

Научноёмкие технологии в машиностроении. 2024. №12 (162). С.3-14.
Science intensive technologies in mechanical engineering. 2024. №12 (162). P.3-14.

Научная статья
УДК 621.891
doi: 10.30987/2223-4608-2024-3-14

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СМАЗОЧНЫХ СРЕД ДЛЯ НАГРУЖЕННЫХ СОПРЯЖЕНИЙ МАШИН И МЕХАНИЗМОВ.

Сообщение 2. Влияние состава смазочных сред на структурно-фазовое состояние зоны деформации металлических трибосопряжений и их антифрикционные свойства

Лидия Ивановна Куксенова¹, д.т.н.

Владислав Ильич Савенко², к.ф.-м.н.

¹ Институт Машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

¹ lkukc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

² visavenko@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3670-7716>

Аннотация. Представлены результаты экспериментальных исследований деформации и диффузии в поверхностных слоях металлических пар трения, составляющие экспериментально-теоретическую основу материаловедческого подхода к оценке смазочных сред. Сформулированы представления о роли составляющих смазочной среды в реализации пластифицирующего и упрочняющего трибоэффекта. Описаны характеристики структурного состояния поверхностных слоев медных сплавов при трении по стали в режиме граничной смазки в поверхностно-активных смазочных средах. Установлены условия достижения минимальных энергосиловых потерь таких трибосистем на трение и износ. Наибольший ресурс работы трибосопряжения в смазочной среде, содержащей поверхностно-активные вещества, достигается в результате роста износостойкости медного сплава при относительном снижении твердости и повышении пластичности его поверхностного слоя. При этом снижение твердости, обусловленное пластифицирующим действием поверхностно-активных веществ, происходит только в приповерхностном деформированном слое трибоматериала; в его более глубоких слоях, не пластифицированных действием смазочной среды, механические характеристики антифрикционного сплава остаются на требуемом высоком уровне. Показано, что этим требованиям отвечают сплавы с однофазной структурой α -твердого раствора и широким концентрационным интервалом растворимости легирующего элемента в твердом состоянии. Обнаружено, что такие граничные условия обеспечиваются наличием в зоне контактной деформации поликомпонентного трибоматериала стационарных макроскопических диффузионных потоков легирующих элементов. Указана роль локальных диффузионных явлений в квазистационарных фазовых переходах. Приведены примеры реализации явления избирательного переноса при трении в промышленных смазочных материалах.

Ключевые слова: медные сплавы, граничное трение, поверхностно-активные смазочные материалы, микроструктура, контактная деформация, трение, износ, износостойкая структура

Для цитирования: Куксенова Л.И., Савенко В.И. Методологические основы материаловедческой оценки качества смазочных сред для нагруженных сопряжений машин и механизмов. Сообщение 2. Влияние состава смазочных сред на структурно-фазовое состояние зоны деформации металлических трибосопряжений и их антифрикционные свойства // Научноёмкие технологии в машиностроении. 2024. № 12 (162). С. 3–14. doi: 10.30987/2223-4608-2024-3-14

METHODOLOGICAL FOUNDATIONS OF THE MATERIALS SCIENCE ASSESSMENT OF THE QUALITY OF LUBRICANTS FOR LOADED INTEGRATIONS OF MACHINES AND MECHANISMS.

Message 2. The influence of the composition of lubricants on the structural and phase state of the deformation zone of metal tribounits and their antifriction properties

Lidiya I. Kuksenova¹, D.Eng.

Vladislav I. Savenko², Cand. Sc. Ph. and M.

¹ A.A. Blagonravov Institute of Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

¹ lkukc@mail.ru

² visavenko@rambler.ru

Abstract. The results of experimental studies of deformation and diffusion in the surface layers of metallic frictional couples, which form the experimental and theoretical basis of the materials science approach to the quality evaluation of lubricants, are presented. The concepts of the component's role for the lubricating medium in the implementation of the plasticizing and strengthening triboeffect are formulated. Structural condition characteristics for the surface layers of copper alloys during friction on steel in the mode of boundary lubrication in surface-active lubricants, are described. The conditions for achieving minimum power losses of such tribosystems for friction and wear have been found. The greatest service life of tribounit in a lubricating medium containing surfactants is resulted from wear resistance increase of a copper alloy with a relative decrease in hardness and increased plasticity of its surface layer. At the same time, a decrease in hardness due to the plasticizing effect of surfactants occurs only in the near-surface deformed layer of tribomaterial, while in its deeper layers with no plasticization resulted from a lubricating medium effect, the mechanical characteristics of the antifriction alloy remain at the required high level. It is demonstrated that alloys with a single-phase structure of an α -solid solution and a wide concentration range of solubility of the alloying element in the solid state meet these requirements. It is found that such boundary conditions are provided by the presence of stationary macroscopic diffusion flows of alloying elements in the zone of contact deformation of a polycomponent tribomaterial. The role of local diffusion phenomena in quasispinodal phase transitions is indicated. Examples of the selective transfer phenomenon during friction in industrial lubricants, are given.

Keywords: copper alloys, boundary friction, surfactants, microstructure, contact deformation, friction, wear, wear-resistant structure

For citation: Kuksenova L.I., Savenko V.I. Methodological foundations of the materials science assessment of the quality of lubricants for loaded integrations of machines and mechanisms. Message 2. The influence of the composition of lubricants on the structural and phase state of the deformation zone of metal tribounits and their antifriction properties / Science intensive technology in mechanical engineering. 2024. № 12 (162). P. 3–14. doi: 10.30987/2223-4608-2024-3-14

Введение

Одним из эффективных путей обеспечения безопасности, надежности и долговечности нагруженных подвижных сопряжений машин и механизмов, а также минимизации энергосиловых потерь таких трибосистем при эксплуатации является применение смазочного материала в качестве конструкционного компонента сопряжения.

Согласно представлениям физико-химической механики контактного взаимодействия [1] механизм смазочного действия среды при граничном трении включает два ведущих процесса: экранирование контактирующих

поверхностей и прямое физико-химическое воздействие активных компонентов на свойства приповерхностных микрообъемов, нагруженных тел. В зависимости от материалов и внешних условий трения может преобладать одна из этих форм или проявляться их совместное действие.

Трение при граничной смазке представляет собой многостадийный механо-физико-химический процесс, включающий этапы адсорбции, модифицирования и разрушения, его конечным продуктом является формирование частиц износа. При изнашивании такая совокупность процессов является самоподдерживающейся (при формировании частиц износа

обнажаются новые металлические участки на поверхности трения и возобновляется создание модифицированного слоя с характерными ему экранирующими свойствами).

Наибольший триботехнический эффект достигается в результате формирования износостойкого модифицированного слоя при наличии в смазочных материалах поверхностно-активных веществ (ПАВ), компоненты которых в процессе контактной деформации вызывают его адсорбционное пластифицирование тончайшего поверхностного слоя (эффект Ребиндера) [2].

В физико-химической механике твердых тел рассматривают две основные формы эффекта Ребиндера: охрупчивающее действие активной среды, в результате которого снижается прочность твердого тела; пластифицирующее действие среды, которое проявляется в виде снижения макроскопического предела текучести и уменьшения коэффициента упрочнения материала (при возрастающем силовом нагружении образца), или в увеличении скорости деформации при испытаниях на ползучесть. В практике формирования износостойкого структурного состояния трибоматериала и, следовательно, повышения триботехнической эффективности смазочных сред наиболее важна вторая форма эффекта – пластифицирование.

Вместе с тем, известно, что поверхностно-активная среда может оказывать на реологическое поведение материала не только пластифицирующее, но и упрочняющее воздействие. Выражается это в повышении предела текучести и/или коэффициента упрочнения и в уменьшении скорости ползучести материала под постоянной нагрузкой. В реальных трибосопряжениях в составе смазочных материалов присутствуют ПАВ, которые в зависимости от типа и величины механических напряжений, а также скорости деформации могут оказывать как поверхностно-пластифицирующее, так и поверхностно-упрочняющее воздействие.

Опыт исследований разных смазочных материалов указывает на то, что оценка их смазочной способности, кроме общепринятых в триботехнике критериев, целесообразно проводить также с использованием критериального подхода, основанного на совокупности данных, соответствующих разным масштабам аналитическим характеристикам трибосистемы: макроскопического интегрального критерия (характеризующего уровень поверхностного разрушения,) и микроскопических

критериев (характеризующих структурное состояние зоны контактной деформации материала) [3, 4].

Далее будут описаны результаты экспериментальных исследований влияния состава смазочной среды на структурное состояние и фазовый состав поверхностного деформированного при трении слоя (модифицированного слоя) и его роли в формировании уровня поверхностного разрушения.

Материалы и методы исследования

Исследовали пары трения «медный сплав – сталь». Контртелом служили плоские образцы закаленной конструкционной стали Ст45. В качестве смазочного материала применяли вазелиновое масло, глицерин, минеральные масла, гидравлические жидкости, дисперсионные синтетические среды, используемые при создании пластичных смазочных материалов, пластичные смазочные материалы, в состав которых входили ПАВ.

Триботехнические испытания проводили на машине реверсивного трения МТ-8 в диапазоне давлений 5...140 МПа и средней скорости скольжения 0,10 м/с. Условия испытаний соответствовали режимам работы тяжело нагруженных трибосопряжений: рабочие поверхности подвергались знакопеременным сдвиговым деформациям, способствовавшим созданию повышенной концентрации дефектов кристаллического строения материала в зоне контактной деформации. При этом происходила интенсификация механохимических процессов и проявление эффекта пластифицирования на поверхностях реверсивного трения [5].

Роль среды выявляли с использованием критериальных подходов [3, 6], основанных на экспериментально полученной совокупности макроскопических интегральных критериев (феноменологических показателей потерь на трение и изнашивание) и микроструктурных критериев (физического уширения рентгеновских линий на дифрактограммах материала зоны контактной деформации, периода кристаллической решетки, элементного состава поверхностного слоя, определяемых методами металлофизических исследований). Физическое уширение $\beta_{(hkl)}$ рентгеновских линий отражает влияние размера областей когерентного рассеяния (блоков) в кристалле и микродеформаций кристаллической решетки (микронапряжений II рода), соответственно величина $\beta_{(hkl)}$ определяет плотность дислокаций деформированного металла, $\rho = A\beta_{(hkl)}^2$, где

ρ – плотность дислокаций, $[\rho] = \text{см}^{-2}$; A – размерная постоянная, $[A] = (\text{см} \cdot \text{рад})^{-2}$. Величина периода кристаллической решетки a , оцениваемая по смещению дифракционных пиков на рентгенограмме определяет сумму главных напряжений и, кроме того, зависит от элементного состава сплава, $\sigma = (E/\nu)\text{ctg}\vartheta_0\Delta\vartheta$, $a = a_A + \alpha C$, где E – модуль упругости; ν – коэффициент Пуассона; $\Delta\vartheta$ – изменение угла Вульфа-Брэггов; a_A – период решетки растворителя, α – константа; C , атом.% – атомная концентрация растворенного элемента. Изменения величины a относительно первоначального значения в ненапряженном материале позволяют анализировать диффузионное перераспределение легирующих элементов в зоне механического или любого другого воздействия на сплав. Рентгеносъемки проводили методом неразрушающего послойного анализа зоны контактной деформации в диапазоне 0,5...10 мкм в Co-K α излучении.

Результаты исследований и их обсуждение

Описываемый критериальный подход компенсирует недостатки принятых методов оценки смазочных сред. Он базируется на анализе динамических изменений свойств трибоматериалов в процессе трения. В рамках этого подхода анализируются временная эволюция механических свойств металлических материалов, их связи между собой и с микроструктурными параметрами материалов при стандартных схемах испытаний. Параллельные исследования макро- и микромеханических свойств различных трибоматериалов позволили установить функциональные зависимости: $S = f(\gamma, \delta)$; $\delta = f(\beta)$; $H = f(\delta)$; $H_\mu = f(\beta)$, где S – истинные напряжения течения; γ – коэффициент пластичности; δ – остаточная деформация; H_μ – микротвёрдость; β – физическое уширение рентгеновских линий на дифрактограммах металла. Разработанные методики расчёта характеристик микромеханических свойств по рентгеновским данным [7] с некоторыми допущениями можно использовать для оценки пластических деформаций, развивающихся при контакте трущихся тел, а также для анализа действующих напряжений течения, характеристик твёрдости и пластичности в зависимости от типа металла и свойств среды.

Качественно иллюстрирует закон распределения пластической деформации медного образца по глубине контактной зоны для установившегося режима трения рис. 1. Показаны особенности фрикционного упрочнения в

условиях сухого и граничного трения, а также в режиме избирательного переноса.

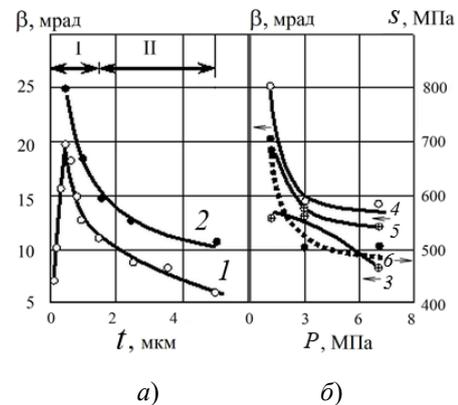


Рис. 1. Изменение физического уширения β рентгеновских линий меди по глубине t деформированной при трении зоны (а), и зависимости величины β от контактного давления P (б):

1 – трению в среде глицерина; 2 – 6 – в вазелиновом масле; 3, 4, 5 – изменение величины β в слоях $t = 2,0, 0,7$ и $0,3$ мкм соответственно; 6 – зависимость истинных напряжений течения S от давления P в слое толщиной $0,3$ мкм

Fig. 1. Change in the intrinsic broadening of β X-ray lines of copper along the depth t of the friction-deformed zone (a), and the dependence of the value of β on the contact pressure P (b):

1 – friction in the glycerin medium; 2 – 6 – in vaseline oil; 3, 4, 5 – change in the value of β in the layers $t = 2,0, 0,7$ and $0,3$ microns, respectively; 6 – dependence of the true flow stresses S on the pressure P in a layer $0,3$ microns thick

Приведенные экспериментальные данные позволяют сформулировать два основных вывода. Во-первых, формирование вторичной структуры на поверхностях трения сопровождается синергетическими физико-химическими процессами, связанными с упрочнением и разупрочнением материала приконтактной зоны. При постоянных условиях внешнего нагружения и состава исходного материала определяющая роль в выборе направления этих процессов принадлежит природе и свойствам смазочных сред. Во-вторых, наблюдаются две зоны поверхностной пластической деформации: I – зона аномального фрикционного упрочнения, II – зона ограниченного деформационного упрочнения. Аномалии деформации тонких поверхностных слоев выражаются в зависимости плотности дислокаций и степени упрочнения от наличия ПАВ в смазочной среде. Кроме того, эксперименты показывают, что величины напряжения течения материала оказываются выше при пониженных значениях внешнего давления на контакте. Проведенная на основе функциональной зависимости

$\beta = f(\delta, S)$ оценка значений действующих истинных напряжений течения S в тонких приповерхностных слоях показала, что они достигают весьма высоких значений (~ 800 МПа) в случае применения неактивной смазочной среды даже при небольшом внешнем давлении $\sim 1,5$ МПа [8].

Смазочный материал представляет собой смесь базовой дисперсионной среды, дисперсной фазы, пакета присадок функционального назначения. Особая роль принадлежит активным компонентам смазочного материала, которые либо вводятся в состав среды, либо образуются в процессе превращений при трении. Влияние дисперсионной среды и смеси с

дисперсной фазой на структурное состояние и свойства приповерхностного эксплуатационного слоя рассмотрим на примере трения пары бронза БрА5 – сталь 45 в среде синтетического масла М9С. В качестве дисперсной фазы (загустителя) использовали 12-оксистеарат лития – литиевое мыло 12-оксистеариновой кислоты ($\text{LiC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_3 = 12\text{-LioSt}$), которое вводилось в дисперсионную среду в количестве 12 %. На рис. 2 показаны объемно-временные изменения основных микро- и макроскопических характеристик поверхностного слоя бронзы БрА5 в среде масла М9С и в его смеси с загустителем 12-LioSt.

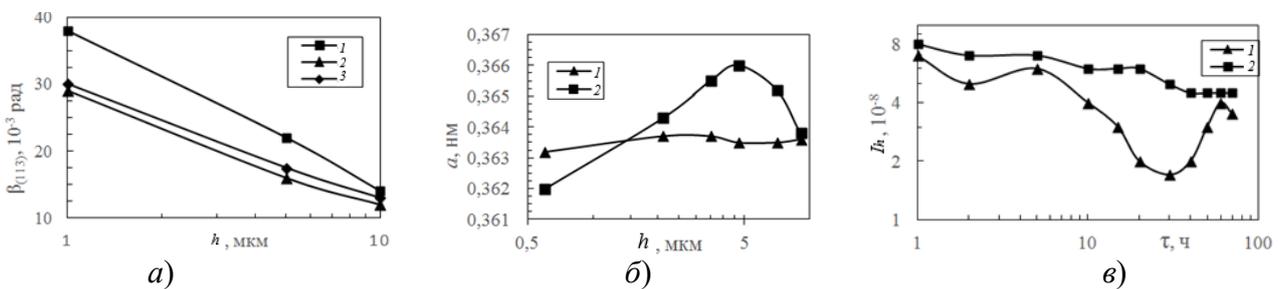


Рис. 2. Характеристики пары трения бронза БрА5 – сталь 45:

a – изменение физического уширения рентгеновских линий $\beta_{(311)}$ по глубине зоны контактной деформации h ; b – изменение периода a кристаллической решетки α -твердого раствора Cu-Al по глубине зоны деформации после трения; c – зависимость интенсивности изнашивания I_h бронзы от времени испытаний τ ; 1 – трение в среде М9С; 2 – трение в среде М9С+12-LioSt; 3 – до трения

Fig.2. Characteristics of the bronze BrA5 – steel 45 friction pair:

a – change in the intrinsic broadening of the X-ray lines $\beta_{(311)}$ along the depth of the contact deformation zone h ; b – the change in the period a of the crystal lattice of the α -Cu-Al solid solution according to the depth of the deformation zone after friction; c – the dependence of the I_h bronze wear intensity on the test time; 1 – friction in the M9C medium; 2 – friction in the M9C+12-LioSt medium; 3 – before friction:

Графики, приведенные на рис. 2, a , отражают распределение значений физического уширения рентгеновских линий по толщине слоя деформации бронзы. Поскольку $\rho \sim \beta^2(hkl)$, они позволяют качественно определить изменение плотности дислокаций ρ в соответствующем слое. Анализ зависимостей $\rho = f(h)$ указывают на три основных процесса, одновременно происходящих при деформации трибоматериала в исследуемых смазочных средах.

Во-первых, плотность дислокаций в слоях, прилегающих к свободной поверхности образцов, возрастает примерно в 1,6 раза при трении в масле М9С (кривая 1) по сравнению с исходным состоянием (до трения, шлифованная поверхность, кривая 3), т. е. при трибодформации образцов в неактивной смазочной среде наблюдается упрочняющий эффект.

Во-вторых, присутствие дисперсной фазы 12-LioSt в смазочной системе

обеспечивает систематическое понижение плотности деформационных приповерхностных дислокаций (примерно в 1,7 раза по сравнению с чистой дисперсионной средой и в 1,1 раза по сравнению с исходным состоянием). Таким образом, в результате воздействия загустителя смягчаются энергосиловые граничные условия в трибоконтакте, и в приповерхностном слое трибоматериала реализуется пластифицирующий эффект.

В-третьих, систематическое снижение величин

$$\Delta\beta_{(311)}(h) = \beta_{(311)}^{\text{M9C+LioSt}}(h) - \beta_{(311)}^{\text{M9C}}(h) \text{ и}$$

$$\Delta\beta_{(311)}(h)/\beta_{(311)}^{\text{M9C}}(h) \approx 0,1,$$

полученных путем сопоставления значений $\beta_{(311)}(h)$ при $h = idem$ для испытаний, выполненных при различных граничных условиях в контакте, указывает на локализацию эффекта

влияния среды в слоях трибоматериала достаточно малой толщины, не превышающих 10...15 мкм.

Как показывает рис. 2, б, в процессе временной трибодетформации антифрикционного материала в масле М9С величина периода решетки сравнительно слабо осциллирует по всей глубине поверхностного деформированного слоя (кривая 1) и, в среднем, составляет $\langle a_a \rangle = 0,3632$ нм, что достаточно близко к исходному стандартному значению периода решетки бронзы БрА5 $a_a = 0,3628$ (1) нм [9]. Введение в смазочную систему загустителя 12-LioSt приводит к тому, что в процессе фрикционного воздействия в зоне деформации формируется нормальный к рабочей поверхности образца достаточно интенсивный макроскопический диффузионный поток атомов алюминия, направленный с одной стороны к выходу из образца, а с другой – в его внутриобъемную зону. При этом в слоях глубиной $h \leq 4$ мкм происходит заметное уменьшение периода a вплоть до значений $a_a \approx 0,3620$ (2) нм (кривая 2).

Таким образом, в приповерхностном слое трибообразца вблизи межфазной границы «металл / смазка» создается положительный концентрационный градиент алюминия и, соответственно, положительный градиент механических свойств материала в целом, являющиеся предпосылками для формирования режима повышенной износостойкости такого материала.

Полученная в [2] оценка происходящих под влиянием адсорбции ПАВ изменений предела текучести приповерхностного слоя, а также вариаций знака и величины остаточных напряжений, возникающих на разных глубинах этого слоя, дает основания полагать, что именно процессы диффузии атомов алюминия одновременно как в смазку, так и в глубину трибоматериала обеспечивают снижение уровня упрочняющего эффекта в приповерхностном слое бронзовых образцов при их испытаниях в масле, содержащей загуститель.

Однако наблюдающееся при этом увеличение концентрации атомов алюминия в более глубоко залегающих подповерхностных слоях трибоматериала (наличие максимума концентрации алюминия на глубине $h \approx 5$ мкм (рис. 2, б) кривая 2, приводит к появлению в зоне деформации сплава горизонтально-протяженных пластинчатых концентрационных неоднородностей. В соответствии с лепестковой моделью

механизма износа [10] это может являться причиной снижения износостойкости бронзы.

Следует заметить, что локальные диффузионные процессы в приповерхностном слое трибоматериала приводят к образованию / росту в системе новых метастабильных фаз. Такие структурные фазовые переходы инициируются флуктуационным («спинодальным») изменением концентрации атомов легирующих элементов в соседних микрообъемах деформированной зоны и последующей структурной перестройкой этих микрообъемов с образованием кристаллической решетки новой фазы, что характерно для сплавов на основе Cu-Sn. Эти процессы изменения фазового состава трибоматериала могут происходить в неблагоприятном для его механической стабильности направлении и зачастую являются причиной его повышенного износа [4].

Таким образом, в зоне деформации бронзового образца при его трении в смазочной среде, содержащей загуститель, реализуются три ведущих структурных процесса: повышение плотности дислокаций за счет влияния дисперсионной среды – масла М9С (упрочняющий эффект), понижение плотности дислокаций под влиянием дисперсной фазы - литиевого мыла 12-LioSt (пластифицирующий эффект) и реализация макроскопического диффузионного потока атомов алюминия в смазку и во внутриобъемную зону образца, создающий положительный градиент механических характеристик трибоматериала по глубине модифицированного слоя.

Последнее обстоятельство указывает на тенденцию формирования в материале признаков износостойкого структурного состояния. Конкуренция процессов, приводящих к упрочняющему эффекту, и процессов, вызывающих пластифицирующий эффект, определяет уровень поверхностного разрушения трибоматериала (рис. 2, в). Временные зависимости износа бронзовых образцов $I_h = f(\tau)$ выявляют важную особенность процесса изнашивания, интенсивность которого также зависит от вида смазочной среды.

Как известно, характерным показателем установившегося режима трения является реализация кинетических циклов - периодически чередующихся этапов накопления повреждений в зоне локализации деформации металла и моментов ее разрушения, сопровождающихся динамическим равновесием между разрушением поверхностных структур и их восстановлением. Период этих циклов и их амплитуда

являются кинетическими характеристиками процессов накопления повреждаемости и разрушения тонкого поверхностного слоя трибоматериала [11]. В макроскопическом масштабе они определяют среднее значение интенсивности изнашивания материалов трибосопряжения на фиксированном отрезке пути трения.

Приведенные на рис. 2, в графики свидетельствуют о влиянии состава смазочной среды на периоды и амплитуды кинетических циклов. Так, при трении образцов в масле период накопления повреждаемости и амплитуда изменения износа достаточно велики; при трении в смеси масла с загустителем эти характеристики оказываются существенно меньше.

Фиксированные во времени значения интенсивности изнашивания бронзы в двух средах на разных временных интервалах могут значительно отличаться, в особенности при малых и больших временах работы трибосопряжения.

Тем не менее, в среднем они близки, хотя на всем временном интервале испытаний наблюдается тенденция более высокого износа образцов при их боиспытаниях в масле с загустителем. Интенсивности изнашивания составляют $I_h \approx 4,5 \cdot 10^{-8}$ для смазки М9С+12-LioSt в режиме, близком к установившемуся (при $\tau = 70$ ч), и $I_h \approx 3,5 \cdot 10^{-8}$ для М9С в режиме, все еще далеком от стационарного при том же времени испытаний.

Анализ совокупности графиков $\beta_{(311)} = f(h)$, $a = f(h)$, $I_h = f(\tau)$ дает основание полагать, что кроме усталостного процесса в поверхностных слоях реализуется дополнительный механизм разрушения, связанный с влиянием литиевого мыла. Проведенные

рентгено съемки тончайших поверхностных слоев бронзы ($h \approx 0,1 \dots 0,2$ мкм) выявили присутствие на поверхности трения множество оксидов типа Cu_2O и небольшого количества оксидов нестехиометрического состава. При трении в базовом масле без загустителя количество оксидов предельно мало. Кроме того, было обнаружено, что поверхностная концентрация новообразований оксидной природы осциллирует в зависимости от времени испытаний (т. е. от длины пути трения), а их общая масса и величина износа I_h на фиксированном временном отрезке Δt находятся в противофазе (в момент времени, соответствующем повышенному износу образца, оксиды отделяются от поверхности трения, и на обнажившейся поверхности они еще отсутствуют). Следовательно, процесс окисления поверхности вносит значимый вклад в поверхностное разрушение трибоматериала. Поэтому для сохранения и усиления антиизносного эффекта, возникающего при добавлении в инактивную смазку ПАВ – литиевого мыла, необходимо дополнительное введение в состав такой дисперсионно-смазочной среды специфических антиоксидантов - веществ, ингибирующих процессы окисления медного сплава.

При производстве промышленных пластичных смазочных материалов часто применяется смесь дисперсионных сред М9С и полиэфира ДЭБЯК (сложный эфир бензилянтарной кислоты и широкой фракции спиртов $C_7 - C_{12}$) в сочетании с загустителем 12-LioSt. В табл. 1 и на рис. 3 представлена совокупность микро- и макроскопических характеристик бронзы БрА5, полученная по результатам испытаний в смеси М9С + ДЭБЯК в соотношении (1:1) и в смеси М9С + ДЭБЯК (1:1) + 12 % 12-LioSt.

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

1. Intrinsic broadening of the X-ray lines $\beta_{(311)}$ on the radiographs of the contact layer of bronze BrA5

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

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

концентрационного расслоения бронзы при трибодеструкции в активной среде, имеют различные значения структурного параметра $\beta_{(311)} \sim \rho^{0.5}$. Так, для обогащенной алюминием

α_1 -фазы величина $\beta_{(311)}$ и, следовательно, общая плотность дислокаций ρ оказываются меньше, чем их значения для исходного сплава. Для α_2 -фазы, обогащенной медью, значения $\beta_{(311)}$ и ρ существенно выше по сравнению с их значениями не только в исходном состоянии трибоматериала, но и с этими характеристиками для фазы α_1 , содержащей более высокую концентрацию алюминия. Присутствие в смазке загустителя 12-LioSt незначительно снижает величины $\beta_{(311)}$ и ρ в этих фазах. Таким образом, можно полагать, что присутствие эфира ДЭБЯК в смеси с синтетическим маслом М9С и загустителем, по существу, не изменяет характер физико-химического влияния масла, рис. 2, а, на процессы трибodeформации, происходящие в приповерхностном слое материала. В упомянутых структурных составляющих наблюдается как пластифицирующий эффект, так и упрочняющий, с преобладающим действием последнего, при этом глубина поверхностно-модифицированного слоя превышает 10 мкм.

При испытаниях трибоматериала в данных смазочных средах в поверхностном слое образцов возникает макроскопический диффузионный поток атомов алюминия, приводящий к концентрационному расслоению исходного сплава (рис. 3). Периоды кристаллической решетки относительно обогащенных алюминием вторичных фаз α_1 и α_3 в обеих смазочных средах достаточно близки, т.е. добавка загустителя в смазку практически не влияет на состав и уровень остаточных напряжений в обогащенной медью фазах.

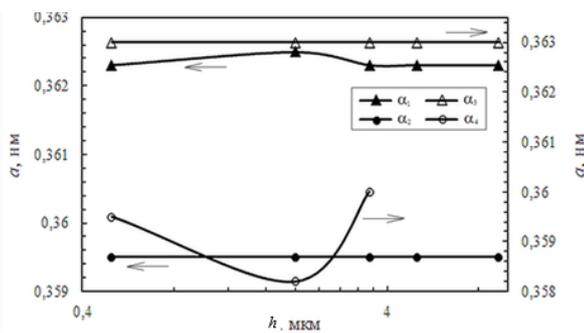


Рис. 3. Изменение периода кристаллической решетки a фаз $\alpha_1 - \alpha_4$ в поверхностном слое по его толщине h : α_1, α_2 – испытания в среде М9С + ДЭБЯК; α_3, α_4 – в среде М9С + ДЭБЯК + 12-LioSt

Fig. 3. Change in the period of the crystal lattice a of phases $\alpha_1 - \alpha_4$ in the surface layer according to its thickness h :

α_1, α_2 – tests in the medium М9С + DEBYaC; α_3, α_4 – in medium de М9С + DEBYaC + 12-LioSt

Вместе с тем, при трибоиспытаниях трибоматериала в смазке, содержащей загуститель, это расслоение гораздо более неоднородно по толщине поверхностного слоя. Последнее обстоятельство связано с заметной вариабельностью остаточных напряжений сжатия, присутствующих в фазе α_4 . Следует также отметить, что загуститель ограничивает массовую интенсивность пространственного расслоения исходного твердого раствора по глубине h : обогащенная медью фаза α_4 рентгеновски визуализируется лишь в поверхностном слое материала толщиной $h \leq 3,5$ мкм, (рис. 3, кривая α_4).

Экспериментально обнаружено, что на поверхности трения в среде (М9С + ДЭБЯК + 12-LioSt) происходит периодическое появление и исчезновение (разрушение) оксидов со структурой шпинели – алюминатов меди CuAl_2O_4 . При трении в смазочной среде с загустителем интенсивность линий, соответствующих этому оксиду на рентгенограммах, значительно выше, чем при трибоиспытаниях без загустителя. Это указывает на их относительно большее массовое (объемное) содержание в первом случае, что может являться причиной более высокого уровня разрушения поверхности при работе трибоузла в такой трехкомпонентной смазке. Этот вывод подтверждается результатами временных зависимостей интенсивности изнашивания I_h , (рис. 4), которые иллюстрируют колебательный характер процесса изнашивания в обеих средах с характерными максимумами и минимумами величины I_h . При этом амплитуда и период колебаний величины I_h при испытаниях в смазке с загустителем оказываются существенно большими.

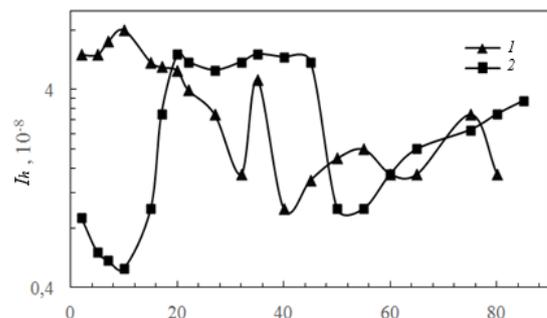


Рис. 4. Зависимость интенсивности изнашивания I_h бронзы БрА5 от времени испытания τ : 1 – смесь (М9С + ДЭБЯК); 2 – смесь (М9С + ДЭБЯК + 12-LioSt)

Fig. 4. Dependence of the intensity of I_h bronze BrA5 wear on the test time τ : 1 – mixture (М9С + DEBYaC); 2 – mixture (М9С + DEBYaC + 12-LioSt)

Особую роль описанный подход играет при оценке влияния присадок. В качестве примера приведем результаты испытаний смазочной композиции (М9С + ДЭБЯК + 12-LioSt), в состав которой дополнительно вводили комплексные металлоорганические соединения на основе никеля и неодима в количестве 0.3% (масс). С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что никельсодержащее соединение создает на поверхности трения фазы типа Ni_3Al , а соединение на основе неодима – микрофазовые новообразования, имеющие структуру оксида Nd_2O_3 . При этом никельсодержащая присадка не влияет на фазовый состав приповерхностного слоя бронзы, сформированный при трении в вышеуказанной дисперсной системе с ПАВ (сохраняются две структурные составляющие, обеспечивающие положительный градиент механических свойств по нормали к свободной поверхности). Содержащая неодим присадка, напротив, полностью подавляет положительное с точки зрения износостойкости воздействие ПАВ среды: по всей зоне деформации создается отрицательный концентрационный градиент алюминия в меди. Эксперименты показывают, что уровень разрушения поверхности бронзы при трении в

смазочных системах, содержащих одну из этих присадок (с никелем, или неодимом) существенно отличается.

Синтетическое масло, полиэфир ДЭБЯК, 12-LioSt, пакет присадок и металлические наполнители (свинец и оксид меди) являются компонентами промышленного пластичного смазочного материала Атланта (ТУ 38-1011048-85), в котором были проведены испытания реальных промышленных пар трения «хромированная сталь 30ХГСН2А (вал) – бронзы БрА5, БрАЖМц10-3-1.5 и БрАЖН 10-4-4 (втулка)» при номинальном давлении 70 МПа и скорости скольжения 0,05 м/с, табл.2. Сопоставление приведенных в табл. 2 экспериментальных данных свидетельствует о том, что наиболее прочная бронза БрАЖН10-4-4 показала при трибоиспытаниях в смазке Атланта наименьшую долговечность. Лучшими показателями обладает наиболее пластичная бронза БрА5. Она является гомогенным твердым раствором в широком концентрационном и температурном интервале, что является важным условием формирования износостойкой структуры [12].

2. Механические характеристики [13] и износ алюминиевых бронз

2. Mechanical characteristics [13] and wear of aluminum bronzes

| Марка бронзы | Предел прочности при растяжении σ_b , кГ/мм ² | Относительное удлинение δ , % | Относительное сужение ψ , % | Твердость НВ, кГ/мм ² | Путь трения, м | Интенсивность изнашивания, мкм/м |
|-----------------|---|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|
| БрА5 | 28 | 55 | 48 | 65 | 223,5 | 0,13 |
| БрАЖМц 10-3-1.5 | 50 | 20 | 25 | 120 | 39,3 | 0,62 |
| БрАЖН 10-4-4 | 65 | 77 | 12 | 180 | 14,6 | 0,41 |

На основании рентгеноструктурного анализа приконтактной деформированной зоны алюминиевой бронзы при трении в активной смазке «Атланта» установлены следующие структурно-фазовые превращения, определяющие триботехнические характеристики сопряжения: формирование металлоплакирующей пленки свинца; восстановление меди из оксида Cu_2O и создание в совокупности со свинцом смешанной металлоплакирующей пленки;

концентрационное расслоение бронзы и образование кристаллографически изоструктурных (т. е. с одинаковыми решетками Браве) твердых растворов $Cu-Al$, один из которых является фазой с меньшим периодом и, следовательно, обогащен медью; массоперенос хрома, образование оксидов типа $PbCrO_4$ и рост их количества с увеличением пути трения (предельная объемная доля оксида, ограничивающая ресурс сопряжения, составляет 10 %) и, как

следствие, постепенное формирование отрицательного градиента плотности дислокаций по толщине обогащенной медью фазы. Выявленные концентрационные и деформационные процессы в зоне трения под влиянием смазочной среды, содержащей ПАВ, указывают не только на способы совершенствования смазочного материала, но и позволяют прогнозировать ресурс трибосопряжения в целом.

Важной особенностью трения в смазочной среде, содержащей ПАВ, и существенно повышающей работоспособность трибоматериала, является наличие на контактирующих поверхностях достаточно мягкой структурной составляющей, которая создается за счет диффузионных процессов, идущих в приповерхностном слое медного сплава под влиянием активной смазочной среды, и/или образуется на поверхности трения благодаря адсорбции металлических атомов из смазочного материала.

В табл. 3 приведены сравнительные характеристики испытанных пластичных, полужидких и жидких смазочных материалов Буксол, Пума и М-14В₂ с введенной в их состав активной присадки (ПАВ), содержащей соединения на основе меди (ТУ 0257-001-17368431-05). Исследования

были проведены применительно к узлам трения подвижного состава железнодорожного транспорта: пластичного материала Буксол для подшипниковых узлов, полужидкого материала Пума для пары колесо-рельс и моторного масла М-14В₂ для дизельных двигателей внутреннего сгорания [14].

Показано, что повышение триботехнической эффективности пластичной смазочной композиции Буксол с ПАВ-присадкой, по сравнению с товарной смазкой Буксол, заключается в повышении несущей способности стального подшипникового сопряжения в 4 раза и в снижении интенсивности его изнашивания от 4 до 19 раз. Для полужидкой смазочной композиции на основе смазки Пума за счет введения медьсодержащей присадки предельно допустимое давление в паре колесо-рельс увеличивается в 2 раза, интенсивность изнашивания в пределах допустимых давлений уменьшается до двух раз. Добавление этой присадки к моторному маслу приводит к уменьшению износа трибосопряжения «поршневое кольцо-гильза цилиндра» не менее, чем в 6 раз. При этом снижение коэффициента трения в системе достигает более 20 %.

3. Триботехнические характеристики смазочных материалов

3. Tribotechnical characteristics of lubricants

| Смазочный материал | Предельно допустимое давление P_d , МПа | Коэффициент трения, f | Суммарная интенсивность изнашивания, $I_{сум}$, 10^{-9} |
|--|---|-------------------------|--|
| Буксол (ТУ 0254-107-01124328-01) | 10 | 0,040 | 0,504 |
| Буксол без станд.присадок + 2 % присадки | 40 | 0,013 | 0,046 |
| Пума (ТУ 32ЦТ2232-97) | 20 | 0,029 | 0,833 |
| Пума без станд.присадок + 3 % присадки | 40 | 0,014 | 0,074 |
| М-14В ₂ (ГОСТ 12337-84) | 140 | 0,063 | 8,860 |
| М-14В ₂ + 0,1% присадки | 140 | 0,037 | 1,893 |

Таким образом, примеры испытаний реальных узлов трения указывают на то, что при разработке методов снижения трения и износа сопряжений следует учитывать фундаментальные научно-методологические представления о закономерностях структурных превращений в зоне поверхностной пластической деформации и влияния на них смазочной среды.

Преимущества такого подхода обеспечивают технологическую оптимизацию структурного состояния трибоматериала в зоне контактного взаимодействия составляющих трибопару элементов: основного тела, контртела и смазочного материала.

Заключение

В основе методологии оценки качества смазочных материалов лежит экспериментально определяемая совокупность макроскопических критериев (феноменологических показателей потерь на трение и износ) и микроструктурных характеристик приповерхностного слоя трибоматериала: физическое уширение рентгеновских линий, отражающее плотность дефектов дислокационной природы, и период кристаллической решетки, указывающий на изменение структурно-фазового состава и уровень напряжений I рода при трении металла в смазочной среде. Реализация износостойкого состояния эксплуатационного слоя в условиях воздействия активной смазочной среды является результатом направленного макроскопического диффузионного потока по глубине зоны контактной деформации, который обеспечивает положительный градиент параметра кристаллической решетки α -твердого раствора, сопровождающийся формированием пластифицированного слоя на поверхности трения.

Наибольший ресурс работы нагруженного трибосопряжения, работающего в смазочной среде, содержащей ПАВ, достигается в результате роста износостойкости металла при относительном снижении твердости и повышении пластичности его поверхностного слоя. При этом снижение твердости, обусловленное пластифицирующим действием ПАВ, происходит только в приповерхностном деформированном слое; в более глубоких слоях трибоматериала, не пластифицированных действием смазочной среды, механические характеристики сплава остаются на требуемом уровне.

Оценку качества смазочного материала и трибосопряжения в целом можно получить, используя критериальные подходы, отражающие разные масштабные уровни работы трибосистемы. Это макроскопический интегральный критерий – интенсивность изнашивания, и микроскопические структурные критерии: плотность дислокаций, уровень микро- и макронапряжений напряжений в поверхностном деформированном слое металла. Анализ совокупности экспериментальных данных, соответствующих разным масштабным

уровням работы трибосопряжения, целесообразно проводить с позиций выявления способов реализации положительного градиента механических свойств по глубине модифицированного слоя, определяющего оптимальный режим работы трибопары. Использование ПАВ в составе смазочных сред является эффективным способом формирования устойчивого положительного градиента механических свойств, который реализуется благодаря эффекту адсорбционного пластифицирования (эффекту Ребиндера). Совокупность феноменологических и структурных критериев составляет методологическую основу оценки качества смазочных сред.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. **Щукин Е.Д., Амелина Е.А., Качанова Л.А., Савенко В.И.** Физико-химическая механика контактного взаимодействия // Трение и износ. 1980. № 2. С. 247–262.
2. **Савенко В.И.** Роль эффекта Ребиндера в реализации режима безызносности в триботехнике // Эффект безызносности и триботехнологии. 1994. № 3–4. С. 26–38.
3. **Савенко В.И., Щукин Е.Д.** О соотношениях между феноменологическими и структурными критериями работы узлов трения // Трение и износ. 1987. № 4. С. 581–589.
4. **Kuksenova L.I., Savenko V.I.** Physicochemical Tribomechanics of Antifriction Materials Operating in Heavy-Loaded Friction Pairs in Active Lubricating Media // Journal of Friction and Wear. 2023. Vol. 44. No. 6. P. 333–345.
5. **Евдокимов В.Д.** Реверсивность трения и качество машин. Киев: Техника, 1977. 146 с.
6. **Rybakova L.M., Kuksenova L.I.** Physical criteria of wear resistance of metal materials in surface-active lubricating media / Proc. The Conference on Tribology «Friction, Lubrication and Wear – 50 years on». London: IME. 1987. P. 419–426.
7. **Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И.** Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1982. 212 с.
8. **Алексеев Н.М., Куксенова Л.И., Правдухина Е.М., Рыбакова Л.М., Шапиро А.М.** Исследование фрикционного упрочнения поверхностных слоев меди в режиме граничного трения // Трение и износ. 1982. № 1. С. 33–42.
9. **Перевалова О. Б., Коновалова Е. В., Конева Н. А.** Влияние концентрации алюминия на параметры решетки среднеквадратичные смещения атомов в сплавах Cu–Al и Ti–6Al–4V // Известия РАН. Серия физическая. 2019. Т.83. № 6. С. 764–768.
10. **Suh N.P.** The delamination theory of wear // Wear, 1973. V.25. N1. P. 111–124.

11. Громаковский Д.Г. Разрушение поверхностей при трении и разработка кинетической модели изнашивания // Вестник машиностроения. 2000. № 1. С. 3–9.

12. Куksenova Л.И., Рыбакова Л.М., Вячеславова Л.А., Дякин С.И., Титов В.В., Филатова Т.П. Повышение работоспособности тяжело нагруженных пар трения скольжения вал-втулка при использовании смазки Атланта // Вестник машиностроения. 1988. №7. С. 11–16.

13. Смирязин А.П., Смирязина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы: справочник. М.: Metallurgy, 1974. 488 с.

14. Мамыкин С.М., Лаптева В.Г., Куksenova Л.И. Исследование триботехнической эффективности металлоплакирующей присадки «Валена» в смазочных материалах // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2007. № 2. С. 56–64.

REFERENCES

1. Shchukin E.D., Amelina E.A., Kachanova L.A., Savenko V.I. Physicochemical mechanics of contact interaction // Friction and wear. 1980. No. 2. P. 247–262.

2. Savenko V.I. The role of the Rehbinder effect in the implementation of the wear-free regime in tribotechnology // Wear-free effect and tribotechnology. 1994. No. 3-4. P. 26–38.

3. Savenko V.I., Shchukin E.D. On the relationship between phenomenological and structural criteria for the operation of friction units // Friction and Wear. 1987. T.8. No. 4. P. 581–589.

4. Kuksenova L.I., Savenko V.I. Physicochemical Tribomechanics of Antifricition Materials Operating in Heavy-Loaded Friction Pairs in Active Lubricating Media // Journal of Friction and Wear. 2023. Vol. 44. No. 6. P. 333–345.

5. Evdokimov V.D. Reversibility of friction and quality of machines. Kyiv: Tekhnika, 1977. 146 p.

6. Rybakova L.M., Kuksenova L.I. Physical criteria of wear resistance of metal materials in surface-active lubricating media / Proc. The Conference on Tribology «Friction, Lubrication and Wear – 50 years on». London: IME. 1987. P. 419–426.

7. Rybakova L.M., Kuksenova L.I. Structure and wear resistance of metal. M.: Mechanical Engineering, 1982. 212 p.

8. Alekseev N.M., Kuksenova L.I., Pravdukhina E.M., Rybakova L.M., Shapiro A.M. Study of frictional hardening of surface layers of copper in the boundary friction mode // Friction and Wear. 1982. No. 1. P. 33–42.

9. Perevalova O. B., Konovalova E. V., Koneva N. A. Effect of aluminum concentration on lattice parameters and root-mean-square atomic displacements in Cu–Al and Ti–6Al–4V alloys // News of the Russian Academy of Sciences. Physical series. 2019. T.83. No. 6. P. 764–768.

10. Suh N.P. The delamination theory of wear // Wear, 1973. V.25. N1. P.111–124.

11. Gromakovsky D.G. Destruction of surfaces during friction and development of a kinetic model of wear // Bulletin of mechanical engineering. 2000. No. 1. P. 3–9.

12. Kuksenova L.I., Rybakova L.M., Vyacheslavova L.A., Dyakin S.I., Titov V.V., Filatova T.P. Increasing the performance of heavily loaded shaft-bushing sliding friction pairs using Atlanta lubricant // Bulletin of Mechanical Engineering. 1988. No.7. P.11–16.

13. Smiryagin A.P., Smiryagina N.A., Belova A.V. Industrial non-ferrous metals and alloys: reference book. M.: Metallurgy, 1974. 488 p.

14. Mamykin S.M., Lapteva V.G., Kuksenova L.I. Study of the tribotechnical efficiency of the metal-clad additive «Valena» in lubricants // Problems of mechanical engineering and machine reliability. 2007. No. 2. P. 56–64.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 26.05.2024; одобрена после рецензирования 26.05.2024; принята к публикации 03.09.2024.

The article was submitted 26.05.2024; approved after reviewing 26.05.2024; assepted for publication 03.09.2024.