

Кадомский СВ.

Влияние кислорода та процессы трения и изнашивания медных сплавов в среде низкомолекулярных углеводов.

Широкое применение в узлах трения находят медные сплавы, механизм трения которых имеет свои отличительные черты (работы Гаркунова Д.Н.), объединенные под общим названием "избирательный перенос" (ИП), механизм протекания которого сложен и требует уточнения основных процессов и определяющих факторов этого явления.

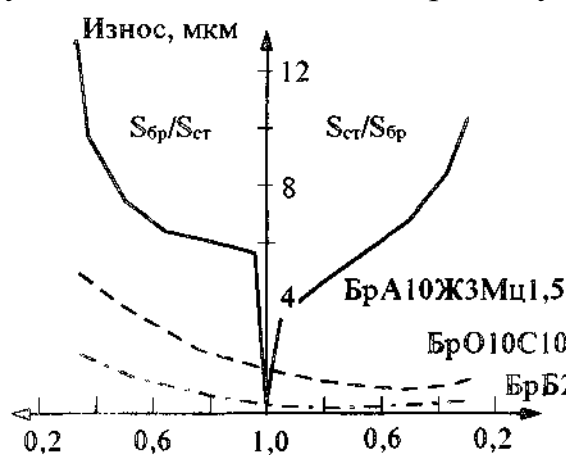
По мнению Рыбаковой Р.М., Куксеновой (1) "характеризуя явление ИП в целом, можно заключить, что при трении в таких условиях на поверхности отсутствуют окисные пленки, уменьшается шероховатость поверхности вплоть до молекулярной, увеличивается площадь фактического контакта до значений близких к номинальным, что сопровождается резким снижением коэффициента трения и износа". В то же время ими наблюдается образование под поверхностью сервовитной пленки меди слоя окислов, что отмечается по уширению интерференционных линий на рентгенограммах поверхностей трения и обусловливается наличием окислительно-восстановительных реакций в зоне контакта. Как видим при избирательном переносе наблюдается дуалистическое противоречие наличие на поверхности чистой меди и образование слоя внутреннего окисления. Проведенные нами исследования позволили частично ответить на этот вопрос исходя из общих закономерностей физико-химического взаимодействия и разрушения твердых тел.

Процесс механо-химического износа определяется механической активацией процессов взаимодействия смазки, окружающей среды и поверхностных слоев металлов, в результате совместного влияния которых происходит образование вторичных структур, их естественная самоорганизация, соответствующая условиям работы и свойствам взаимодействующих материалов.

Для исследования роли и влияния кислорода на процессы ИП в качестве модельных сред удобно использование низкомолекулярных углеводородных жидкостей (НМУ), в которых наблюдается хорошая диффузия кислорода и имеется возможность быстрого изменения его концентрации в зоне химической реакции, что может достигаться следующими методами: а) изменением условий движения потоков химически-активных компонентов сквозь контактно-щелевое сопло сопряжения, что достигается конструктивными изменениями влияющими на доступ кислорода в зону трения; б) изменением парциального давления кислорода, через изменение его объемного содержания в топливе; г) условиями генерации энергии и распределения тепловых потоков, определяющих активацию и кинетику трибохимических процессов.

Отличия структуры НМУ обуславливают особенности процессов трения и определяют свои иерархические соотношения основных факторов: химических потенциалов углеводородной жидкости, воды, растворенных компонентов газовой фазы. Граничные слои, образованные НМУ, обладают малой толщиной и упругостью формы, в результате чего они не рассматриваются как эффективные смазочные среды. Углеводородная часть современных НМУ практически не реагирует с поверхностью трущихся тел. Химическое взаимодействие обуславливается в первую очередь парциальным давлением кислорода, а не содержанием таких веществ как сера, ее соединения, органические кислоты, вода, азотистые и другие соединения, содержание которых в современных гидроочищенных топливах незначительно и составляет сотые доли процента. Известно, что содержание растворенной газовой фазы и скорость диффузии кислорода растет, увеличиваясь, обратно пропорционально вязкости. Так объемное содержание кислорода в маслах и топливах при стандартных атмосферных условиях: МС-20 - 1,12%; МС-14 - 2,4%, МК=8 - 3,88%; ТС-1 - 5,05%; РТ - 5,26%, время восстановления равновесной концентрации растворенных газов при соприкосновении с газовой фазой 1 мл топлива составляет 75 секунд, а масла МС-20 - более трех минут при температуре 20°C. Все это - подтверждает определяющую роль растворенного кислорода в процессах трибохимического взаимодействия сопряженных металлов.

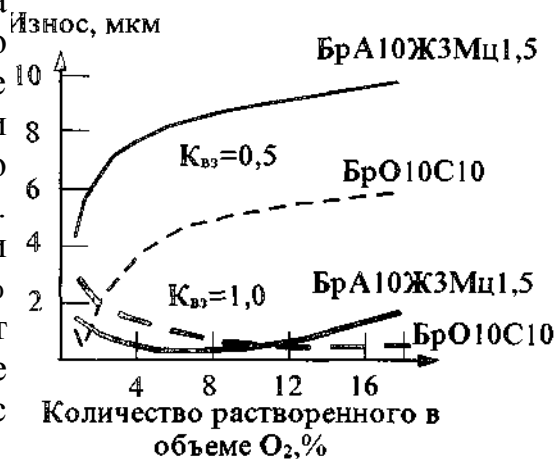
Модельные исследования на износ проводились на машине трения КИИГА-2, изменением коэффициента взаимного перекрытия ($K_{вз}$) и объемной концентрации растворенной газовой фазы. Подобранные методики и режимы испытаний показали, что трение металлов в среде НМУ сопровождается хорошими различиями в характеристиках износа конструкционных материалов. Из полученных результатов испытаний установлено, что износ бронз существенно изменяется при переходе от



полного перекрытия контакта до коэффициента взаимного перекрытия отличного от 1. Это происходит вследствие резкого облегчения условий доступа, совместно со средой, растворенного в ней кислорода и выноса продуктов износа из зоны контакта. Особенно это заметно для Al-Fe бронз имеющих большое количество химически-активного лиганда, определяющего высокую реакционную способность поверхности при механической активации (Рис. 1).

Рис. 1. Влияние коэффициента взаимного перекрытия на

Изучение роли кислорода проводились через изменение его объемной концентрации в топливе в диапазоне от 0,3 до 16,6% и коэффициента взаимного перекрытия от 1 до 0,5. Установлено что, при растворении кислорода в количестве 0,3 % объема, при $K_{вз}=1$ происходит схватывание, задиры и исчезновение ИП, даже при приработке с образованием сервовитной пленки.



При $K_{вз}=0,5$ интенсивность изнашивания увеличивается с ростом объемного растворения

Рис. 2. Влияние растворенного в топливе кислорода на износ

кислорода. У каждого материала наблюдается устойчивый диапазон работы при определенных концентрациях растворенного в топливе кислорода. При этом образуются оптимальные условия трения, при которых на поверхности осаждается медь, в атомарном состоянии, приводящая к образованию сервовитной пленки, в большом количестве насыщенная порами и вакансиями, при которой реализуется весь необходимый спектр процессов характерных для избирательного переноса: высокая пластичность поверхностных слоев, упрочнение подповерхностных из-за внутреннего окисления, окислительно-восстановительные реакции в твердой фазе мелкодисперстных продуктов износа приводящих к восстановлению меди в количествах достаточных для ее эпитаксии на поверхность. Это так называемые химические реакции в тлеющем режиме. При этом каждый процесс имеет свои ограничения, а их совместное влияние только суживает диапазон проявления ИП. Для каждого случая трения эти условия будут определяться конкретными условиями нагружения, сочетания материалов и доступа кислорода в зону контакта. Так, для меди легированной Al, Fe, Mn оптимальная концентрация кислорода в топливе при $K_{вз}=1$ - 4%об., а для бронз, содержащих Sn, Pb, Sb при повышенных концентрациях «17% объемных, при трении в сочетании со сталью ШХ15. Для медных сплавов, легированных металлами, расположенными левее в ряду активности и обладающими более отрицательным стандартным электродным потенциалом, скорость образования окислов интенсивнее, чем для металлов расположенных правее. Необходимо отметить, что стационарные потенциалы металлов не могут быть объективной характеристикой для оценки активности металла при механической активации, в связи с тем, что на поверхности происходит образование поверхностных пленок

смещающих потенциал. Механическая зачистка устраняет роль поверхностных новообразований.

Улучшение доступа среды с растворенным в ней кислородом при изменении $K_{вз}$ от 1 до 0,5 значительно улучшает доступ кислорода к поверхности и окисление поверхностных слоев. Так для БрО10С10 наблюдается инициирование ИП уже при равновесной (нормальной) концентрации кислорода («5%), а для БрА10ЖЗМц1,5 происходит резкое увеличение износа. Уменьшение концентрации растворенного кислорода до 0,3% приводит к снижению интенсивности изнашивания всех бронз при условии снятия транспортных барьеров доступа среды (при $K_{вз}=0,5$), а увеличение концентрации кислорода до 16,6% приводит к исчезновению сервовитной пленки и увеличению интенсивности изнашивания.

Наличие оптимальной концентрации кислорода определяется условиями затормаживания компонентов среды, принимающих участие в физико-химическом взаимодействии и зависит как от парциального давления кислорода так и от условий его транспорта в контактной щели (транспортные барьеры реакции). При избытке кислорода наблюдается усиленное окисление и значительный вынос продуктов износа из зоны реакции, в связи с большой скоростью диспергирования поверхностных слоев, из-за потери упругих и пластичных свойств. При недостаточном парциальном давлении, сохраняются неактивированные области контакта, в результате чего наблюдаются задиры, схватывание и обнажение ювенильных поверхностей, в результате чего взаимное перемещение поверхностей становится невозможным. Поверхностная нестабильность, препятствует равномерному осаждению восстановленной меди на поверхность, что приводит к исчезновению предварительно наработанного сервовитного слоя. Благоприятные условия исчезают из-за недостаточной, по сравнению с диспергированием, скорости обновления, возникающей при незамкнутости контактной зоны трения и выноса компонентов реакции вместе с износом. В результате этого становится невозможным взаимодействие продуктов износа в твердой фазе друг с другом в зоне контакта и галогеноводородами окружающей среды, которое приводит к восстановлению ионов меди, а значит становится невозможной и ее эпитаксия на поверхность.

Это подтверждается в работе (2), в которой установлено, что для устойчивого образования сервовитной пленки меди необходимо наличие одновалентных или двухвалентных ионов Си, которые образуются при механической активации твердофазных реакций либо при принудительном введении окислов меди или ее солей. Смазка же в статических условиях не взаимодействует с медью и проявления ИП не наблюдается.

При оптимальных условиях реализуются все необходимые процессы ИП в том числе и образование упрочненного слоя внутреннего окисления. Это подтверждает и состояние характерной для избирательного переноса поверхностной кристаллической структуры (I), образующейся при трении.

Как показано в работе (3) наблюдается хорошая растворимость кислорода в меди, а следовательно и диффузия кислорода в подповерхностный слой, с образованием подслоя окислов менее благородных металлов вследствие перераспределения элементов, которое определяется различными скоростями диффузии компонентов сплава к поверхности, при окислении в стационарных условиях (4). При трении этот процесс значительно облегчается наличием, возникающих при сдвиге дефектов, механическом удалении инертных продуктов реакции и разогревом зоны трения. Подслой воспринимает колебания фактической нагрузки в точках контакта, смягченные сервовитной пленкой и демпфирует их при передаче на основной металл. Кроме того, в нем происходит генерирование дислокаций, выход которых за его пределы затруднен поверхностями раздела различных фаз, что обеспечивает его упрочнение и повышение износостойкости. Свойства зоны внутреннего окисления определяются легирующими элементами сплава, что объясняет различную износостойкость бронз, несмотря на образование на поверхности сервовитного слоя.

Проведенные исследования показали, что процессы окисления играют определяющую роль на проявление ИП в среде НМУ. Роль избирательного растворения при этом малозначима, так как при недостатке или избытке кислорода избирательный перенос не проявляется и начинается переход в недопустимые виды износа. Необходимо отметить, что резкого перехода в износостойкости от простого механо-химического износа к ИП не наблюдалось, что тоже является одним из подтверждающих факторов нашей модели процессов происходящих в узлах трения медных сплавов.

Выводы: На основании проведенных исследований было установлено, что окисление играет основную роль в процессах реализации ИП. Образование сервовитного слоя реализуется в условиях нормального окислительного изнашивания, за счет окислительно-восстановительных реакций с участием меди и последующей ее эпитаксии на поверхность.

Для каждого материала существует оптимальная концентрация кислорода в зоне контакта, при которой интенсивность изнашивания минимальна. При этом количество кислорода достаточно для взаимодействия со всеми активными центрами на поверхности трения и образующихся при разрушении фрагментов, но не достаточно для образования устойчивых стехиометрических соединений на активированной поверхности. Это приводит к тому, что наблюдается

приработка и пассивация поверхности, предотвращающая схватывание и задиры металла. Исходная пластичность металла сохраняется, что позволяет аннигилировать дефектам образующимся при механической активации, что обуславливает в конечном счете высокую возможность к передеформированию поверхности и большую долговечность сопряжения.

Для бронз, легируемых металлами, имеющими более отрицательный электродный потенциал, оптимальная концентрация кислорода (парциальное давление) ниже.

Изменением масштабного фактора, протяженности пути доступа кислорода в зону химической реакции либо затормаживанием его прохождения, добавками ПАВ, всегда можно реализовать оптимальную концентрацию в узле трения, либо перевести патологический износ в область нормального механо-химического износа.

1. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И. Структура и износостойкость металлов, М., Машиностроение, 1982, - 212 с.

2. Симаков Ю.С., Михин Н.М. Окислительно-восстановительные процессы в режиме избирательного переноса. В кн. Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции "Электрохимические процессы при трении и использование их для борьбы с износом". Одесса, 1973, с.179-181.

3. Кубашевский О., Гопкинс Б.. Окисление металлов и сплавов. М., Издательство иностранной литературы, 1955, - 312 с.

4. Антропов Л. И.. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1969, - 510 с.