

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК: 544.77,621.891

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕД НА КОНТАКТНЫЕ
УПРУГОПЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПОВЕРХНОСТНЫХ
СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ¹

© 2024 г. Л. И. Куксенова^{a, b}, В. И. Савенко^{a, *}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^bИнститут машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва, Россия

e-mail: visavenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.10.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

На основе представлений физико-химической механики проведен материаловедческий анализ трибологической эффективности дисперсных систем, применяемых при производстве пластичных смазочных материалов для узлов трения машин и приборов. В качестве примера рассмотрены изменения микроструктурных характеристик при трибодетформации бронзы БрА5 в условиях проявления эффекта Ребиндера, определяющего возможность реализации режима «избирательного переноса» при работе трибосопряжений. Показано, что при трении бронзы в поверхностно-упрочняющих, или инертных смазочных средах интенсивность ее изнашивания составляет $I_h = 1.5 \times 10^{-7} - 4.0 \times 10^{-8}$. При трении бронзы в амбивалентных средах (например, в некоторых сложных полиэфирах) реализуются обе формы проявления эффекта – поверхностно-пластифицирующая и поверхностно-упрочняющая, с преобладанием последней. При этом износостойкость бронзы повышается не менее чем в два раза. При трении бронзы в поверхностно-пластифицирующих средах в приповерхностном слое бронзы формируются два кристаллографически изоструктурных твердых раствора, один из которых обогащен медью. Интенсивность изнашивания бронзы снижается до величины $I_h = 4.0 \times 10^{-8}$. Показано, что применение в трибосопряжениях в качестве смазочных материалов дисперсных систем с поверхностно-пластифицирующими дисперсными фазами способствует образованию в антифрикционном материале износостойкой структуры и приводит к установлению при работе трибосопряжения устойчивого малоизносного режима «избирательного переноса».

Ключевые слова: дисперсные системы, поверхностно-активные вещества, антифрикционные материалы, трение, износ, эффект Ребиндера

DOI: 10.31857/S0044453724070071, **EDN:** PVRNUH

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных путей обеспечения безопасности, надежности и долговечности узлов трения машин и механизмов, а также минимизации экономических потерь при их эксплуатации является применение смазочного материала в качестве составного элемента трибосопряжения. Основными функциями смазочного материала являются: снижение потерь на трение и износ, предотвращение «заедания», отвод тепла из зоны контактного взаимодействия и удаление из нее продуктов износа. Для оптимальной реализации функционального

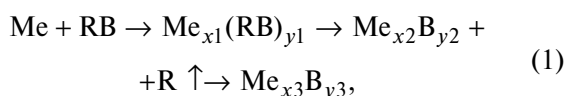
назначения смазки необходимо прежде всего обеспечить ее совместимость с применяемыми в трибосопряжениях конструкционными металлическими материалами, и решение этой задачи является достаточно многоплановой проблемой.

Согласно представлениям физико-химической механики контактного взаимодействия [1] механизм смазочного действия среды включает два ведущих процесса: экранирование контактирующих поверхностей и прямое физико-химическое воздействие активных компонентов смазки на свойства поверхностных слоев трущихся тел. В зависимости от природы конструкционных и смазочных материалов и внешних условий трения может преобладать одна из этих форм или проявляться их совместное действие.

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

Эксплуатация и ремонт реальных трибосопряжений показали, что практически все наиболее распространенные тяжело нагруженные узлы трения, включающие жидкие или пластичные смазочные материалы, работают в режиме граничной смазки. При этом контактирующие поверхности не разделены сплошным слоем смазочного материала, а непосредственный металлический контакт, приводящий к износу или повреждаемости трибосопряжения, минимизируется образовавшимися на поверхностях трения граничными слоями различного происхождения — продуктами физического или химического взаимодействия компонентов смазочного материала с приповерхностными слоями пары трения. Обобщенная модель процесса граничного трения базируется на представлениях об особых реологических свойствах смазочного слоя, который не вытесняется под действием высоких нормальных давлений и при этом легко сдвигается при незначительных тангенциальных усилиях в контакте. Сопротивление сжатию и сдвигу такого слоя увеличивается с уменьшением расстояния между контактирующими микровыступами (шероховатостями поверхностей), а его эффективная толщина определяется радиусом действия поверхностных сил и достигает сотен нанометров. Этот слой обладает свойствами нематической жидкокристаллической структуры [2].

Феномен трения при граничной смазке представляет собой многостадийный механо-физико-химический процесс, включающий этапы адсорбции, модифицирования и разрушения трущихся поверхностей, а его конечным продуктом является формирование частиц износа. В монографии [3] последовательность процессов, происходящих при граничном трении описывается в виде следующей обобщенной механохимической реакции:



где Me — металлическая поверхность контакта; RB — компонент смазочного материала; R — его углеводородная, и B — хемоактивная составляющие; $\text{Me}_{x_1}(\text{RB})_{y_1}$ — промежуточный адсорбционный комплекс, который образуется в результате адсорбции компонента RB на поверхности деформированного металла Me, он является реакционно активным по отношению к последующей стадии процесса — физико-химической модификации поверхности Me; $\text{Me}_{x_2}\text{B}_{y_2}$ — продукт реакции, инициирующий стадию разрушения трибоматериала; $\text{Me}_{x_3}\text{B}_{y_3}$ — продукты изнашивания его приповерхностного слоя.

Происходящая при граничном трении реакция (1) является самоподдерживающейся

и самораспространяющейся вглубь трибоматериала, так как при отделении частиц износа от поверхности Me обнажаются новые (ювенильные) металлические участки, на которых происходит воссоздание модифицированного слоя с характерными для него физико-химическими свойствами.

Таким образом, уменьшение потерь на трение и износ нагруженных трибосопряжений и предотвращение «схватывания» (адгезии) их рабочих поверхностей обусловлено следующими свойствами граничных смазочных слоев: их способностью раздвигать контактирующие поверхности на расстояния, превышающие радиус действия адгезионных сил; анизотропией реологических характеристик смазочной среды — способностью выдерживать большие нормальные нагрузки и осуществлять сдвиг при невысоких тангенциальных нагрузках; адсорбцией поверхностно-активных компонентов смазочного материала на контактирующих поверхностях трибосопряжения и последующим прямым физико-химическим воздействием на деформируемый металл (механохимическими реакциями, протекающими в приконтактной зоне трибосопряжения).

В триботехнике ключевое значение приобретают антифрикционные свойства смазочного материала, который в исходном состоянии представляет собой совокупность базовой дисперсионной среды и дисперсной фазы, включающей загуститель для пластичных смазок, а также пакет присадок функционального назначения. Особая роль принадлежит активным компонентам смазочного материала, которые либо вводятся в состав дисперсной фазы заранее, либо образуются в процессе механохимических реакций при трении и усиливают эффективность действия смазки. Примерами проявления механохимических превращений в трибосопряжениях являются трибополимеризация на трибоконтакте [4] и «избирательный перенос» (ИП) при трении [5], в основе которого лежит эффект Ребиндера (ЭР) [6,7].

В данном сообщении изложены результаты экспериментальных исследований структурного состояния поверхностно-модифицированных слоев типичного антифрикционного трибоматериала — бронзы БрА5, в рамках подхода, связанного с реализацией ЭР и, в частности, при работе трибопары в режиме ИП. Проводится теоретический анализ результатов, связанный с выявлением роли поверхностно-активных составляющих (ПАВ) смазочных материалов в структурно-фазовых превращениях, происходящих в зоне трибоконтакта. Даны примеры использования содержащего ПАВ промышленного смазочного материала, применяемого в реальных тяжело нагруженных узлах трения. Сформулированы принципы выбора типа дисперсионной среды, дисперсной фазы и/или активной присадки для смазочно-дисперсной

Таблица 1. Энергетические характеристики смазочных сред «ДЭБЯК»

Смазочная среда	ДЭБЯК-1	ДЭБЯК-2	ДЭБЯК-3
ϕ , град	19	17	15
γ	0.946	0.956	0.966

системы с учетом структурно-фазовых превращений, происходящих в трибоматериале и связанных с влиянием ПАВ на его упругопластическую контактную деформацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на машине трения МТ-8 (Стандарты ASTM D3702-94, ASTM G99-05). Использовали достаточно распространенную на практике пару реверсивного трения скольжения «медный сплав – сталь» (бронза БрА5 – Ст45) при номинальном контактном давлении 20 МПа и средней скорости относительного скольжения $V = 0.1$ м/с; схема трения – «плоскость – плоскость». Интенсивность изнашивания трибообразцов I_h оценивали по потере массы образца после трибоиспытаний на фиксированном пути трения $L = 3–20$ км.

Выбор бронзы конкретного состава Cu+5 мас. % Al (БрА5) был определен требованиями к структуре и элементному составу трибоматериала, достаточными для оптимального проявления и устойчивого функционирования в трибосистеме процесса избирательного переноса (ИП). Как известно [5], для реализации ИП при трении в широком диапазоне давлений, температур и концентраций легирующего элемента сплав должен представлять собой гомогенный α -твердый раствор металлической добавки в металлической основе. Бронза БрА5 удовлетворяет этим условиям.

Смазочными материалами (дисперсными системами) служили базовые синтетические дисперсионные среды и присадки к ним (дисперсные фазы), используемые в качестве смазок в реальных трибосопряжениях в широком диапазоне температур и давлений: базовое синтетическое масло М9С (ТУ 38.1011136–87); сложные эфиры – продукты дегидроконденсации диоктилсебацата $C_{26}H_{50}O_4$ (ПДГКДОС); пентаэритритовый эфир (ПЭТ $C_5 - C_9$); полиэфир пентаэритрита, адипиновой и каприловой кислот (ПАК); сложные полиэфиры бензилярной кислоты и широкой фракции спиртов $C_7 - C_{12}$ (ДЭБЯК-1, ДЭБЯК-2, ДЭБЯК-3), различающиеся составом спиртовых добавок; перфторполиэфир (ПЭФ-180); смеси (М9С+ДЭБЯК-1), полученные при объемном соотношении компонентов 1:1 и 9:1.

Для составов ДЭБЯК-1, ДЭБЯК-2, ДЭБЯК-3 БрФ5 на исходном бронзовом образце методом «лежащей» капли были дополнительно определены краевые углы смачивания ϕ . Их определяли при помощи прибора для автоматического измерения краевого угла смачивания DSA100 KRUS GmbH, Германия. Значения ϕ , а также соответствующие им величины критерия подобия Юнга – скейлингового симплекса $\gamma = (\sigma_{SV} - \sigma_{LV})/\sigma_{LS}$, приведены в табл. 1. (Напомним здесь, что σ_{SV} (σ_{LV}) – поверхностная энергия твердого тела (жидкой фазы) на границе с воздухом, σ_{LS} межфазная поверхностная энергия на границе т/ж).

Следует отметить, что в практике триботехнических испытаний при предварительной оценке эффективности смазочных сред их равновесные термодинамические характеристики, в частности, такие как ϕ , и/или γ , как правило не используются из-за их относительно невысокой информативности. Для этой цели чаще всего применяются следующие макроскопические трибологические характеристики процесса: коэффициент трения, износ сопряженных деталей; критическая температура разрушения смазочного слоя; величина нагрузки, при которой на поверхностях трения появляются «задиры»; нагрузка «сваривания»; отношение предельного значения контактного давления к диаметру пятна износа и др. Однако, эти характеристики позволяют лишь опосредованно оценивать степень влияния ПАВ на процесс трения, не раскрывая природу и механизм физико-химического действия смазочной среды. Их фиксация не позволяет определить направление совершенствования состава смазочного материала и обосновать выбор оптимальной для конкретного трибоузла смазочно-дисперсной системы. В связи с этим в данной работе влияние состава смазочной среды на ее триботехнические показатели выявляли с использованием критериальных подходов [7], основанных на экспериментально полученной совокупности данных, соответствующих различным масштабам аналитическим характеристикам работы трибосистемы. К ним относится вышеупомянутый макроскопический интегральный критерий – интенсивность изнашивания I_h , характеризующая уровень поверхностного разрушения трибоматериала, а также два наиболее информационных микроструктурных параметра, характеризующих напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя материала после трибоиспытаний. Прежде всего, это физическое уширение β_{hkl} рентгеновских линий, которое определяет средние размеры областей когерентного рассеяния (микроблоков) в зоне рентгеновского облучения материала и уровень микронапряжений в кристаллической решетке этих структурных элементов (микронапряжения II рода). Как известно [8], величина β_{hkl} связана с плотностью дислокаций ρ в этой зоне

соотношением $\rho = A[\beta_{\text{hk}}]^2$, здесь A — не зависящая от β размерная постоянная, $[A] = (\text{см} \cdot \text{рад})^{-2}$.

Другой микроструктурный параметр, также определяемый рентгенографически, это величина периода кристаллической решетки a , оцениваемая по смещению дифракционных пиков на рентгенограмме. Величина a зависит от суммы главных напряжений I рода в материале и, кроме того, она весьма чувствительна к элементному составу сплава. Ее изменения относительно первоначального значения в ненапряженном материале позволяют анализировать диффузионное перераспределение легирующих элементов в зоне механического, или любого другого воздействия на сплав (закон Вегарда). Рентгеновские дифракционные съемки образцов проводили методом скользящего рентгеновского пучка [8, 9] — неразрушающего послойного анализа зоны контактной деформации (модифицированного слоя) в диапазоне 0.2–10 мкм в CoK_α -излучении. Для этой цели использовали дифрактометр GISAXS point 5.0 (Anton Paar). Измерения микротвердости H_n трибообразцов осуществляли на приборе ПМТ-3М МТПК-ЛОМО. Шероховатость их поверхности оценивали с применением профилографа-профилометра «Калибр ВЭИ 252».

Теоретическая модель. Содержащиеся в смазочном материале добавки ПАВ участвуют не только в процессе формирования граничного смазочного слоя при трении, но также влияют на структурное состояние поверхностных слоев контактирующих тел, из материала которых постепенно формируются частицы износа. Присутствие ПАВ в смазке приводит к формированию устойчивого положительного градиента механических характеристик трибоматериала в зоне деформации (твердости, предела текучести, прочности и т.п.). Это связано с образованием более мягкой структурной составляющей на контактирующих поверхностях трибопары благодаря эффекту «адсорбционного пластифицирования» (по терминологии П. А. Ребиндера), а также некоторым сопутствующим электрохимическим явлениям [10, 11].

ЭР — это явление адсорбционного понижения прочности твердых тел, и (или) облегчение их деформирования и разрушения вследствие обратимого физико-химического воздействия окружающей среды. Термодинамически ЭР (в трактовке его автора) обусловлен уменьшением работы образования новой поверхности в условиях деформации в результате понижения межфазной поверхностной энергии под влиянием активной среды. Атомно-молекулярная природа ЭР состоит в облегчении разрыва и перестройки межатомных (или межмолекулярных) связей в твердом теле в присутствии инородных атомов, молекул или ионов. Существует две формы ЭР: первая — охрупчивающее действие среды, в результате которого существенно

снижается прочность твердого тела; вторая — пластифицирующее действие среды, которое проявляется в виде снижения макроскопического предела текучести, в уменьшении коэффициента упрочнения при возрастающей деформации, увеличении скорости деформации при испытаниях на ползучесть при постоянной нагрузке. Обе формы эффекта широко используются в разнообразных технологиях обработки конструкционных материалов. Для повышения эксплуатационных свойств тяжело нагруженных трибосопряжений наибольшее значение имеет вторая форма ЭР, создающая условия реализации на контакте положительного градиента механических характеристик — условия стабильности режима внешнего трения и явления «избирательного переноса» [6, 7].

Вместе с тем, установлено, что поверхностно-активная среда может оказывать на реологическое поведение материала не только пластифицирующее, но и упрочняющее влияние [12]. Оно выражается в повышении предела текучести, коэффициента упрочнения при динамическом нагружении образца, или как уменьшение скорости его деформации при испытаниях на ползучесть при постоянной нагрузке. На атомно-молекулярном уровне упрочняющее действие среды обусловлено уменьшением подвижности приповерхностных дислокаций в результате их адсорбционной блокировки, тормозящего влияния оксидных и пассивирующих поверхностных пленок, а также благодаря сопутствующим электрохимическим явлениям на поверхности твердых тел, протекающим в таких средах.

Многочисленные экспериментальные исследования влияния окружающей среды на процесс объемного деформирования металлов подтверждают реальное существование этих противоположных эффектов (см., например, [11, 12]).

Изменение механических свойств приповерхностных слоев контактирующих металлов тесно связано с характером напряженно-деформированного состояния материала в зоне контактного взаимодействия. В качестве конкретного примера можно привести количественный анализ напряжений и деформаций, возникающих в приконтактной зоне материала применительно к его трибологическим испытаниям. Методами математического моделирования с использованием уравнений механики сплошных сред рассчитали распределение остаточных напряжений, возникающих в поверхностных слоях идеально упругопластического материала после многоциклового возвратно-поступательного скольжения по его поверхности полугцилиндрического микровыступа, моделирующего единичную микрошероховатость на поверхности контртела. Были получены распределения нагружающих и остаточных напряжений в таком материале для различных граничных условий

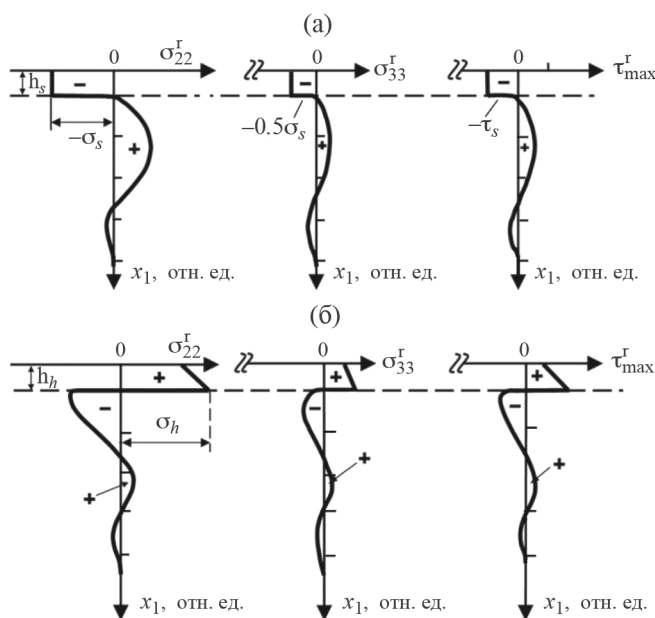


Рис. 1. Распределение остаточных нормальных (σ_{ij}^r) и максимальных касательных ($\tau_{\max}^r = 0.5\sigma_{22}^r$) напряжений в модельных образцах после трибоконтактного воздействия на их поверхность жесткого цилиндра (модельного единичного микровыступа) в условиях применения поверхностно-пластифицирующей (а) и поверхностно-упрочняющей (б) смазочной среды. Здесь σ_s (σ_h) – амплитуда (предел текучести) остаточного напряжения в пластифицированном (упрочненном) приповерхностном слое трибоматериала, h_s (h_h) – его толщина.

в трибоконтакте. На рис. 1 приведены эпюры компонент тензора остаточных напряжений (в главных осях), которые возникают после упругопластического деформирования материала в случае поверхностно-пластифицированного (а) и поверхностно-упрочненного (б) материала (остальные компоненты тензора остаточных напряжений $\sigma_{ij}^r \approx 0$) [6].

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что остаточные напряжения, возникающие в поверхностно-пластифицированном слое после прохождения микровыступа, носят сжимающий характер, а в поверхностно-упрочненном – растягивающий. Кроме того, наблюдаются осцилляции напряжений по глубине поверхностного слоя. На межслойной границе имеет место резкая смена знака остаточных напряжений. Заметим здесь, что эпюры остаточных напряжений, возникающих в материале в условиях трибоконтактной деформации, качественно согласуются с соответствующими эпюрами, полученными при изгибе и кручении металлических стержней и пластин [13, 14]. В этом проявляется общая закономерность, наблюдающаяся при любых схемах механических испытаний поверхностно-модифицированных материалов.

Остаточные напряжения не могут не повлиять на структурное состояние деформированного материала. Можно полагать, что в результате трибodeформации в активной смазочной среде в материале будет формироваться приповерхностный слой с особыми физико-механическими свойствами и градиентными микроструктурными характеристиками, отличными от таковых для его исходного состояния. Характер напряженно-деформированного состояния, возникающего в этом слое в условиях фрикционного взаимодействия, будет определять уровень поверхностного разрушения трибоматериала.

В качестве конкретного примера, показывающего микромеханизм разрушения поверхностно-модифицированного слоя при многоцикловом трибоконтактном воздействии на трибообразец, рассмотрим кинетику изменения дислокационной структуры в его приконтактной области [6]. Прежде всего, следует отметить, что наличие на межслойной границе резкой смены знака остаточных касательных напряжений I рода (см. рис. 1), стимулирует встречное движение дислокаций с однонаправленными векторами Бюргерса в соседних разнонапряженных слоях материала. Двигаясь в параллельных плоскостях скольжения, дислокации тормозятся на межслойной границе, формируя в ней простую малоугловую дислокационную сетку. При этом равновесная плотность пристеночных дислокаций будет определяться условием силового баланса:

$$\tau_{21}^r - \text{sign}(\tau_{21}^r)\tau_{st} = \tau_{21}^{in} + \tau_{21}^a, \quad (2)$$

где τ_{21}^r – компонента тензора *остаточных* напряжений I рода, действующих в плоскости скольжения дислокаций; τ_{st} – напряжение старта дислокаций в этой плоскости; τ_{21}^{in} – компонента тензора внутренних напряжений в кристаллической решетке, обусловленных дислокациями фона, т.е. ростовыми и неподвижными деформационными дислокациями; τ_{21}^a соответствующая компонента тензора *активных* нагружающих напряжений [6]. На основе соотношения (2) для составляющих силового баланса в [14] дана оценка типичных значений равновесной плотности стеночных дислокаций, величина которой примерно на два порядка превышает плотность дислокаций фона (например, при плотности дислокаций фона в металле $\rho_{ph} \approx 10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$ равновесная плотность стеночных дислокаций составляет $\rho \approx 10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$).

Процесс концентрации дислокаций на межслойной границе сопровождается очисткой от них приграничных областей металлического материала. Расчеты показывают, что размер таких областей составляет $\delta \approx \rho^{-1/2}$, и по порядку величины совпадает с толщиной поверхностно-модифицированного слоя h , достигающей нескольких микрон для

типичных случаев упругопластического деформирования металлов [13]. Напряжения II рода, возникающие в дислокационной стенке, стимулируют постепенное отщепление внешнего модифицированного слоя материала. Этот процесс в первую очередь начинается в тех местах межслойной границы, в которых ее удельная упругая энергия становится близкой к значению поверхностной энергии металла σ_{sv} . Оценка критической плотности дислокаций в границе перед ее отщеплением для сплавов на медной основе дает величину $\rho_{cr} \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [6, 14]. Для достижения такой плотности дислокаций в поверхностно-пластифицированных материалах необходимы весьма длительные многоцикловые испытания. Напротив, в поверхностно упрочненных материалах критическая плотность дислокаций ρ_{cr} достигается гораздо быстрее благодаря действию остаточных растягивающих напряжений, являющихся в этом случае дополнительным источником подвижных, а значит и стеночных дислокаций на межслойной границе. Эти выводы подтверждаются триботехническими экспериментами и сопоставлением ресурса работы многочисленных реальных трибосопряжений, функционирующих в соответствующих смазочных средах [15].

В наиболее распространенных сопряжениях антифрикционный трибоматериал как правило представляет собой двойной, или многокомпонентный медный сплав замещения. Рассмотрим изменения элементного состава приповерхностного слоя такого сплава под действием возникающих в нем остаточных напряжений. После первых же циклов трибоконтактного воздействия в активной среде любого модифицирующего типа в этом слое возникнут диффузионные потоки вакансий и атомов примесных и/или легирующих элементов, стимулирующие релаксацию возникших в слое остаточных напряжений. Будет наблюдаться «восходящая диффузия» [16], в результате которой в сжатых областях материала концентрация элементов, размеры атомов которых превосходят таковые для основного металла, понизится, а в растянутых областях — наоборот, повысится.

Изменение концентрации легирующего элемента в напряженной области в результате восходящей диффузии можно описать соотношением [6, 13]:

$$(\Delta C) / C \approx \exp\{\delta\omega(\Delta\sigma_{ij}^r / 3kT)\} - 1, \quad (3)$$

где $\Delta\sigma_{ij}^r$ — скачок остаточных напряжений на межслойной границе; $\delta\omega = \omega_A - \omega_B$; ω_A и ω_B — атомные объемы металлов матрицы и примеси.

Ранее в работах [6, 7, 13] было показано, что для реальных экспериментов с поверхностно-модифицированными образцами латуной и бронз величина $(\Delta C)/C = 10 - 100\%$ (при $\Delta\sigma_{ij}^r \approx \sigma_s = 0.1 - 1 \text{ ГПа}$, $\delta\omega \approx 3 \times 10^{-24} \text{ см}^3$). Следовательно, при испытаниях в активных средах в этом слое происходит

существенное расслоение материала, которое закономерно влияет на его предел текучести. Основываясь на экспериментально установленной зависимости $\sigma_s \approx C^{1/2}$ [17] и учитывая выполняющееся в трибоэкспериментах по ИП соотношение $(\Delta C)/C \rightarrow 1$, из выражения (3) можно получить, что $|\Delta\sigma_s|/\sigma_s \approx 50\%$ [6]. Следовательно, только за счет восходящей диффузии может быть достигнуто пятидесятипроцентное изменение предела текучести приповерхностного слоя, что для случая поверхностно-пластифицирующей смазочной среды обеспечивает реализацию положительного градиента механических характеристик — необходимого условия устойчивого режима трения и высоких антифрикционных свойств [5, 6, 15]. Таким образом, структурная модификация приповерхностного слоя трибоматериала является для процесса граничного трения значимым механо-физико-химическим явлением. Очевидно, что именно микрообъемы этого слоя являются источником продуктов износа. Поэтому оценка смазочной способности той или иной смазочно-дисперсной системы должна опираться на характеристики микроструктурного состояния зоны деформации в сопоставлении с критериями износостойкости соответствующего трибоматериала. Недостаток сведений о физико-химическом взаимодействии современных промышленных смазочных композиций с конструкционными материалами в условиях трибodeформации является сдерживающим фактором для методически обоснованного подхода к выбору смазок, которые могли бы повысить работоспособность реальных трибосопряжений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом изложенных выше методологических положений рассмотрим теперь экспериментальные результаты трибоиспытаний бронзы БрА5 в некоторых смазочно-дисперсных системах, применяющихся при создании пластичных смазочных материалов. На рис. 2 приведены примеры фрагментов типичных дифрактограмм, полученных в кобальтовом излучении при рентгеноструктурных исследованиях образцов БрА5, деформированной при трении в разных смазочных средах.

Ранее уже упоминалось, что в исходном состоянии материал алюминиевой бронзы БрА5 представляет собой α -твердый раствор Cu-Al, и его дифрактограммы состоят из серии отражений (hkl) рентгеновских лучей, свойственной ГЦК кристаллической решетке. Качественный анализ дифрактограмм, приведенных на рис. 2, позволяет распределить полученные результаты по трем технологическим группам, различающимся изменениями структурно-фазового состава трибоматериала, которые происходят в нем при трении в указанных смазочных средах. После трения в смазочных

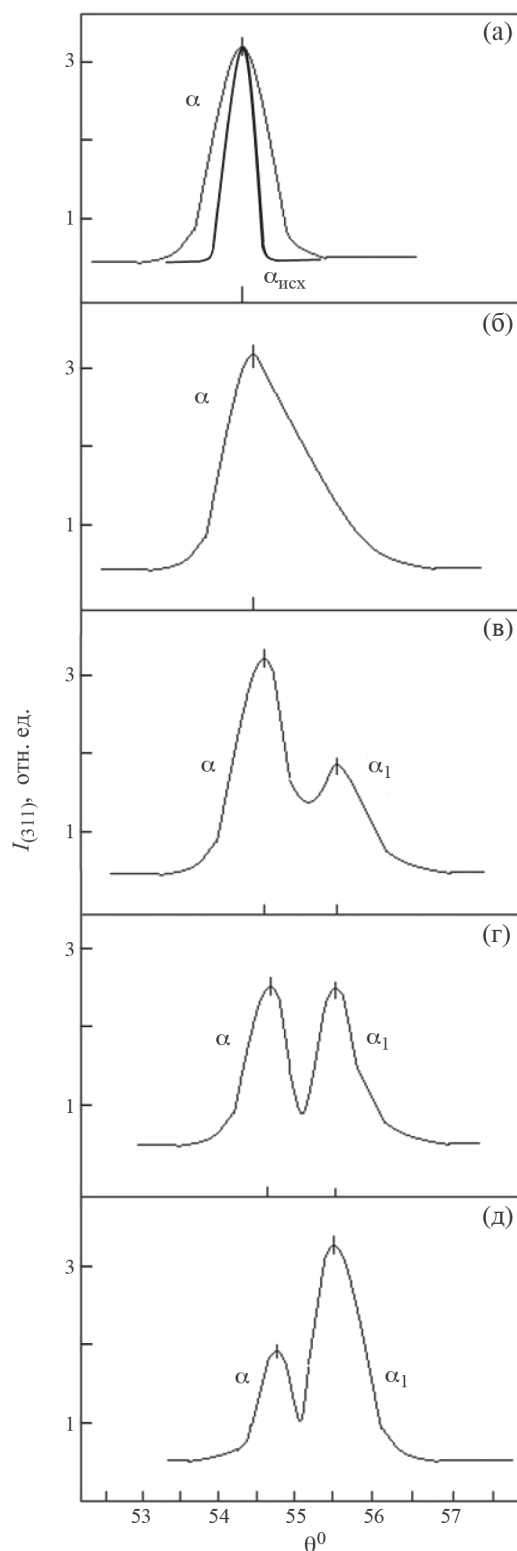


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм бронзы БрА5 после трения образцов в смазочных средах: а – М9С, ПАК, ПЭФ-180; б – ПДГКДОС, ПЭТ С₅-С₉, М9С+ДЭБЯК-1 (9:1); в – ДЭБЯК-1; г – ДЭБЯК-2; д – ДЭБЯК-3, М9С+ДЭБЯК-1 (1:1). Показана область углов дифракции θ вблизи линии (311).

средах М9С, ПАК и ПЭФ-180 (группа I) рентгенограммы зоны деформации бронзы по-прежнему фиксируют лишь систему линий α -твердого раствора Cu-Al, но с их существенным уширением по сравнению с исходным состоянием (рис. 2а).

Для сред группы II, включающей смазочные среды ПДГКДОС, ПЭТ С₅-С₉ и М9С+ДЭБЯК-1 (9:1), наблюдается общая особенность: рентгенограммы фиксируют не только уширение линий, но и формирование выраженной асимметрии со стороны увеличивающегося угла дифракции, свидетельствующее о некотором изменении элементного состава сплава в тонких поверхностных слоях трибоматериала (рис. 2б).

Группа III (ДЭБЯК-1, ДЭБЯК-2, ДЭБЯК-3, М9С+ДЭБЯК-1 (1:1)) показывает новые существенные отличия от предыдущих случаев (рис. 2в–д). Для этой группы сред общим признаком структурных изменений является концентрационное расслоение бронзы и формирование в зоне контактной деформации кристаллографически изоструктурных (т.е. с одинаковыми решетками Браве) твердых растворов Cu-Al, один из которых (α_1) является фазой с меньшим периодом а, и, следовательно, обогащен медью.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие изменение величины объемной доли V_{α_1} вторичной фазы α_1 при возрастании пути трения L в смазочных средах третьей группы. Значения V_{α_1} рассчитаны по экспериментальным данным методом внутренней нормализации – путем сопоставления относительных интенсивностей линий изоструктурных фаз на соответствующих рентгенограммах.

Из анализа данных, приведенных на рис. 2 и в табл. 2, можно сделать вывод, что при трении бронзы в смазочных средах ПДГКДОС, ПЭТ и ДЭБЯК-1+ М9С (9:1) наблюдается лишь начальная стадия процесса расслоения трибоматериала в приконтактной зоне. При трении бронзы в средах ДЭБЯК-1,-2,-3 и ДЭБЯК-1+М9С (1:1) имеет место развитый макроскопический диффузионный поток атомов алюминия по толщине модифицированного слоя. При этом количество выделяющейся фазы α_1 увеличивается с ростом длины пути трения L (т.е. числа циклов трибоз действий) и толщины h модифицированного слоя. При деформации в смазочной среде ДЭБЯК-1, имеющей наименьшее среди смазок этого типа значение критерия Юнга γ , обогащенная медью фаза локализуется в поверхностном слое толщиной, не превышающей $h \leq 4$ мкм. Среды ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3 с прогрессивно увеличивающимися значениями γ вызывают перераспределение алюминия в структурных составляющих, расположенных в слоях существенно большей толщины h . При этом проявляется тенденция увеличения количества вторичной фазы α_1 в этих слоях при

Таблица 2. Изменение объемной доли фазы α_1 при трении в смазочных средах группы III

Длина пути трения L , км	3.75			7.5			10			17.5		
Толщина модифицированного слоя h , мкм	1	5	10	1	5	10	1	5	10	1	5	10
$V_{\alpha 1}$, %												
ДЭБЯК-1, $H_\mu = 270$ МПа	—	—	—	15	3	0	—	—	—	15	5	0
ДЭБЯК-2, $H_\mu = 250$ МПа	30	0	0	—	—	—	50	30	18	40	40	25
ДЭБЯК-3, $H_\mu = 170$ МПа	60	37	30	—	—	—	50	35	0	60	38	30
ДЭБЯК1+ М9С (1:1), $H_\mu = 285$ МПа	—	—	—	—	—	—	60	18	0	90	50	20

Примечание: H_μ — микротвердость бронзы после трения в данной смазочной среде.

уменьшении угла смачивания ϕ и, следовательно, величины σ_{SL} для этих сред.

Таким образом, качественный анализ рентгеновской дифракционной картины и оценка относительной интенсивности линий на рентгенограммах позволяют заключить, что для всех испытанных смазочных сред модифицирование микроструктуры приповерхностного слоя бронзы происходит в результате двух параллельно протекающих процессов: изменения плотности дислокаций ρ (уширение линий β) и диффузионного перераспределения легирующего элемента в зоне контактной деформации трибоматериала (изменение его элементного и фазового состава). При этом интенсивность протекания каждого из указанных процессов находится в отрицательной корреляции с величиной межфазной поверхностной энергией σ_{SL} на границе «металл—смазочная среда».

Рассмотрим теперь количественные характеристики структурных состояний модифицированного слоя бронзы, соответствующих группам I—III. На рис. 3 приведены графики изменения значений периода кристаллической решетки a для присутствующих в этом слое структурных составляющих (микрофаз) в зависимости от глубины h точки наблюдения в приповерхностном слое трибообразцов. (Среднеквадратичная ошибка результатов измерений не превышает размеров точек на графиках).

После трения в смазочных средах М9С, ПАК, ПЭФ-180 (I группа) величина периода решетки a сравнительно слабо осциллирует по всей глубине поверхностного трибологически деформированного слоя и, в среднем, составляет $a_\alpha = 0.3635$ нм, что достаточно близко к исходному значению периода решетки бронзы БрА5 (рис. 3а, кривая 1). После трения в средах ПЭТ С₅-С₉ и ПДГКДОС в слоях толщиной $h \leq 1.5$ мкм происходит заметное уменьшение периода a до значений $a_\alpha \approx 0.3625$ нм, (рис. 3а, кривая 2), что свидетельствует о появлении достаточно интенсивного макроскопического диффузионного потока алюминия к поверхности образца в процессе фрикционного воздействия.

В трибообразцах, испытанных в смазочных средах — эфирах ДЭБЯК-1, -2 и -3 (рис. 3б—г), нет четко выраженной единообразной закономерности изменения периода решетки по глубине модифицированного слоя h . В среде ДЭБЯК-1 модифицированный трением первичный α -твердый раствор характеризуется отрицательным градиентом периода решетки a . При этом количество вторичной α_1 -фазы, формирующейся в этом слое в результате диффузионных процессов, относительно мало, и она характеризуется постоянным, но пониженным по сравнению с равновесным для α -фазы значением периода решетки: $a_{\alpha 1} = 0.3618$ нм (рис. 3б). Период решетки первичного α -твердого раствора, модифицированного при трибодетформации образцов в средах ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3, постоянен по всей глубине модифицированной зоны и равен: $a_\alpha = 0.3630$ нм и $a_\alpha = 0.3628$ нм соответственно. Однако микроструктура вторичной фазы (α_1) в этих случаях оказывается различной и зависит от угла смачивания ϕ т.е. от величины межфазной энергии σ_{SL} смазочной среды и, опосредованно, от амплитуд σ_s , σ_h остаточных напряжений в трибоматериале. При достаточно малом значении ϕ/σ_{SL} и высоких значениях σ_s , σ_h , реализуемых при трибоиспытаниях смазки ДЭБЯК-3, в приповерхностном слое трибоматериала формируется положительный градиент периода решетки $a_{\alpha 1}$ (рис. 3г).

Существенное влияние на структуру поверхностного модифицированного слоя бронзы оказывает добавка полиэфира ДЭБЯК-1в дисперсионную смазочную среду М9С. При содержании в масле М9С 10 об. % дисперсии ДЭБЯК-1 период кристаллической решетки модифицированного α -твердого раствора плавно увеличивается (положительный градиент $a_{\alpha 2}$), достигая постоянства на глубинах $h \geq 5$ мкм; концентрационное расслоение материала отсутствует (рис. 4а кривая α_2). При равной объемной концентрации компонентов в смазке (50%:50%) имеет место явно выраженное расслоение исходного твердого раствора Cu-Al (рис. 4, кривые α и α_1). Образующиеся ГЦК — фазы α_1 и α имеют постоянные значения периодов решетки,

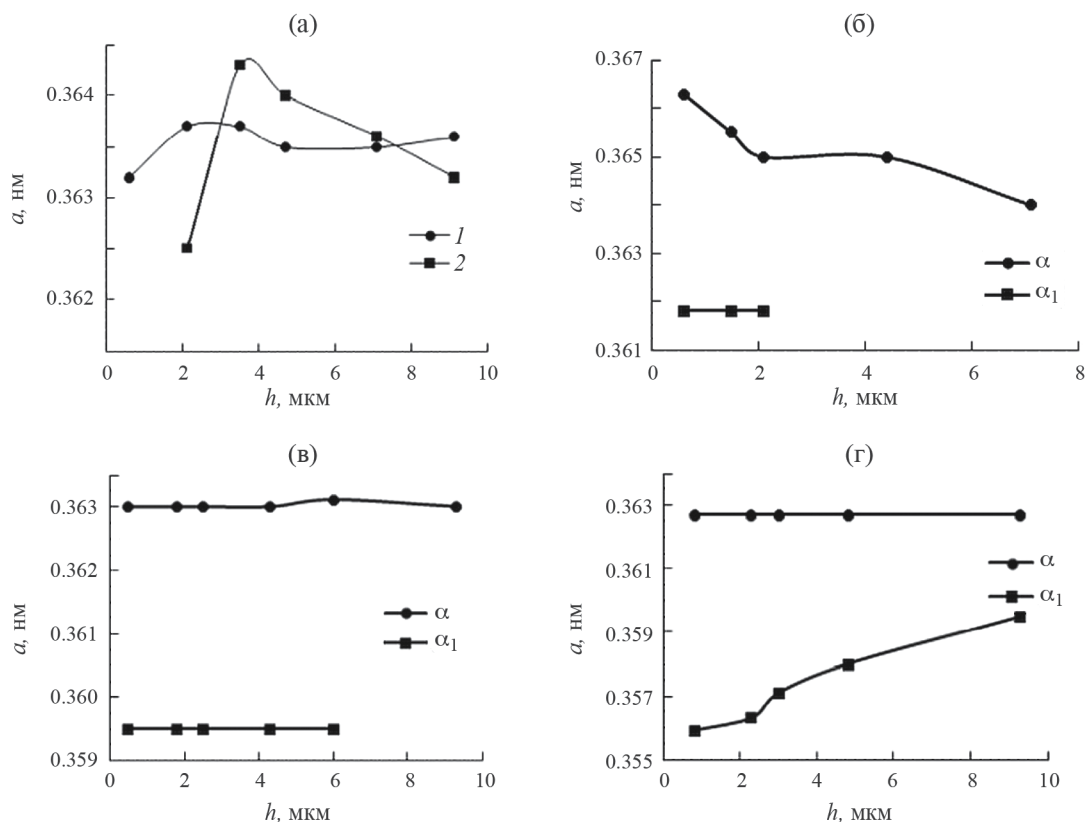


Рис. 3. Изменение периода кристаллической решетки сплава Cu-Al (бронзы БрА5) по глубине h модифицированной зоны после трения образцов в разных смазочных средах; а – состояние после трения в средах М9С, ПАК, ПЭФ-180 (1), после трения в средах ПДГКДОС, ПЭТ C_5 - C_9 (2); б – после трения в среде ДЭБЯК-1; в – после трения в среде ДЭБЯК-2; г – после трения в среде ДЭБЯК-3.

равные $a_{\alpha_1} = 0.3595$ и $a_{\alpha} = 0.3623$ нм соответственно. По данным рентгеноспектрального анализа фаза α_1 по сравнению с фазой α обогащена медью.

Напомним, что все приведенные значения характеристик структуры модифицированного слоя трибоматериала получены в результате одинаковых нагрузочно-скоростных условий испытаний. Поэтому обнаруженные изменения в структурно-фазовом состоянии бронзы с достаточной степенью достоверности можно отнести к прямому физико-химическому воздействию смазочной среды на приповерхностный слой трибоматериала. Следует еще раз подчеркнуть, что именно под воздействием активной смазочной среды деформированный при трении приповерхностный слой бронзы претерпевает изменения не только в количественном соотношении между основным (Cu) и легирующим (Al) компонентами, но и различается своим фазовым составом.

При повышении поверхностной активности компонент смазочной среды, (при увеличении значений гидрофильно-липофильного баланса ПАВ в масле), т.е. при последовательном переходе

от смазочных сред группы I к средам группы III амплитуды σ_s , σ_h остаточных внутренних напряжений первого рода в приповерхностном слое материала увеличиваются (см. рис. 1а). В выражении для термодинамического потенциала Гиббса этого слоя появляется положительный член, представляющий собой упругую энергию, запасенную в этом слое в виде остаточных напряжений. При достаточно большой величине этого члена первоначально однофазный слой теряет свою термодинамическую устойчивость и расслаивается на две (в данном случае) фазы, менее энергетически напряженные и имеющие в сумме пониженную энергию Гиббса. Именно поэтому однофазный слой бронзы, деформированный при трении в смазочных средах III-го типа, превращается в двухфазный, состоящий из двух кристаллографически изоструктурных α -твердых растворов Cu-Al разного состава, один из которых обогащен медью. Указанные факторы определяют кинетические закономерности процесса, связанные с накоплением упругой энергии в трибоматериале при увеличении длительности трибоиспытаний. Последовательным накоплением

упругой энергии в поверхностном слое трибоматериала объясняется, в частности, увеличением в нем относительного объема вторичных фаз с ростом пути трения L . Учитывая вышесказанное, можно полагать, что триботехнические показатели бронзы, получаемые при фрикционной деформации образцов в средах типа III, при их трении в средах типа I и II при таких же энергосиловых и кинетических условиях испытаний вряд ли достижимы.

Перейдем теперь к анализу эволюции характеристик дислокационной структуры трибоматериала в зоне его контактной трибodeформации при трении в рассмотренных средах.

Плотность дислокаций ρ в поверхностном слое трибоматериала можно качественно оценить по значениям физического уширения β_{hkl} рентгеновских линий материала в этой зоне. Соответствующие данные приведены в табл. 3

Поскольку $\rho \sim \beta_{hkl}^2$, можно полагать, что трибоконтантная деформация бронзы в смазочных средах М9С, ПАК, ПЭФ-180, ПДГКДОС, ПЭТ С₅-С₉, М9С+ДЭБЯК-1(9:1) сопровождается увеличением плотности дислокаций ρ в модифицированных слоях α -фазы бронзы. Это свидетельствует об упрочняющем воздействии смазочной среды на приповерхностный слой трибоматериала. Снижение численного значения характеристики β_{311} при ее сканировании по глубине модифицированного слоя h указывает на тенденцию локализации эффекта в слое глубиной до 10 микрон. Смазочная смесь М9С + ДЭБЯК-1(1:1) существенно понижает плотность дислокаций в зоне трибоконтантной деформации по сравнению с таковым для чистого масла М9С. При этом размеры деформационной зоны, которая формирует частицы износа, сохраняется. Сохраняется и толщина модифицированного приповерхностного слоя бронзы, если в процессе ее трибodeформации участвует ДЭБЯК-1 в качестве основной компоненты базовой смазочной среды. Однако значение физического уширения $\beta_{(311)}$ линий деформированной зоны после трения в смазочной смеси М9С + ДЭБЯК-1 (9:1) оказывается ниже не только по сравнению с его исходным состоянием, но и относительно значений β , полученных при трении во всех других средах, указанных в табл. 3. Это означает, что плотность дислокаций в основной структурной составляющей (модифицированном α -твердом растворе Cu-Al) снижается при контактной деформации главным образом под влиянием дисперсной фазы ДЭБЯК-1. В табл. 4 приведены микроструктурные характеристики модифицированного слоя трибоматериала после трибоиспытаний образцов в смазочных средах ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3 (сравнить с данными рис. 4в–г).

При трении в смазочных средах ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3, как и в смазочной среде ДЭБЯК-1, имеет

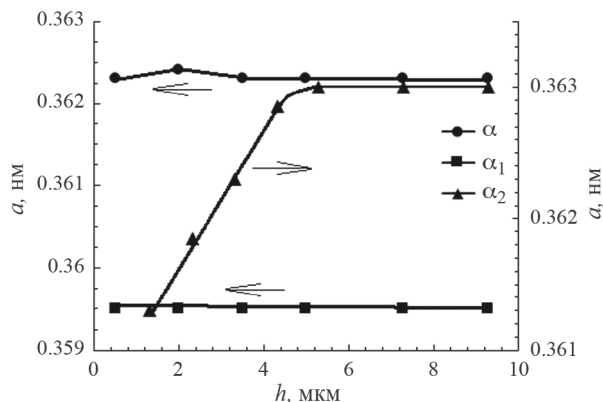


Рис. 4. Изменение периода кристаллической решетки структурных составляющих модифицированной зоны по ее толщине при деформации трением в смеси М9С+ДЭБЯК-1: для фаз α и α_1 — при объемном соотношении компонентов 1:1, для фазы α_2 — при соотношении 9:1.

место снижение величины структурного параметра β_{hkl} ; толщина модифицированного слоя $h_{\max}$ составляет также $h_{\max} \approx 10$ мкм. При испытаниях в смазках ДЭБЯК-1, ДЭБЯК-2 и ДЭБЯК-3 наблюдается зависимость величины уширения рентгеновских линий β_{311} микроструктурных составляющих (α и α_1 — фаз) от значения угла смачивания ϕ смазочной среды. Следовательно, интенсивность процессов микродеформации кристаллической решетки материала, находящегося во фрикционном контакте, аналогично структурно-фазовым превращения в нем, определяются значениями межфазной поверхностной энергии σ_{LS} на границе «смазка — бронзовый образец».

Из данных табл. 4 также следует, что модифицированные трением в поверхностно-активных средах ДЭБЯК-2, —3 фазы (α) и (α_1) накапливают разную плотность дислокаций. Действительно, значение физического уширения линий α -фазы β_{311}^{α} оказывается ниже, чем значение $\beta_{311}^{\alpha_1}$ для фазы α_1 . При трибоиспытаниях в смазочной дисперсной системе смеси М9С+ДЭБЯК-1—1:1 разница в степени микродеформации структурных составляющих усиливается (см. рис. 5). Многочисленные опыты показывают, что по всей толщине модифицированного поверхностного слоя выполняется соотношение $\beta_{hkl}^{\alpha f} \leq \beta_{hkl}^{\alpha in} \leq \beta_{hkl}^{\alpha 1 f}$.

Экспериментально установленная в работах [15, 17] зависимость между величиной $\beta_{(hkl)}$ и характеристикой остаточной деформации δ имеет вид:

$$\beta^{1/2} = \beta_0^{1/2} + k\beta^{1/2}. \quad (4)$$

Используя соотношение (4), можно получить оценку соотношения $\delta_{\alpha_1}/\delta_{\alpha} = 2.25$.

Таблица 3. Физическое уширение рентгеновских линий β_{311} на рентгенограммах приповерхностного слоя α -фазы бронзы БрА5 при трении в разных смазочных средах

Поверхность, смазочная среда		$h = 1$ мкм	$h = 5$ мкм	$h = 10$ мкм
		Значение β_{311} , 10^{-3} , рад.		
Исходное состояние поверхности $R_a = 0.63$ мкм		30.0	17.5	13.0
Трение в смазочной среде, $R_a = 0.04\text{--}0.63$ мкм	М9С	38.0	22.0	14.0
	ПАК	38.5	22.3	14.0
	ПЭФ-180	39.0	23.0	13.5
	ПДГКДОС	37.5	18.8	13.5
	ПЭТ C ₅ -C ₉	36.5	18.0	13.5
	М9С+ДЭБЯК-1(9:1)	33.5	17.5	13.0
	М9С+ДЭБЯК-1(1:1)	26.0	17.0	11.5

Обозначения: R_a – среднеарифметическое отклонение высот профиля поверхности (среднеарифметическая микрошероховатость поверхности), h – глубина модифицированного слоя.

Таблица 4. Физическое уширение рентгеновских линий структурных составляющих поверхностного слоя бронзы БрА5 при трении

Среда	ДЭБЯК-2, $\varphi = 17^0$				ДЭБЯК-3, $\varphi = 15^0$			
Фаза	α		α_1 (обогащенная медью фаза)		α		α_1 (обогащенная медью фаза)	
h , мкм	1	10	1	10	1	10	1	10
$\beta_{(311)}$, 10^{-3} рад.	22.5	12.5	27.0	12.5	20.0	11.5	25.5	11.5

Обозначения: h – глубина точки наблюдения в модифицированном слое.

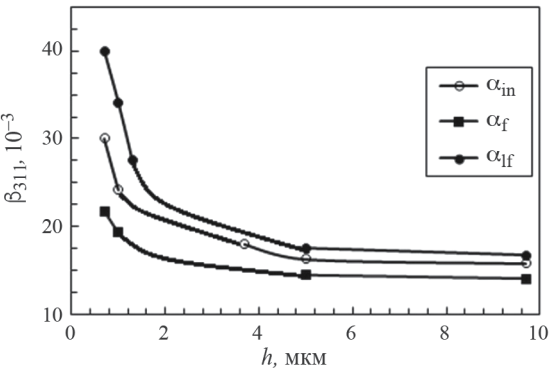


Рис. 5. Изменение физического уширения рентгеновских линий структурных составляющих α и α_1 – фаз при трении бронзы БрА5 в смазочной смеси (М9С+ДЭБЯК-1) с соотношением компонентов 1/1: α_{in} – исходное состояние α -фазы; α_f – первичная модифицированная фаза (α) после трения; α_{lf} – выделившаяся вторичная фаза после трения.

С учетом зависимости твердости H деформированного металла от параметра β_{hkl} в виде $H \sim \delta^{1/2}$ [15,18] можно рассчитать, что упрочняющий

α_1 – фазу эффект действия смазочной среды в 1.5 раза превосходит разупрочняющий эффект влияния этой среды на микромеханическое состояние α -фазы.

Ранее уже отмечалось, что при оценке качества работы трибосопряжений чаще всего используется практически наиболее важный интегрально-системный критерий – показатель интенсивности изнашивания I_h . В табл. 5 приведены значения интенсивности изнашивания I_h бронзы БрА5 в условиях ее трибоконтактной деформации в анализируемых дисперсных системах – смазочных средах, принадлежащих различным технологическим группам.

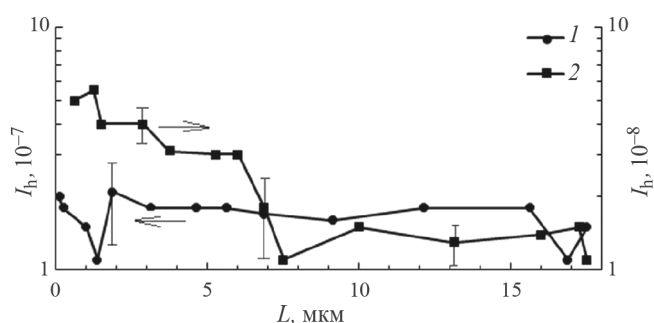
Найденные значения интенсивности изнашивания бронзы БрА5 при трении в смазочных средах II и III технологических групп оказываются заметно ниже величин, утвержденных нормативными документами для функционирования ряда тяжелонагруженных промышленных трибосопряжений, например, колодочных тормозов, цилиндро-поршневых групп компрессоров, подшипников скольжения, зубчатых мелко модульных передач, шарнирно-болтовых соединений и др. (5-й – 6-й таксономические классы износостойкости) [19,20].

Таблица 5. Интенсивность изнашивания I_h бронзы БрА5 в различных смазочных средах

	Группа I (рис. 2)			Группа II (рис. 2)		Группа III (рис. 2)		
среда	М9С	ПЭФ-180	ПАК	ПДГКДОС	ПЭТ C_5-C_9	ДЭБЯК-1	ДЭБЯК-2	ДЭБЯК-3
I_h	4×10^{-8}	2.0×10^{-7}	1.5×10^{-7}	1.2×10^{-7}	1.5×10^{-8}	1.5×10^{-7}	3.0×10^{-8}	2.2×10^{-8}

Отметим теперь некоторые особенности полученных результатов с точки зрения физико-химического материаловедения. При трении сплава в первой технологической группе смазочных сред (М9С, ПЭФ-180, ПАК) проявляется тенденция увеличения интенсивности изнашивания поверхностного слоя материала с ростом физического уширения линий β_{311} в зоне его деформации при неизменности периода кристаллической решетки а в этой зоне. При этом на поверхности трения наблюдаются коррозионные каверны и тончайшие островковые оксидные пленки, плотность распределения которых выше для образцов с более высоким уровнем поверхностного разрушения. Эти процессы создают основу для реализации отрицательного градиента механических характеристик по глубине модифицированного слоя трибоматериала.

При трении в средах ПДГКДОС, ПЭТ C_5-C_9 (технологическая группа II) наблюдается уменьшение уровня поверхностного разрушения по сравнению с таковым для сред, условно отнесенных к первой технологической группе. Наименьшее значение I_h наблюдается при использовании в качестве смазочной среды пентаэритритового полиэфира ПЭТ C_5-C_9 . По сравнению с износом, наблюдаемым при трении бронзы в масле М9С, износ трибоматериала при трении в смазке ПЭТ C_5-C_9 уменьшается более чем в 2.5 раза, по сравнению с износом в ПАК, износ в этой смазке уменьшается в 10 раз, а по сравнению с износом в среде ПЭФ-180 он меньше почти в 13 раз. Принимая во внимание экспериментально установленные особенности структурных характеристик модифицированного при трении поверхностного слоя бронзы, можно полагать, что именно процесс диффузии алюминия в зоне деформации создает предпосылки для реализации положительного градиента механических свойств и обеспечивает некоторое снижение уровня упрочняющего эффекта в трибоматериале. Эти факторы являются весьма благоприятными для повышения износостойкости модифицированного поверхностного слоя латуни при работе трибосопряжения со смазкой ПЭТ C_5-C_9 . Кроме того, металлографический анализ показывает, что структурно-фазовые превращения в приповерхностном слое трибоматериала, сопровождающиеся снижением упрочняющего эффекта и усилением эффекта пластифицирования, способствуют

**Рис. 6.** Зависимости интенсивности изнашивания I_h бронзы БрА5 при трении в смазочной дисперсии ДЭБЯК-1/М9С от пути трения L : 1 – соотношение компонентов 1/9; 2 – 1/1.

ингибированию процесса окисления поверхности контакта, что также увеличивает ресурс работы трибосопряжения.

Уровень интенсивность изнашивания бронзы при трении в средах группы ДЭБЯК (-1,-2,-3) также, как и кинетика процессов структурно-фазовых превращений во фрикционном контакте, зависят от того, насколько смазочная дисперсная система смачивает поверхность трения: величина I_h уменьшается с уменьшением критерия Юнга γ и межфазной энергии σ_{SL} смазки (см. табл. 1 и 5).

Вместе с тем, присутствие эфира ДЭБЯК-1 в качестве дисперсной фазы в масле М9С также существенно изменяет уровень интенсивности изнашивания бронзы, см. рис. 6.

При трении бронзы в смазочной дисперсии «полиэфир ДЭБЯК-1/масло М9С» в пропорции 1:9 износ образцов увеличивается практически на порядок по сравнению с их износом в чистом масле. При этом интенсивность износа бронзы в этой смеси достигает величины, характерной для трения в среде чистого полиэфира ДЭБЯК-1, см. рис. 6, кривая 1. Увеличение концентрации дисперсной фазы ДЭБЯК-1 в дисперсионной среде масла М9С до 50% повышает износостойкость бронзы почти в 4 раза по сравнению с ее износом в чистом масле и примерно на порядок по сравнению с ее износом в чистом полиэфире. Однако период достижения режима установившегося трения оказывается в этом случае достаточно длительным, см. рис. 6, кривая 2.

Металлографические исследования, проведенные непосредственно после испытаний образцов бронзы на трение и износ в смазочной дисперсной системе ДЭБЯК-1/М9С выявляют качественно различное состояние поверхности трения образцов, зависящее от состава смазки. При объемном соотношении компонентов смеси 1/9 на поверхности трения формируются лишь отдельные, островковые участки поверхности, свободные от оксидов, и большие площади, покрытые образующим сплошную пленку слоем оксидов. Профилометрические исследования оксидированной поверхности трения свидетельствуют о том, что уровень неровности ее профиля (микрошероховатость) соответствует значению $R_a = 0.63$ мкм, в то время как на выглаженных трением участках, свободных от оксидов, он существенно ниже и достигает величины $R_a = 0.16$ мкм. При соотношении компонентов системы М9С/ДЭБЯК-1–1/1 количество оксидов становится значительно меньше; шероховатость поверхности трения бронзы снижается, как по сравнению со значением R_a , полученным при трении в чистой среде М9С ($R_a = 0.32$ мкм), так и в среде ДЭБЯК-1/М9С – 1/9, и составляет $R_a = 0.04$ мкм.

Таким образом, для оптимизации таких ключевых триботехнических характеристик, как интенсивность изнашивания и микрогеометрия поверхности трения, наиболее перспективными присадками для смазочных материалов промышленного изготовления, применяемых в трибосопряжениях «бронза – сталь», являются следующие дисперсные системы: М9С, ПЭТ C_5-C_9 , ДЭБЯК, а ДЭБЯК-1/М9С в соотношении (1:1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность экспериментальных данных по интенсивности изнашивания, характеризующей уровень поверхностного разрушения в условиях деформации трением в смазочно-дисперсных системах разного состава, в сопоставлении с характеристиками структурного состояния зоны деформации бронзы БрА5, работающей в нагруженной трибопаре со сталью 45, может служить надежной методологической и метрологической основой выбора смазок, эффективных для применения в аналогичных трибосопряжениях в широком диапазоне скоростей, температур и давлений.

Наиболее всестороннюю оценку антифрикционной эффективности испытанных смазочно-дисперсных систем, таких как синтетическое масло М9С; полиэфиры ПДГКДОС, ПЭТ C_5-C_9 , ПАК, ДЭБЯК, ПЭФ-180; а также смеси ДЭБЯК-1/М9С при соотношении компонентов 1/1 и 1/9 можно получить, используя критериальные подходы, отражающие разные масштабные уровни работы трибосистемы. Это макромасштабный

интегрально-системный критерий – интенсивность изнашивания, и микро- и наномасштабные структурные критерии: физическое уширение рентгеновских линий, которое определяет плотность дислокаций и уровень микронапряжений в деформированном металле, а также период кристаллической решетки, определяющий уровень напряжений первого рода в металлическом материале и его элементный состав. Анализ совокупности экспериментальных данных, соответствующих разным масштабам системным уровням работы трибосопряжения, целесообразно проводить с позиций выявления способов реализации положительного градиента механических свойств модифицированного приповерхностного слоя трибоматериала, обеспечивающего оптимальный режим работы трибопары. Использование в смазочно-дисперсной системе поверхностно-активных составляющих – ПАВ, следует рассматривать как эффективный способ формирования устойчивого положительного градиента механических свойств, который реализуется благодаря эффекту адсорбционного пластифицирования (ЭР).

Экспериментальные исследования влияния смазочной среды на процесс трибологического деформирования бронзы показали, что при взаимодействии металла с инактивной средой характеристики его механических свойств не изменяются. Под действием смазочно-дисперсных систем, содержащих ПАВ, происходит поверхностное пластифицирование трибоматериала, приводящее к снижению предела текучести его приповерхностного слоя (реализуется ЭР). При образовании на поверхностях трибопары пассивирующих окисных пленок происходит упрочнение приповерхностного слоя трибоматериала и повышение его предела текучести.

Изменение механических свойств приповерхностных слоев трибоматериала связано с характером и особенностями его напряженного состояния в зоне трибоконтактного взаимодействия. Возникающие в трибоматериале в результате фрикционного воздействия остаточные напряжения существенно влияют на формирование его структурного состояния. В результате трибodeформации в смазочно-дисперсной системе, включающей ПАВ, в трибоматериале формируется приповерхностный (модифицированный) слой с особыми, отличными от исходного состояния, свойствами и градиентными структурными состояниями, которые и определяют уровень поверхностного разрушения материала при трении.

ВЫВОДЫ

Установлено несколько типов структурно-фазовых превращений, происходящих в поверхностно-модифицированном слое бронзы БрА5 при ее

трении по стали Ст45 в испытанных смазочно-дисперсных системах.

Структура модифицированного слоя бронзы характеризуется увеличением в нем плотности дислокаций по сравнению с исходным шлифованным состоянием материала. Основным следствием влияния дисперсной смазочной системы на трибоматериал в этом случае является поверхностно-упрочняющий эффект. Фазовый состав поверхностного слоя бронзы сохраняется в виде α -твердого раствора Cu-Al. Структура такого типа формируется при трибodeформации бронзы в смазочных дисперсных системах ПЭФ-180, ПАК, М9С, обуславливая уровень интенсивности ее изнашивания 2.0×10^{-7} , 1.5×10^{-7} и 4.0×10^{-8} соответственно (7 и 8 классы износостойкости).

При трении в полиэфирах ПДГКДОС, ПЭТ C_5 - C_9 в модифицированном слое бронзы также формируется более высокая плотность дислокаций по сравнению с исходным состоянием, т.е. при трибodeформации в этих дисперсных смазочных системах также имеет место упрочняющий эффект смазочной среды. Однако уровень упрочнения поверхностного слоя бронзы при трении в этих средах оказывается ниже, чем в ПЭФ-180, ПАК, М9С. При этом уменьшение упрочняющего влияния среды ПЭТ C_5 - C_9 более выражено по сравнению со средой ПДГКДОС. Другая особенность воздействия этих двух сред на процесс трения состоит в том, что под их влиянием в модифицированном слое создается диффузионный поток атомов алюминия, направленный к поверхности контакта и формирующий в приповерхностном слое трибоматериала положительный градиент параметра решетки a . Это означает, что при трении бронзы в указанных средах в ее поверхностном слое реализуются два противоположных с точки зрения износостойкости эффекта – упрочняющий и пластифицирующий. Преобладающим в этом случае является упрочняющий эффект. Тем не менее, износостойкость бронзы при ее трении в этих средах повышается: в среде ПЭТ C_5 - C_9 износ бронзы оказывается почти в два раза ниже, чем при трении в масле М9С.

При трибodeформации в смазочных дисперсных системах ДЭБЯК (-1, -2, -3) в приповерхностном модифицированном слое бронзы под влиянием значительных остаточных напряжений 1 рода происходит спинодальный распад исходного твердого раствора Cu-Al на два кристаллографически изоструктурных ему твердых раствора – фазу α и фазу α_1 , которые отличаются между собой концентрацией атомов алюминия. Количество фазы α_1 , обогащенной медью, увеличивается с ростом поверхностной активности смазочной среды (или с уменьшением ее краевого угла смачивания ϕ): при $\phi = 19^\circ$ оно не превышает 15%, при $\phi = 17^\circ$ составляет около 40%, при $\phi = 15^\circ$ достигает 60% от

общего объема зоны трибodeформации. При этом износостойкость бронзы повышается при увеличении доли обогащенной медью фазы α_1 , которая располагается непосредственно под поверхностью трибоматериала. Однако в результате появления на ней оксидной пленки в нижележащем слое трибоматериала увеличивается плотность неподвижных дислокаций и их скоплений. В результате среды ДЭБЯК (-1, -2, -3) вызывают в модифицированном слое как пластифицирующий, так и упрочняющий эффекты, совместное действие которых определяют уровень поверхностного разрушения, соответствующий 8-му классу износостойкости. Использование смазочной дисперсной системы ДЭБЯК-1/М9С обеспечивает качественно такой же эффект, а ее способность создавать условия для проявления пластифицирующего эффекта при соотношении компонентов (1/1) приводит к повышению износостойкости бронзы при трении в такой комбинированной смазочной среде примерно в 4 раза по сравнению с износостойкостью той же трибопары, работающей в чистом масле.

Обобщая результаты анализа роли поверхностно-активной среды в создании условий для проявления максимальной износостойкости и реализации явления избирательного переноса в трибосопряжениях «бронза – сталь», можно заключить, что дисперсные системы ПЭТ, ДЭБЯК, ДЭБЯК/М9С являются достаточно эффективными смазочными средами, способствующими образованию износостойкой структуры бронзы БрА5. Эти среды могут быть успешно использованы для создания смазочных композиций, способных реализовать явление ИП в узлах трения приборов и машин промышленности.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Л. Н. Петровой за консультации по выбору составов смазочно-дисперсных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shchukin E.D.* Physical–Chemical Mechanics of Solid Surfaces. / in: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition. N. Y.: Taylor and Francis, 2012. P. 1.
2. *Ахматов А.С.* Молекулярная физика граничного трения. М.: Физматгиз, 1963. 427 с.
3. *Костецкий Б.И., Натансон М.Э., Бершадский Л.И.* Механо-химические процессы при граничном трении. М.: Наука, 1972. 170 с.
4. *Заславский Ю.С.* Механизм действия противоизносных присадок к маслам. М.: Химия, 1978. 224 с.
5. *Гаркунов Д.Н.* Триботехника. М.: Изд-во МСХА, 2002. 632 с.
6. *Савенко В.И.* // Эффект безызносности и триботехнологии. 1994. № 3–4. С. 26.

7. Савенко В.И., Шукин Е.Д. // Трение и износ. 1987. Т. 8. № 4. С. 581.
8. Суворов Э.В. Дифракционный структурный анализ. М.: Юрайт, 2023. 309 с.
9. Петухов В.Ю., Гумаров Г.Г. Исследование поверхностных слоев твердых тел методом скользящего рентгеновского пучка. Казань: КГУ, 2009. 16 с.
10. Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И. Лекции по физико-химической механике. М.: Нобель пресс. 2015. 680 с.
11. Шукин Е.Д., Савенко В.И., Качанова Л.А. // Поверхность. 1982. № 2. С. 25–41.
12. Westwood A.R.C., Ahern J.S., Mills J.J. // J. Colloids and Surfaces. 1981. V.2. No.1. P. 1.
13. Савенко В.И., Шукин Е.Д. // Поверхность. 1987. № 12. С. 20.
14. Савенко В.И., Шукин Е.Д. // Там же. 1989. № 8. С. 129.
15. Рыбакова Л.М., Куksenova Л.И. Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1982. 212 с.
16. Гегузин Я.Е. // УФН. 1986. Т. 149. № 1. С. 149.
17. Флейшер Р., Хиббард У. Упрочнение при образовании твердого раствора // Структура и механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1967. С. 85.
18. Марковец М.П. Определение механических свойств металлов по твердости. М.: Машиностроение, 1979. 191 с.
19. Справочник по триботехнике. / Под общ. ред. Хебды М., Чичинадзе А.В. Т. 1. Теоретически основы. М.: Машиностроение, 2089. 400 с.
20. Чичинадзе А.В., Браун Э.Н., Буше Н.А., и др. / Под общ. ред. А.В. Чичинадзе. / Основы трибологии (трение, износ, смазка). 2-е изд. переработ. и доп. – М.: Машиностроение, 2001. 664 с.