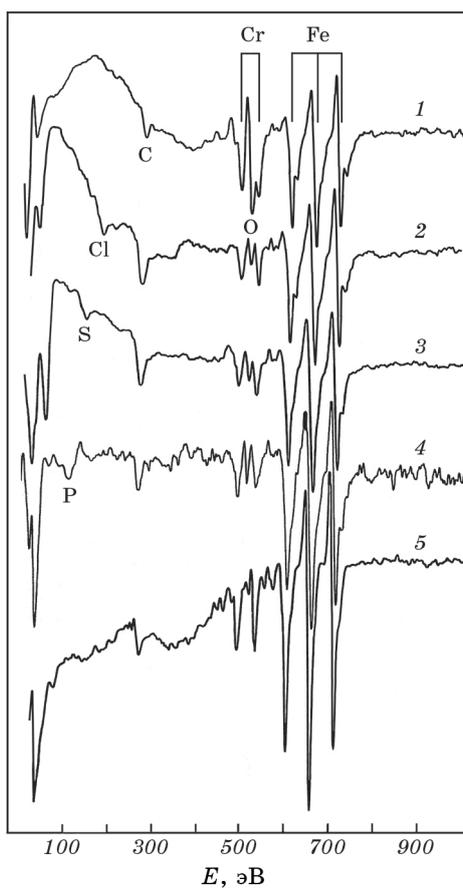


Рис. 4. Спектры оже-электронов от слоёв трения стали 120X15, полученных при трении в: воде (1), СОЖ «Синтал-2» (2), СОЖ «Аквол-15П» (3), модельной СОЖ с фосфорсодержащей присадкой (4) и расположенного под ними исходного металла (5).

ченных после введения в воду концентратов СОЖ, свидетельствуют о насыщении наслаивающегося металла не только атомами кислорода, но и атомами углерода, фосфора, серы и хлора. Причём атомов кислорода в слоях трения становится меньше по сравнению с атомами углерода, которые, как и в случае трения в воде, находятся в твёрдом растворе.

Считается [3–6], что при нагрузках в пятнах контакта трущихся тел выше критических происходит срыв адсорбированного слоя поверхностно-активных веществ СОЖ, локальное повышение температуры, разложение активных присадок, выделение в результате этого химически активных атомов P, S, Cl и их радикалов и их взаимодействие с металлом. При этом говорится, что термомеханиче-

ская деструкция молекул ПАВ-эмульгаторов в зонах температурных вспышек приводит к образованию достаточно больших их фрагментов, которые не могут проникать в объем металла. Однако насыщение поверхностных слоёв трения большим количеством атомов углерода при введении в воду концентратов СОЖ свидетельствует о том, что в условиях данной работы термомеханическая деструкция молекул ПАВ-эмульгаторов приводит к образованию активных атомов углерода.

Физико-механические свойства слоёв трения изучались с помощью метода динамического внедрения индентора. В таблице 3 для разных рабочих сред приведены усреднённые значения механических характеристик слоёв трения стали 120X15 и расположенных под ними деформированного и недеформированного исходных металлов. Для стали 20X13 характер влияния разных СОЖ на физико-механические свойства материала зон контактного взаимодействия был аналогичным. Для каждой рабочей среды усреднение выполнялось по пяти парам трения. Относительная погрешность измерения микротвёрдостей не превышала 4,4%. Относительная погрешность измерения вклада работы пластической ($A_{пл}/A$) деформации в общую работу упругопластической деформации мате-

ТАБЛИЦА 3. Средние физико-механические свойства поверхностных слоёв трения и находящихся под ними деформированного и недеформированного исходных металлов стали 120X15.

Физико-механические свойства	Исходный недеформированный металл	Вода		Смазочно-охлаждающие жидкости					
		Исходный деформированный металл	Слой трения	Модельная СОЖ с фосфорсодержащей присадкой		Аквол-15П		Синтал-2	
				Исходный деформированный металл	Слой трения	Исходный деформированный металл	Слой трения	Исходный деформированный металл	Слой трения
H_d^n , ГПа	3,7	5,4	9,3	5,0	8,9	4,9	8,5	4,9	8,6
H_d^p , ГПа	3,8	5,5	9,2	5,1	9,0	4,9	8,5	4,8	8,7
H_h , ГПа	3,4	4,6	7,0	4,4	7,0	4,2	6,6	4,1	6,9
$H_d^p - H_h$, ГПа	0,4	0,9	2,2	0,7	2,0	0,7	1,9	0,7	1,8
E , ГПа	204	203	206	204	205	204	206	203	204
A_y/A	0,09	0,12	0,27	0,11	0,26	0,11	0,24	0,11	0,25
$A_{пл}/A$	0,91	0,88	0,73	0,89	0,74	0,89	0,76	0,89	0,75

риала при внедрении индентора не превышала 1,3%.

Близкие значения микротвёрдости по диагонали остаточного пластического отпечатка H_d^p , рассчитанной из диаграмм внедрения индентора, и микротвёрдости H_d^n , полученной в результате измерений традиционным методом на приборе ПМТ-3, свидетельствуют о корректности используемой методики.

Из приведённых в табл. 3 данных видно, что введение в воду концентратов СОЖ практически не влияет на физико-механические свойства слоёв трения. В сравнении с деформированным и недеформированным исходным металлом физико-механические свойства слоёв трения отличаются высокими значениями как микротвёрдости H_h , которая определяется по глубине отпечатка, так и микротвёрдости H_d , которая измеряется по диагонали остаточного пластического отпечатка. В пределах каждого из слоёв трения с уменьшением размера зёрен наблюдается постепенное увеличение указанных выше механических характеристик. Максимальную твёрдость имеют участки слоёв трения с кристаллоаморфной наноструктурой. Рост величины микротвёрдостей H_h и H_d сопровождается увеличением их разности ($H_d - H_h$). Микротвёрдость H_h по сравнению с микротвёрдостью H_d отражает вклад не только пластической, но и упругой деформации материала при проникновении индентора. Поэтому величина разности ($H_d - H_h$) характеризует вклад упругой деформации в общую упругопластическую деформацию материала при внедрении индентора. Таким образом, из данных табл. 3 видно, что материал слоёв трения отличается от исходного металла не только высокой твёрдостью, но и большой упругостью. Эти выводы подтверждаются приведёнными в табл. 3 данными о соотношении вкладов работы упругой (A_y/A) и пластической ($A_{пл}/A$) деформации в общую работу упругопластической деформации материала при внедрении индентора в слой трения и расположенный под ними деформированный и недеформированный исходный металл.

Несмотря на то, что физико-механические свойства слоёв трения практически не зависят от типа рабочей среды, введение в воду концентратов СОЖ уменьшает величину максимального упрочнения расположенного под ними деформированного на этапе приработки исходного металла. Это подтверждает приведённые выше данные о том, что введение в воду концентратов СОЖ снижает степень локализации пластической деформации взаимодействующих при трении микровыступов, при которой становится возможным переход деформируемого металла в новое квазизжидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором происходит формирование на поверхностях контакта износостойких слоёв трения.

Анализ морфологии поверхностей трения после испытаний в различных средах свидетельствует о том, что введение в воду кон-

центратов СОЖ с активными фосфор- и серосодержащими («Аквол-15П») присадками снижает стойкость поверхностных слоёв трения к разрушению в условиях многократно повторяющихся при трении термомеханических ударных нагрузок. В то же время, использование СОЖ с активной хлорсодержащей присадкой («Синтал-2») не снижает трещиностойкость поверхностных слоёв трения. Подтверждением этому служат результаты микромеханических испытаний слоёв трения методом динамического внедрения индентора. С целью исключения влияния геометрического фактора на результаты эксперимента, во всех случаях для анализа выбирались участки поверхностей контакта с суммарной толщиной слоёв трения равной 10 мкм. В таблице 4 приведена величина нагрузки на индентор, при которой происходило разрушение этих слоёв. Видно, что максимальное сопротивление разрушению оказывают слои трения, сформированные в СОЖ с активной хлорсодержащей присадкой («Синтал-2»). Легче всего разрушаются слои трения, полученные в СОЖ с активными фосфор- и серосодержащими («Аквол-15П») присадками.

Приведённые выше экспериментальные результаты позволяют предположить следующий механизм влияния смазочно-охлаждающих жидкостей на процесс формирования и свойства поверхностных слоёв трения. Видно, что введение в воду концентратов СОЖ практически не влияет на микроструктуру и фазовый состав поверхностных слоёв трения. В то же время, химический состав поверхностных слоёв трения существенно зависит от выбора рабочей среды и может стать причиной влияния концентратов СОЖ на процесс пластической деформации и трещиностойкость поверхностных слоёв металла при трении.

Как было показано выше, износостойкие сверхмелкозернистые слои трения являются продуктом наслоения на рабочие поверхности микрообъёмов металла взаимодействующих микровыступов, которые переходят в новое квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором реализуется их гидродинамическое течение

ТАБЛИЦА 4. Величина нагрузки на индентор, при которой происходит разрушение слоёв трения, суммарная толщина которых составляет 10 мкм.

Рабочая среда	Нагрузка на индентор, 10^{-1} Н
Вода	10,3
СОЖ «Синтал-2»	11,0
СОЖ «Аквол-15П»	8,2
Модельная СОЖ с фосфорсодержащей присадкой	6,9

без потери сплошности. В работе [2] было показано, что этому переходу способствует скопление в приграничных областях структурных фрагментов деформируемого при трении металла метастабильных атомных кластеров Fe–O–C, представляющих собой октапоры ОЦК-железа, в центре которых находится атом кислорода, а два атома железа на вершинах замещены атомами углерода. Эти кластеры и атомы железа кристаллической решётки разделяют области с пониженной электронной плотностью. Это приводит к ограниченному участию валентных электронов в формировании связей между атомами железа кристаллической решётки и атомами кластеров и, как следствие, относительно лёгкому их разрушению при смещении структурных элементов вдоль образованной кластерами границы.

В случае работы контактной пары в воде насыщение приграничных областей деформируемых при трении ультрадисперсных систем атомами углерода происходит только за счёт растворения мелкодисперсной карбидной фазы. При этом их количество (табл. 2) оказывается недостаточным для формирования с атомами кислорода, которые проникают в металл из рабочей среды, значительного количества описанных выше метастабильных атомных кластеров Fe–O–C. Поэтому при взаимодействии микровыступов поверхностей трения переход в новое квазижидкое структурно-неустойчивое состояние возможен только для относительно малых объёмов металла. Вследствие этого на поверхности наслаиваются небольшие количества металла, что делает слои трения тонкими (рис. 2), а время приработки — более продолжительным (рис. 1).

В случае введения в воду концентратов СОЖ насыщение приграничных областей, деформируемых при трении ультрадисперсных систем атомами углерода, происходит не только за счёт растворения карбидной фазы, но и за счёт их проникновения в объём металла из рабочей среды. Из данных табл. 2 видно, что введение в воду концентратов СОЖ «Аквол-15П» и «Синтал-2» делает соотношение количества атомов углерода и кислорода в слоях трения оптимальным для формирования максимального количества метастабильных атомных кластеров Fe–O–C. Это способствует снижению величины мощности внешних термомеханических воздействий, при которой происходит переход поверхностных ультрадисперсных систем в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором формируется качественно новый сверхмелкозернистый материал слоёв трения. Поэтому при использовании этих СОЖ на поверхности контакта наслаиваются максимальные объёмы металла, слои трения имеют максимальную толщину (рис. 2), сокращается время, необходимое для формирования слоёв трения в количестве достаточном для полного экранирования поверхностей контакта и перехода пар трения в стационарный режим работы с минималь-

ным износом и коэффициентом трения (рис. 1).

В случае введения в воду концентрата модельной СОЖ с фосфорсодержащей присадкой соотношение количества атомов углерода и кислорода в слоях трения становится менее оптимальным для формирования максимального количества метастабильных атомных кластеров Fe–O–C. Поэтому в этом случае слои трения имеют меньшую толщину (рис. 2), а время приработки пары трения становится более продолжительным (рис. 1).

Выше отмечалось, что стойкость поверхностных слоёв трения к разрушению в условиях многократно повторяющихся при трении термомеханических ударных нагрузок зависит от выбора концентрата СОЖ. Максимальное сопротивление разрушению оказывают слои трения, сформированные в СОЖ с активной хлорсодержащей присадкой («Синтал-2»). Легче всего разрушаются слои трения, полученные в СОЖ с активными фосфор- и серосодержащими («Аквол-15П») присадками. Из приведённых выше данных видно, что слои трения, полученные в СОЖ «Аквол-15П» и «Синтал-2», отличаются друг от друга только присутствием в них, в первом случае, атомов серы, а во втором случае, атомов хлора (табл. 2). Поэтому можно предположить, что именно входящие в состав противозадирных и противоизносных присадок атомы фосфора, серы и хлора оказывают существенное влияние на трещиностойкость слоёв трения.

Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [13–16] в которых было показано, что развитая пластическая деформация железа в СОЖ с активными фосфор-, серо- и хлорсодержащими присадками приводит к насыщению поверхностных слоёв металла этими элементами. Они преимущественно находятся в образованных скоплениями дислокаций приграничных областях структурных фрагментов и не образуют каких-либо химических соединений с исходным металлом. Насыщение железа фосфором и серой снижает предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_u), напряжение разрушения (S_f) и относительное сужение (ψ) материала. Насыщение железа хлором способствует росту указанных выше механических характеристик. Показано, что охрупчивание железа атомами фосфора и серы связано со значительным ослаблением связей металл–металл в результате оттягивания части электронного заряда, участвующего в их формировании, на образование ковалентных связей металл–неметалл. Пластичность железа в присутствии хлора обусловлена незначительным изменением количества электронов, участвующих в связях металл–металл, и формированием дополнительных металл–неметалл связей.

Следует отметить, что механизм влияния атомов фосфора, серы и хлора на механические свойства слоёв трения требует дальнейших комплексных экспериментальных и теоретических исследований,

которые будут выполнены в дальнейшем.

Из данных таблицы 3 видно, что поверхностные слои трения являются более твёрдой и упругой, по сравнению с исходным металлом, подложкой для образующихся на рабочих поверхностях химических соединений фосфора, серы, хлора и кислорода, что локализуют процессы пластической деформации в тонком поверхностном слое и снижают вероятность образования между трущимися металлами сильных адгезионных связей, способствуя переходу системы в стационарный режим работы с минимальным коэффициентом трения и износа. Поэтому эффективным действие концентратов СОЖ становится только после образования на поверхностях контакта слоёв трения и перехода трибосистем в стационарный режим работы с минимальными износом и коэффициентом трения (рис. 1 и табл. 1).

4. ВЫВОДЫ

Поверхностные ультрадисперсные и наноструктурные слои трения, благодаря которым контактная пара сталь 120X15–сталь 20X13 переходит в стационарный режим работы с минимальным износом и коэффициентом трения, являются продуктом многоразового наслаивания на рабочие поверхности прилегающих к пятнам контакта микрообъёмов металла.

Интенсивная пластическая деформация наслаивающегося металла вызывает фрагментацию его структуры, пространственную разориентацию структурных элементов, растворение имеющейся в исходных металлах карбидной фазы и насыщение металла атомами кислорода, углерода, фосфора, серы и хлора из рабочей среды. Эти атомы преимущественно находятся в образованных скоплениями дислокаций приграничных областях структурных фрагментов и не образуют каких-либо химических соединений с атомами исходных металлов.

Введение в воду концентратов СОЖ делает соотношение количества атомов углерода и кислорода в поверхностных слоях трения оптимальным для перехода наслаивающегося металла взаимодействующих микровыступов в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором формируется качественно новый износостойкий сверхмелкозернистый материал поверхностных слоёв трения. Поэтому введение в воду концентратов СОЖ «Аквол-15П» и «Синтал-2» увеличивает толщину этих слоёв в 6–8 раз и сокращает время, необходимое для их формирования в количестве достаточном для перехода пар трения в стационарный режим работы с минимальным износом и коэффициентом трения, в 1,5–2 раза.

Насыщение износостойких поверхностных слоёв трения атомами фосфора и серы при использовании СОЖ с активными антизадир-

ными и противоизносными присадками на основе этих элементов снижает их стойкость к разрушению в условиях многократно повторяющихся термомеханических ударных нагрузок. Насыщение поверхностных слоёв трения атомами хлора при использовании СОЖ с активной хлорсодержащей присадкой не снижает трещиностойкость этих слоёв.

Противоизносное и антизадирное действие присадок СОЖ становится эффективным только после образования на поверхностях контакта ультрадисперсных и наноструктурных слоёв трения. Они являются более твёрдой и упругой, по сравнению с исходным металлом, подложкой для образующихся на рабочих поверхностях химических соединений фосфора, серы, хлора и кислорода, что локализуют процессы пластической деформации в тонком поверхностном слое и снижают вероятность образования между трущимися металлами сильных адгезионных связей, способствуя переходу системы в стационарный режим работы с минимальными износом и коэффициентом трения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тихонович, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 12: 1671 (2011).
2. В. В. Тихонович, В. Н. Уваров, *Успехи физики металлов*, **12**, № 2: 209 (2011).
3. Ю. М. Виноградов, *Трение и износ модифицированных металлов* (Москва: Наука: 1972).
4. А. А. Гуреев, П. П. Заскалько, И. Э. Виноградова и др., *Химия и технология топлив и масел*, № 7: 61 (1980).
5. Р. М. Маивиевский, Д. К. Шульце, И. А. Буняковский, *Исследование смазочных материалов при трении. О связи между термической стабильностью химически активных присадок к смазочным маслам и их триботехническими свойствами при трении* (Москва: Наука: 1981).
6. Л. М. Роев, Л. М. Артюховская, В. Я. Скляр и др., *Украинский химический журнал*, **44**, № 12: 1290 (1978).
7. В. П. Гаврилюк, В. И. Тихонович, И. А. Шалевская, Ю. И. Гутько, *Абразивостойкие высокохромистые чугуны* (Луганск: Ноулидж: 2010).
8. В. В. Немошкаленко, В. В. Горский, В. В. Тихонович и др., *Металлофизика*, **6**, № 6: 93 (1984).
9. В. А. Галанов, О. Н. Григорьев, Ю. В. Мильман и др., *Проблемы прочности*, **11**: 93 (1983).
10. С. И. Булычев, В. П. Алехин, А. П. Терновский, *Физика и химия обработки материалов*, **2**: 58 (1976).
11. С. И. Булычев, В. П. Алехин, М. Х. Шоршоров, *Физика и химия обработки материалов*, **5**: 69 (1979).
12. В. В. Немошкаленко, В. В. Тихонович, В. В. Горский и др., *Металлофизика*, **15**, № 4: 45 (1993).
13. В. В. Горский, В. В. Тихонович, Ю. Я. Мешков и др., *Металлофизика*, **12**, № 2: 53 (1990).

14. В. В. Горский, В. В. Тихонович, О. Д. Смиян и др., *Металлофизика*, **12**, № 3: 89 (1990).
15. В. В. Тихонович, Л. М. Шеледченко, В. В. Горский, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **26**, № 5: 61 (1990).
16. Л. М. Шеледченко, В. В. Тихонович, В. В. Горский и др., *Металлофизика*, **14**, № 4: 75 (1992).

REFERENCES

1. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 12: 1671 (2011) (in Russian).
2. V. V. Tykhonovych and V. M. Uvarov, *Uspehi Fiziki Metallov*, **12**, No. 2: 209 (2011) (in Russian).
3. Yu. M. Vinogradov, *Trenie i Iznos Modifitsirovannykh Metallov* (Moscow: Nauka: 1972) (in Russian).
4. A. A. Gureev, P. P. Zaskal'ko, I. E. Vinogradova et al., *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, No. 7: 61 (1980) (in Russian).
5. R. M. Maivievskiy, D. K. Shul'tse, and I. A. Bunyakovskiy, *Issledovanie Smazochnykh Materialov pri Trenii. O Soyazi Mezhdu Termicheskoy Stabil'nost'yu Khimicheskimi Aktivnykh Prisadok k Smazochnym Maslam i Ikh Tribotekhnicheskimi Svoystvami pri Trenii* (Moscow: Nauka: 1981) (in Russian).
6. L. M. Roev, L. M. Artyukhovskaya, V. Ya. Sklyar et al., *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, **44**, No. 12: 1290 (1978) (in Russian).
7. V. P. Gavrilyuk, V. I. Tikhonovich, I. A. Shalevskaya, and Yu. I. Gut'ko, *Abrazivostoykie Vysokokhromistye Chuguny* (Luhansk: Knowledge: 2010) (in Russian).
8. V. V. Nemoshkalenko, V. V. Gorskiy, V. V. Tikhonovich et al., *Metallofizika*, **6**, No. 6: 93 (1984) (in Russian).
9. V. A. Galanov, O. N. Grigor'ev, Yu. V. Mil'man et al., *Problemy Prochnosti*, **11**: 93 (1983) (in Russian).
10. S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, and A. P. Ternovskiy, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, **2**: 58 (1976) (in Russian).
11. S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, and M. Kh. Shorshorov, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, **5**: 69 (1979) (in Russian).
12. V. V. Nemoshkalenko, V. V. Tikhonovich, V. V. Gorskiy et al., *Metallofizika*, **15**, No. 4: 45 (1993) (in Russian).
13. V. V. Gorskiy, V. V. Tikhonovich, Yu. Ya. Meshkov et al., *Metallofizika*, **12**, No. 2: 53 (1990) (in Russian).
14. V. V. Gorskiy, V. V. Tikhonovich, O. D. Smiyan et al., *Metallofizika*, **12**, No. 3: 89 (1990) (in Russian).
15. V. V. Tikhonovich, L. M. Sheledchenko, and V. V. Gorskiy, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **26**, No. 5: 61 (1990) (in Russian).
16. L. M. Sheledchenko, V. V. Tikhonovich, V. V. Gorskiy et al., *Metallofizika*, **14**, No. 4: 75 (1992) (in Russian).