

ОПІР ЗНОСУ ДЕТОНАЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ Cr-Si-B В УМОВАХ ГРАНИЧНОГО ЗМАЩУВАННЯ

Розглянуто вплив елементоорганічних присадок на закономірності зношування покриттів. Установлено, що поблизу поверхні й у шарах, що безпосередньо межують із зовнішнім середовищем, енергетичні зміни призводять до значного підвищення термодинамічної стабільності поверхневого шару, за рахунок поверхневого насичення хімічно активними елементами присадок, що містяться в мастилах, а також внаслідок сегрегації вхідних до складу покриттів легуючих елементів у навантажених тертям поверхневі шари покриттів. [dx.doi.org/10.29010/085.13]

Ключові слова: гетерогенні покриття; граничне тертя; присадки.

Вступ

Підвищення ефективності використання сучасної техніки являє сьогодні сукупність багатьох окремих проблем створення умов для забезпечення максимального використання її потенціальних можливостей. Одним із напрямів їх вирішення є застосування досягнень, які забезпечуються високоякісними технологіями і дозволяють з науковою обґрунтованістю та техніко-економічною цілеспрямованістю вирішувати питання ремонту і відновлення зношених деталей при забезпеченні в межах експлуатаційних режимів високого рівня надійності.

Одним із визначальних факторів працездатності та довговічності деталей, що працюють в умовах тертя, є стан мастильного середовища.

Граничне мащення для навантажених кінематичних пар – найбільш небезпечний і найменш вивчений розділ загальної проблеми мащення машин у зв'язку зі складністю охоплюваних нею абсорбційних, хемосорбційних і хімічних явищ в зоні фрикційного контакту [1; 2].

Мета роботи

Розкриття закономірностей змащування гетерогенних покриттів на основі Cr та легуваних Si і B при експлуатації в різних мастильних середовищах, з'ясування механізмів впливу поверхнево-активних речовин (ПАР) на інтенсивність зношування у широких навантажувально-швидкісних діапазонах та встановлення областей стійкого прояву ефекту структурної пристосованості.

Методика досліджень

Дослідження процесів тертя та зношування гетерогенних покриттів проводились у інактивному мастилі (вазелинове масло та мінеральне типу МС-20) з домішками ПАР. Випробування на знос здійснювали на універсальній машині тертя типу УМТ при регулярній подачі мастила в зону контактів зразків ($D \times d = 25 \times 17,5$ мм). Товщина покриттів після доведення становила 0,20-0,22 мм, шорсткість поверхні $R_a = 0,63-0,22$.

Зразки контртіла були виготовлені із широко використовуваних матеріалів типу 30ХГСА, 38ХМЮА, сталі 45, в якості мастильних середовищ, як визначалось, використовували вазелинове масло, вазелинове з домішками ПАР (2% олеїнової кислоти), мінеральне масло МС-20 з наступним диференційованим введенням сірко-, хлоро- і фосфоромісних присадок. Вибір інактивного мастильного середовища поряд з маслами, що містять ПАР і присадки, пов'язаний із з'ясуванням основних закономірностей механізмів зношування досліджуваних покриттів в умовах граничного тертя і визначенням впливу домішок на кінетику утворення вторинних структур із відновними властивостями.

Результати досліджень

Дослідження композиційного детонаційного покриття типу Cr-Si-B насамперед були пов'язані з визначенням його структурно-фазового стану. В таблиці 1 приведено зміну фізико-механічних властивостей в залежності від фазового складу.

Як видно, введення бору, як структурної складової композиційного покриття, значно покращує фізико-

Зміна фізико-механічних властивостей від фазового складу

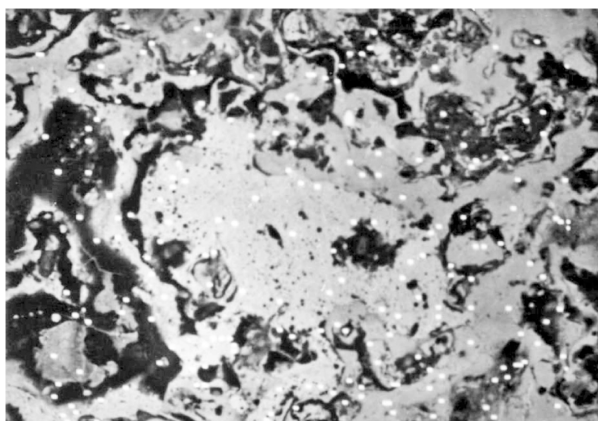
Покриття	Товщина, мм	Межа міцності до руйнування, ГПа	Міцність зчеплення з основою, МПа	Мікротвердість, ГПа
Cr-Si	0,16 – 0,20	0,65 – 0,76	50 – 83	6,0 – 6,9
Cr-Si-B	0,11 – 0,20	0,79 – 0,87	78 – 108	10,5 – 12,7

механічні властивості і збільшується межа міцності до руйнування, міцність зчеплення з основою та мікротвердістю. На наш погляд це обумовлено формуванням перш за все, тугоплавких боридних фаз Cr₄B, Cr₂B, Cr₃B₃, CrB, Cr₃B₄, CrB₂. Взаємодія хрому та кремнію призводить до утворення твердих зносостійких силіцидів хрому CrSi, Cr₂Si₃, CrSi₂. Рентгеноструктурний аналіз виявив також наявність твердих розчинів бору в хромі і кремнії та твердий розчин кремнію в хромі. Крім того, в структурі покриттів присутні оксиди хрому та кремнію, що утворюються при напиленні у повітрі. Рентгенофазовий і металографічний аналіз стану покриттів виявив, що характерною рисою мікроструктури є багатофазність і дрібнодисперсність. На рис. 1 зображено мікрофотографії структурних особливостей розподілу компонентів покриттів, які випробувались в умовах мащення.

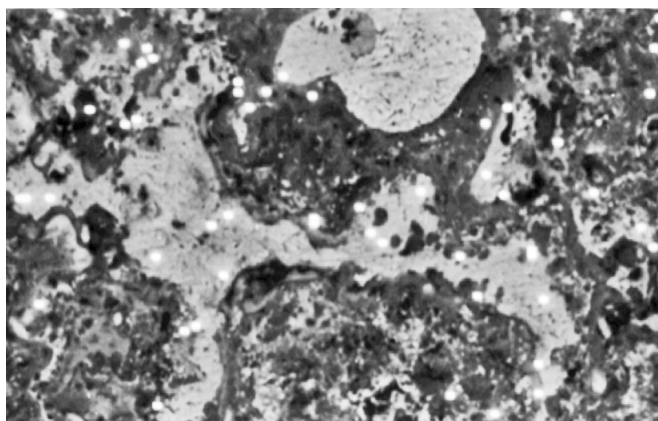
Для підтвердження явища сегрегації легуючих елементів до поверхні тертя і одержання кількісної та якісної оцінки вмісту хрому і кремнію на поверхні тертя були проведені дослідження із застосуванням оже-спектроскопії. Проводився оже-спектральний аналіз поверхні тертя безпосередньо і після іонного травлення до глибини 5000Å. Виявлено, що хімічний склад поверхні тертя і поверхневого шару значно відрізняється.

Крім сполук основного елемента, хрому, на поверхні тертя присутні кремній, кисень, фосфор, сірка, хлор і вуглець. Кількісний аналіз вмісту перелічених елементів на поверхні поданий в таблиці 2.

При пошаровому іонному травленні матеріалу з одночасним хімічним аналізом була встановлена закономірність розподілу елементів. Максимальний вміст хрому і кремнію виявлено у підповерхне-



а)



б)

Рис. 1. Мікрофотографії розподілу зон локалізації Cr (а), Si (б) в мікроб'ємах поверхневого шару

Таблица 2

Розподіл елементів на поверхні

Елемент	Поверхня тертя, %	Глибина 5000Е, %	Матриця матеріалу, %
P	5,4	1,8	-
S	6,4	1,4	-
Cl	1,5	0,4	-
C	4,9	0,3	-
O	23,8	26,4	4,3
Cr	40,9	47,3	93,4
Si	17,2	22,3	12,3

вому шарі на глибині до 5000Å. Подібним чином поводить ся кисень, що дифундує в області сегрегації хрому і кремнію, утворюючи дифузійні ділянки, які складаються з оксидів.

У такий спосіб за допомогою оже-електронної спектроскопії проаналізовано розподіл вхідних до складу покриття легуючих елементів при роботі в мастильних середовищах, що містять фосфо-, сірко-, хлорвмісні присадки. Проведений аналіз показав, що хром та кремній дифундують з об'єму матеріалу покриття до поверхневого і підповерхневого шару.

Розподіл кисню за глибиною покриття має той самий характер, що і розподіл хрому і кремнію. При цьому максимальний вміст фосфору, сірки, хлору переважно зареєстровано на поверхні тертя і швидко зменшується за глибиною травлення. Ці елементи дифундували з мастильного середовища, оскільки в матриці матеріалу реєстрували на рівні фону.

Наявність кисню в матриці пояснюється окисленням хрому і кремнію, що містяться в частках порошку, у процесі напилювання.

В якості мастильного середовища використовувалося чисте (неполярне) вазелінове масло і вазелінове масло з домішкою 2% маси одноосновної ненасиченої олеїнової кислоти. Оптимальну концентрацію олеїнової кислоти визначали експериментально. Оцінку мастильних властивостей визначали за коефіцієнтом тертя. По мірі підвищення вмісту олеїнової кислоти до 2%, коефіцієнт тертя, зменшуючись, досягає постійного рівня, на якому залишається стабільним до концентрації одноокисної кислоти, що відповідає майже 45% маси. Таким чином, оптимальна концентрація кислоти у вазеліновому маслі, що відповідає мінімізації параметрів тертя, становить 2% маси. Крім того, для порівняння оптимальних результатів аналогічні пари тертя за тими ж програмами випробували в середовищі мінерального масла МС-20.

Результати дослідження зображені на рис. 2. При випробуванні покриттів у середовищі вазелі-

нового масла, у яких не міститься ПАР, спостерігається мінімальна величина зносу при максимальному коефіцієнті тертя.

При додаванні у вазелінове масло ПАР інтенсивність зношування збільшується майже в два рази при одночасному зниженні коефіцієнта тертя.

Діапазон нормального зношення по навантаженню при мастильній дії вазелінового масла порівняно невисокий і значно розширюється при введенні ПАР.

Помітне зниження коефіцієнта тертя і збільшення границі стійкості, що визначає діапазон експлуатації, пов'язано з хемосорбцією кисню на поверхні тертя й утворення захисних вторинних структур, а також із ефектом фізично адсорбованих ПАР, що обумовлюють пластифікування. При чому збільшення навантаження робить більш діючий вплив, ніж підвищення швидкості ковзання, що, виходячи з прояву ефекту Ребіндера, пов'язано з нерівномірним активованим станом поверхневого шару й орієнтацією структури в процесі тертя.

Вазелінове масло, що містить у своєму складі ПАР, що адсорбується на поверхнях деформованого при терті покриття, викликає адсорбційне пластифікування, тобто здатність до більш інтенсивної деформації у тонкому поверхневому шарі товщиною в частки мікрметра. При цьому ПАР полегшують вихід дислокацій до поверхні деформованого покриття, що зменшує внутрішні напруження і запобігає поширенню деформації вглиб зразків.

Для аналізу процесів важливим є розподіл мікротвердості від поверхні тертя по глибині деформованого шару. На рис. 3 подано результати виміру мікротвердості.

При роботі у вазеліновому маслі мікротвердість поверхневого шару підвищується незначно ($H_{\mu} = 5880$ МПа), глибина деформованої зони досягає $h = 1,78$ мкм. Додавання у вазелінове масло ПАР істотно підвищує мікротвердість поверхні тертя ($H_{\mu} = 14500$ МПа) при одночасно-

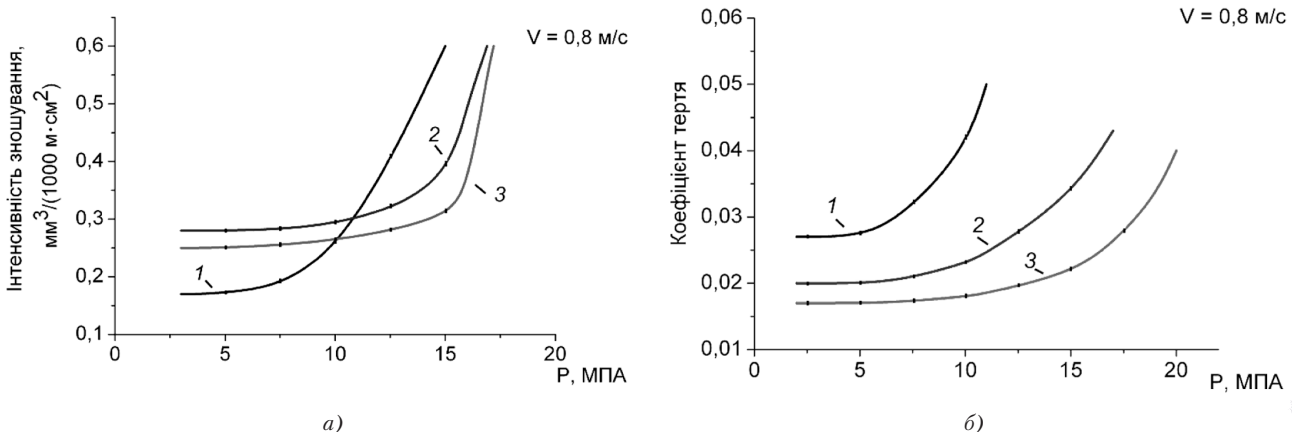


Рис. 2. Зміна інтенсивності зношування (а) і коефіцієнта тертя (б) залежно від питомого навантаження ($V = 0,8$ м/с): 1 – у середовищі вазелінового масла; 2 – у середовищі вазелінового масла з ПАР; 3 – у середовищі мінерального масла МС-20

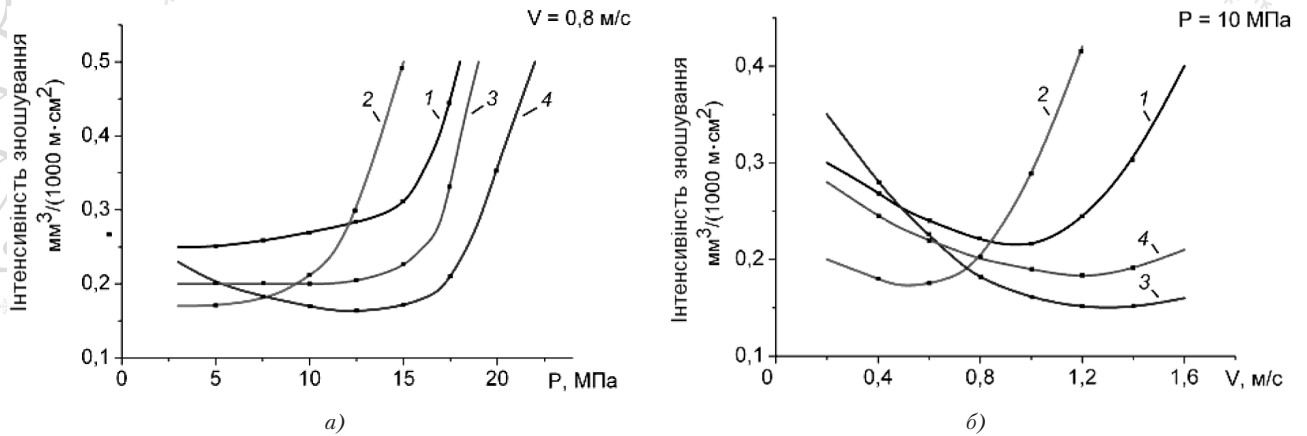


Рис. 3. Зміна інтенсивності зношування покриттів від питомого навантаження при $V = 0,8$ м/с (а) і швидкості при $P = 10$ МПа: 1 – у середовищі масла МС-20; 2 – у середовищі масла МС-20+Р; 3 – у середовищі масла МС-20+S; 4 – у середовищі масла МС-20+Сl

му зменшенні глибини деформованого шару ($H_{\mu} = 14500$ МПа). Крива, що отримана під час тертя в середовищі мінерального масла МС-20, займає проміжне положення. Ступінь виникаючого наклепу при деформації поверхні покриття значно зростає в присутності ПАР, тобто підвищується мікротвердість наклепаного шару, що істотно впливає на протизношувальні властивості покриття і сприяє збільшенню межі текучості матеріалу поверхневого шару, відповідно розширенню діапазону нормального зношування як за навантаженням, так і за швидкістю ковзання. Це відбувається при зовнішньому ефекті Ребіндера, що виявляється при роботі покриттів у середовищі, яке містить ПАР.

У першу чергу, цим пояснюється значне збільшення навантажувально-швидкісного діапазону роботи покриття в порівнянні з мастильним середовищем, що не містить ПАР. Однак наявність ПАР під час тертя детонаційних покриттів викликає небажані конкуруючі процеси. Так, одночасно із зовнішнім ефектом виявляється внутрішній ефект [3], який відбувається в процесі адсорбції ПАР.

Зворотна залежність спостерігалась при вимірюванні коефіцієнта тертя. Максимальне значення коефіцієнта відповідає вазеліновому маслу, мінімальне – мінеральному, що в першу чергу, пояснюється не тільки наявністю в мінеральному маслі ПАР, але і його підвищеною адсорбцією до поверхні тертя за рахунок більш високої кінетичної в'язкості.

Як виявили експериментальні дослідження, ПАР значно впливають на процеси тертя та зношування покриттів. При відсутності в маслі ПАР спостерігається мінімальний знос при незначному навантажувально-швидкісному діапазоні і високому коефіцієнті тертя.

Додавання в мастила ПАР значно розширює експлуатаційні можливості покриттів. Використовуючи отримані результати про дію внутрішнього і зовнішнього ефектів Ребіндера в процесі гранично-

го мащення, можна припустити такий механізм зношування детонаційних покриттів за наявності мастильного середовища. У процесі контактної взаємодії не тільки деформуються поверхневі шари, зерна, але і змінюється їхня орієнтація, тобто має місце текстурування. Іншими словами, поверхня тертя пристосовується до діючої схеми механічних напруг.

Якщо напруга при терті не перевищує межі текучості матеріалу, які залежить від розміру осередків, відбувається нормальне зношування.

Якщо напруга під час тертя стає більше межі текучості матеріалу, відбувається руйнування. При цьому стінки осередків, орієнтованих перпендикулярно напрямку тертя, ініціюють початок руйнування, оскільки є концентраторами напруг і джерелами мікротріщин.

Одночасно при роботі такого матеріалу, як гетерогенне покриття, що містить тугоплавкі фази, буде відбуватися утворення мікропорожнеч у підповерхневному шарі, а наявність незначної пористості в матеріалі при одночасній дії внутрішнього ефекту Ребіндера сприяє розкриттю порожнеч і утворенню мікротріщин, що призводить до утворення часточок зносу.

Отже, під час тертя гетерогенних покриттів за наявності мастильного середовища важливу роль буде відігравати ПАР у маслі, що обумовлюють прояв різних видів ефекту Ребіндера і визначають механізм зношування матеріалу.

При проведенні дослідів щодо визначення ступеня впливу елемента органічних присадок на процеси тертя і зношування покриттів, як базовим було обрано мінеральне масло МС-20, в яке диференційовано додавалися елементоорганічні присадки: фосфоровмісні – трикрезилфосфат, сірковмісні – вільна сірка; хлоровмісні – хлористий бензол.

Вміст вільної сірки в маслі дорівнював 0,25 % маси, фосфору і хлору – до 1 % маси. Можливість застосування зазначених вище присадок при

мащени гетерогенних покриттів потребує деталь-ного вивчення.

Як показали проведені дослідження (рис. 3), органічні сполуки фосфору, сірки і хлору мають високі антизадирині і протиспрацьовувальні вла-стивості і здатні утворювати на поверхнях тертя гетерогенних покриттів вторинні структури, що захищають від зносу і схоплювання.

При мащени поверхонь тертя гетерогенного покриття системи Cr-Si-B найбільш ефективна сір-ковмісна присадка (рис. 3, крива 3), оскільки вона забезпечує широкий діапазон нормального зношу-вання незначної інтенсивності.

Сірковмісна присадка створює на поверхні тертя покриття плівки сульфідів (установити точно фазовий склад вторинних структур не вдалося через незначну товщину), що відрізняються досить високою твердістю, міцністю і температурою пла-влення. Однак тверді плівки сульфідів мають знач-ний опір зрушенню, що обумовлює більш високий коефіцієнт тертя (рис. 3) у порівнянні з іншими присадками.

Оскільки сульфідні утворюються при більш високих температурах у порівнянні з іншими при-садками [4; 5], позитивні ефекти під час граничного тертя виявляються тільки при високих наванта-женнях і швидкостях ковзання, коли температура в зоні фрикційного контакту значно зростає (рис. 3, крива 3). При незначних навантаженнях і швидко-стях ковзання застосування сірковмісних присадок неефективно.

Зворотний ефект щодо інтенсивності зношу-вання, коефіцієнта тертя і діапазону нормального зношування має фосфоровмісна присадка (рис. 6, крива 2).

Фосфоровмісна присадка ефективна при не-значних навантаженнях і швидкостях ковзання. Отже, фосфор починає реагувати з поверхнею тертя детонаційного покриття при низьких тем-пературах, утворюючи при цьому ефективні плівки вторинних структур, які мають високу рухливість, здатність до самовідновлення дефектів на поверхні тертя і створення шаруватої структури. Ці плівки, як показали дослідження, на легких режимах тертя мають високі протиспрацьовувальні властивості і забезпечують досить низькі коефіцієнти тертя. Однак при збільшенні навантаження чи швидкості ковзання спостерігається значне підвищення температури у вузлах тертя.

З аналізу отриманих результатів впливає, що при роботі в мастильних середовищах різні еле-менторганічні присадки, хімічно активні еле-менти, такі, як фосфор, сірка, дифундують у поверхневий шар, тим самим значно знижують поверхневу енергію, сприяючи створенню захисних вторинних структур, що позитивно впливає на про-цес тертя.

Великий відсоток вмісту даних елементів спо-стерігається на поверхні покриттів (фосфору – 7,4 %; сірки – 6,4 %; хлору – 6,2 %) і різко зменшу-ється за глибиною. Проведені раніше дослідження дозволяють припустити, що сегрегація таких еле-ментів, як фосфор, сірка, хлор, вуглець, дифунду-вавши з мастильного середовища, призводить до утворення в поверхневих шарах покриття евтекти-ки з низькою температурою перетворення, тобто до умов, коли фазові перетворення спостерігаються при порівняно низьких температурах.

Висновки

У поверхневому шарі відбуваються зміни хі-мічного складу, структури і властивостей, що вини-кають у процесі дисипації механічної енергії наван-тажених тертям покриттів. При цьому основним явищем, що контролює ці зміни, виступає дифузія хімічно активних елементів з мастильних середо-вищ і їх трибохімічна взаємодія. Отже, поблизу поверхні й у шарах, що безпосередньо межують із зовнішнім середовищем, енергетичні зміни при-зводять до значного підвищення термодинамічної стабільності поверхневого шару, по-перше, за раху-нок поверхневого насичення хімічно активними елементами присадок, що містяться в мастилах, по-друге, внаслідок сегрегації вхідних до складу покриттів легуючих елементів у навантаженні тер-тям поверхневі шари покриттів. Зменшення віль-ної поверхневої енергії пов'язано з анігіляцією ва-кансії в поверхневому шарі, наслідком чого є більш повна реалізація сил міжатомних зв'язків, що, у свою чергу, збільшує опір пластичної деформації і, таким чином, сприяє розширенню діапазону струк-турної пристосованості покриттів у даних умовах тертя, тобто в режимі межового мащення насичен-ня хімічно активними домішками, що беруть участь у терті покриттів, дозволяє змінювати структурно-фазовий стан поверхневого шару і забезпечити тим самим тривалу стабільність і три-ботехнічну зносостійкість їхньої структури в про-цесі експлуатації.

Література

- [1] Машков Ю. А. Трибология конструкционных мате-риалов/ Ю. А. Машков // Омск.: ОмГТУ. – 2001 – С. 299.
- [2] Усачев В.В. Смазочные материалы с добавками / В.В.Усачев, Л.И. Погодаев // Проблемы машино-строения и надёжности машин. – 2009. – №3/4. – С. 63-68.
- [3] Ляшенко Б.А. Анализ состояния, тенденции разви-тия и рекомендации по применению защитных покрытий / Б.А.Ляшенко, Н.А.Зенкин, Б.Ф.Пица и др. // – К.: ГАЛПУ. – 1999. – С. 49.

- [4] Щепетов В.В. Износостойкость детонационных покрытий из порошков Ni-Al-Si, Ni-Al-B в условиях граничной смазки / В.В. Щепетов., В.Х. Кадыров // Порошковая металлургия. – 1989. – №11. – С. 74-77.
- [5] Ребиндер П.А. Влияние активных смазочных сред на деформирование сопряженных поверхностей трения / П.А. Ребиндер // – В.: О природе трения твердых тел. – 1971.

Kharchenko S. D.

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine. Ukraine, Kyiv

WEAR RESISTANCE WITH DETONATION COATINGS Cr-Si-B IN CONDITIONS OF BOUNDARY LUBRICATION

The influence of the organometallic compounds additives on regularities coatings wear is considered. It is established that near the surface and in layers, which are directly adjacent to the external environment, energy changes lead to a significant increase in the thermodynamic stability of the surface layer.

Changes in the surface layer occur due to surface saturation chemically active elements of additives contained in oils, and also because of the segregation of incoming coatings alloying elements in the loading of friction superficial layers of coatings. [dx.doi.org/10.29010/085.13]

Keywords: heterogeneous coatings; friction of boundary lubrication; additives.

References

- [1] Radchenko S. Gh. Sustainable methods of evaluation statistical models / S.Gh.Radchenko // К.:PP «1. Mashkov Yu. Tribology of construction materials / Omsk. - 2001 - p. 299.
- [2] Usachev V. Lubricants with additives / Problems of mechanical engineering and machine reliability. - 2009. - № 3/4. - p. 63-68.
- [3] Lyashenko B. Analysis of the state, development trends and recommendations on the use of protective coatings / К. - 1999. - P. 49.
- [4] Shchepetov V. Wear resistance of detonation coatings from powders Ni-Al-Si, Ni-Al-B in the conditions of boundary lubrication // Powder metallurgy. - 1989. - №11. - p. 74-77.
- [5] Rebinder, P., Effect of active lubricants on the deformation of conjugate friction surfaces / On the nature of friction of solids. - 1971.