

На правах рукописи

Пичугин Сергей Дмитриевич

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРЫ МЕДНЫЙ СПЛАВ-СТАЛЬ В СМАЗОЧНЫХ
МАТЕРИАЛАХ**

Специальность 05.02.04 – Трение и износ в машинах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина»

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор кафедры трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования ФГБОУ ВПО «РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина» Малышев Владимир Николаевич
Официальные оппоненты:	Поляков Сергей Андреевич – доктор технических наук, профессор кафедры РК-3 «Основы конструирования машин» Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана Соболь Дмитрий Александрович – кандидат технических наук, руководитель индустриально-технического подразделения ООО «ТОТАЛ-ВОСТОК» (филиал компании TOTAL S. A.)
Ведущая организация:	ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова»

Защита диссертации состоится «12» мая 2016 года в 13.00 на заседании диссертационного совета Д218.010.02 при ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения» по адресу: 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д.2, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО РГУПС по адресу: 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д.2 и на сайте <http://www.rgups.ru>

Автореферат разослан «___» _____2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор

Щербак П.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема повышения износостойкости подвижных сопряжений машин и оборудования, снижение расходов на их эксплуатацию является важной технической задачей. Большая часть этих затрат обусловлена преждевременным выходом узлов трения из строя в результате изнашивания.

Одним из направлений увеличения срока службы трибосопряжений машин и оборудования является использование достижений триботехники на основе явления избирательного переноса. Изнашивание пары медный сплав-сталь в глицерине или спиртоглицериновой среде ведет к образованию на поверхностях трения защитной пленки особой структуры и свойств, которая обеспечивает низкий коэффициент трения и высокую износостойкость подвижных сопряжений.

Большой вклад в изучение механизма избирательного переноса внесли отечественные ученые Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В., Поляков А.А., Симаков Ю.С., Михин Н.М., Рыбакова Л.М., Кужаров А.С., Куксенова Л.И., Поляков С.А., Прокопенко А.К., Пичугин В.Ф., Балабанов В.И., Бурлакова В.Э. и др.

Избирательному переносу посвящено значительное число работ, однако единого подхода к процессам, обеспечивающим формирование на поверхностях трения антифрикционной и противоизносной пленки в настоящее время не существует, что связано с трудностями экспериментального исследования взаимодействия подвижных сопряжений непосредственно в процессе трения.

Дальнейшее создание и внедрение новых смазочных материалов, разработка технологических процессов и конструкций трибосопряжений на основе явления избирательного переноса связано с изучением процессов, протекающих как на поверхностях трения пары медный сплав-сталь, так и в смазочном материале.

Цель работы. Целью работы является установление закономерностей формирования структуры и свойств металлсодержащей пленки в приповерхностном микрообъеме при контактном взаимодействии пары медный сплав-сталь в поверхностно-активных смазочных материалах.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие основные задачи исследования:

1. Выполнение экспериментальных исследований процессов трения и изнашивания пары медный сплав-сталь в зависимости от выбранного пути трения.
2. Исследование изменений характеристик микрогеометрии поверхностных слоев подвижных сопряжений.

3. Проведение рентгеноспектральных и послойных рентгенофотоэлектронных исследований элементного состава, строения и толщины защитных пленок на поверхностях трения трибосопряжений.
4. Изучение элементного состава и содержания продуктов изнашивания в смазочных материалах, размеров частиц методом атомно-эмиссионной спектроскопии, с привлечением лазерного анализатора.
5. ИК-спектральные исследования медьсодержащей пленки.
6. Разработка практических рекомендаций по составу смазочных материалов, обеспечивающих низкие триботехнические характеристики подвижных сопряжений.

Объект исследования. Трение и изнашивание пары медный сплав-сталь.

Предмет исследования. Взаимодействие пары антифрикционный сплав-сталь в поверхностно-активных смазочных материалах в динамике пути трения.

Методы исследования. Исследование процессов трения и изнашивания пары медный сплав-сталь выполнялись на модернизированной машине трения СМЦ-2 по схеме колодка (частичный вкладыш) – ролик. Изменение характеристик микрогеометрии поверхностных слоев трибосопряжений изучали с использованием профилографа-профилометра завода «Калибр».

Изучение элементного состава, строения и толщин металлсодержащих пленок на поверхностях трения подвижных сопряжений выполнялось с привлечением методов рентгеноспектрального анализа и рентгенофотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии путем послойного анализа.

Исследование состава и содержания продуктов изнашивания в смазочных материалах проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии, а размера частиц с использованием лазерного анализатора.

Изучение состава и структуры металлсодержащей пленки проводилось с привлечением ИК-спектроскопии.

Научная новизна

1. Установлено, что процесс образования металлсодержащей пленки в приповерхностном микрообъеме пары антифрикционный сплав-сталь в среде глицерина сопровождается микросхватыванием поверхностного слоя медного сплава, его механическим, абразивным и коррозионно-механическим изнашиванием.
2. Проведенными рентгеноспектральными, рентгенофотоэлектронными, а также ИК-спектральными исследованиями подтверждено наличие

диффузионного макроскопического потока цинка на пути трения 700 м пары медный сплав-сталь в глицерине, а также присутствие на поверхностях трения подвижных сопряжений высокомолекулярной пленки, содержащей медь и цинк.

3. Экспериментально показана возможность формирования металлсодержащих защитных пленок и реализация условий избирательного переноса при контактном взаимодействии со сталью медных сплавов в условиях образования стехиометрических составов с интерметаллическими связями.

4. Выявлена структура металлсодержащей пленки, которая представлена композиционным материалом толщиной порядка 0,6 мкм, состоящим из оксидных соединений, медной и высокомолекулярной пленок, которые взаимосвязано образуются на поверхностях трения трибосопряжения медный сплав-сталь.

Практическая значимость

1. Экспериментально обосновано повышение износостойкости подвижных сопряжений машин и оборудования за счет образования на поверхностях трения композиционных металлорганических защитных пленок.

2. Показано, что при контактном взаимодействии со сталью в поверхностно-активных смазочных материалах двухфазных антифрикционных сплавов на поверхностях трения подвижных сопряжений формируются металлсодержащие защитные пленки.

3. Сформулированы практические рекомендации по составу смазочных материалов, реализующих явление избирательного переноса, которые используются для повышения износостойкости тяжело нагруженных трибосопряжений на Опытном заводе смазок и оборудования (г. Уфа) и в ООО «Рабика – энергосбережение» (г. Набережные Челны).

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация выполнена в соответствии с требованиями паспорта научной специальности 05.02.04- «Трение и износ в машинах» в пунктах: 2. Механика контактного взаимодействия при трении скольжения, трении качения и качения с проскальзыванием с учетом качества поверхностного слоя. 4. Смазочное действие: гидро – и газодинамическая смазка, гидро – и газостатическая смазка, эластогидродинамическая смазка, граничная смазка. 7. Триботехнические свойства материалов, покрытий и модифицированных поверхностных слоев.

Личный вклад соискателя. В научных публикациях, раскрывающих результаты, полученные при выполнении диссертации и написанных в соавторстве, соискателю принадлежит составление плана экспериментальных исследований и их проведение, обработка и анализ результатов опубликованных исследований.

Выбор темы исследования, постановка цели и задач работы выполнены соискателем совместно с научным руководителем. Обзор литературных источников, проведение триботехнических испытаний, обработка результатов исследований элементного состава, строения и толщин защитных пленок, написание докладов и статей выполнены соискателем в большей части самостоятельно.

Автор выносит на защиту:

1. Особенности механизма формирования защитных структур на поверхностях трибосопряжений антифрикционный сплав-сталь в поверхностно-активных смазочных материалах, а именно: процессы микросхватывания, механического, абразивного, коррозионно-механического изнашивания медного сплава.
2. Результаты рентгеноспектральных, послойных рентгенофотоэлектронных исследований элементного состава, строения и толщин композиционных металлсодержащих пленок в приповерхностном микрообъеме поверхностей трения пары медный сплав-сталь.
3. Результаты ИК-спектральных исследований защитной металлсодержащей пленки на стальном образце, формирующейся при реализации явления избирательного переноса.
4. Состав антифрикционной присадки к смазочным материалам.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертации прошли апробацию в виде выступлений автора на международных научно-технических конференциях и совещаниях, в частности: на 66-ой международной молодежной научной конференции, М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2012; 68-ой международной научной конференции М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2014; Юбилейной 10-ой Всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности». М.: РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013; Международной научно-технической конференции «Машины, технологии и материалы для современного машиностроения». М.: ИМАШ им. А.А. Благонравова, 2013; 3-ей Международной научной конференции «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении». М.: ИМАШ им. А. А. Благонравова, 2014; 10-ой Юбилейной Всероссийской научно-технической конференции с участием иностранных специалистов «Трибология – машиностроению». М.: ИМАШ им. А. А. Благонравова, 2014.

Реализация результатов работы. На основании выполненных исследований предложены к внедрению разработанные смазочные материалы,

составы и технология изготовления которых переданы для производства на ЗАО «Опытный завод смазок и оборудования» (г.Уфа).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, содержит 173 страницы печатного текста, включая 165 рисунков, 14 таблиц, библиографический список из 103 наименований, приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой темы, сформулированы цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая значимость и реализация работы, приводятся данные об апробации работы, о публикациях, структуре и объеме диссертационной работы.

В первой главе представлен обзор современных взглядов на механизм избирательного переноса при трении. Рассмотрена роль смазочных материалов в процессе формирования медьсодержащих пленок на поверхностях трения пары медный сплав-сталь. Выполнен анализ имеющихся сведений по влиянию микрогеометрии поверхностных слоев трибосопряжений, кинематике движения, химического состава медного сплава, нагрузочно-скоростного режима на процессы трения и изнашивания подвижных сопряжений. Особое внимание уделено рассмотрению особенностей взаимодействия пары антифрикционный сплав-сталь в глицерине.

На основании выполненного аналитического обзора обоснованы и сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

Вторая глава посвящена описанию методики проведения лабораторных исследований процессов трения и изнашивания пар медный сплав-сталь в смазочных материалах. При выполнении экспериментальных исследований были использованы пары трения, изготовленные из стали 40ХН и медных сплавов – Л63, БрАЖ9-4, БрОЦС5-5-5. Уделено внимание положению медных сплавов, используемых в качестве одних из самых распространенных материалов для деталей машин, работающих в условиях интенсивного трения и износа (электрические контакты, зубчатые передачи, высоконагруженные подшипники прокатных станов и экскаваторов; венцы червячных колес редукторов в лифтах, металлорежущих станках, шахтных подъемниках, плунжерных насосах, механизмах открытия и закрытия трубопроводов при транспортировке нефти и газа). В качестве смазочных материалов в работе использовались глицерин и индустриальное масло И-40А.

Изучение основных закономерностей процессов трения и изнашивания подвижных сопряжений в смазочных материалах в динамике пути трения 70-2100 м проводилось на модернизированной машине трения СМЦ-2 по схеме колодка-ролик.

Исследование изменений характеристик микрогеометрии поверхностных слоев трибосопряжений выполнялось с использованием профилографа-профилометра завода «Калибр» модели 201.

Изменение состава и характера распределения элементов в зоне трения образцов, изношенных в смазочных материалах, проводилось на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Leo-430i с рентгеноспектральным микроанализатором Oxford Instruments с энергодисперсным детектором.

Элементный состав, строение и толщины защитных пленок на поверхностях трения металлических пар, изношенных в глицерине в динамике пути трения 70-2100 м, определяли послойно на установке РФЭС, приставке к Оже-микроскопу (фирмы Вакуум Дженерейторз Великобритании) и ESCALab 5 (Vacuum Generators).

Спектральный анализ качественного и количественного содержания элементов в глицерине, работавшем в паре медный сплав-сталь, проводился на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы Жобэн Ивон, Ж70П (Jobin Yvon, France).

В третьей главе представлены результаты лабораторных исследований процессов трения и изнашивания металлических пар в смазочных материалах, а также разработана математическая модель взаимодействия пары медный сплав – сталь в смазочной среде в условиях избирательного переноса.

Для изучения динамики процессов взаимодействия пары антифрикционный сплав-сталь в смазочных материалах путь трения был разбит на участки 70, 210, 350, 700, 1400, 2100 м. В каждом эксперименте, в зависимости от пути трения, использовались новые образцы. Исследование процессов трения и изнашивания пары антифрикционный сплав-сталь в смазочных материалах проводилось при удельной нагрузке 6 МПа и скорости скольжения 1 м/с.

Изучение влияния химического состава медных сплавов на триботехнические характеристики подвижных сопряжений в глицерине показали, что во всех исследованных парах медный сплав-сталь на поверхностях трения формируется медьсодержащая пленка. Однако, наименьшие коэффициент трения и износ отмечались при работе трибосопряжения латунь Л63-сталь.

Анализ данных, представленных в таблице 1, свидетельствует о

том, что масса ролика из стали 40ХН на пути трения 70-700 м увеличивается, а затем стабилизируется. Износ медного сплава в зависимости от пути трения в начале повышается, а на пути трения 1400-2100 м не изменяется. Если на пути трения 2100 м износ антифрикционного сплава Л63 составил $14 \cdot 10^{-4}$ г, то при аналогичных испытаниях в глицерине износ бронзы БрАЖ9-4 имел величину $22 \cdot 10^{-4}$ г, а БрОЦС5-5-5 соответственно $38 \cdot 10^{-4}$ г. Коэффициент трения пары Л63-сталь на пути трения 70-2100 м снижался и имел величину 0,007. При нагрузке 6 МПа и скорости скольжения 1 м/с коэффициент трения пары БрАЖ9-4-сталь в глицерине на пути трения 2100 м имел величину 0,010, а пары БрОЦС5-5-5-сталь соответственно 0,017.

Таблица 1

Изменение триботехнических характеристик пары латунь-сталь от пути трения

№ № п/п	Путь трения, м	Износ 10^{-4} г		Коэффици- ент трения	Температура объема глицерина, °С
		сталь	Л63		
1	70	+1	2	0,020	24
2	210	+2	4	0,017	25
3	350	+3	7	0,015	26
4	700	+3	13	0,012	26
5	1400	+4	14	0,009	28
6	2100	+4	14	0,007	28

Экспериментальные результаты, полученные в процессе исследования взаимодействия пары медный сплав – сталь в глицерине, позволили смоделировать процесс взаимодействия в рамках диффузионной модели, представленной ранее в работах Литвинова В.Н. и Крагельского И.В.

Рассматривали упрощенную модель, которая представляет собой плоскопараллельный зазор между плоскостями раздела, заполненный средой. На одной из поверхностей раздела происходит появление частиц по закону $N = \psi(t)$, на другой - их полное осаждение. Движение поверхностей раздела в тангенциальном направлении осуществляется со скоростью v_0 .

В направлении, нормальном к плоскости зазора, действует электрическое поле напряженности $E(t)$, а частицы имеют определенный электрокинетический потенциал. Поток частиц будет складываться из потока диффузии, конвективного потока, обусловленного движением частиц вместе со средой при перемещении объемов среды, и электрофоретического переноса их в поле. Таким образом, концентрация частиц может быть выражена:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \Delta N + v \text{grad} N, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии частиц в среде; N — концентрация частиц в единице объема; $v = v_0 + v_e$, v_0 — составляющая скорости переноса частиц вместе со средой, $v_e = \frac{eE\zeta}{4\pi\eta}$ — составляющая скорости вследствие электрофоретического переноса.

Используя допущение о ламинарности потока, можем применить плоскопараллельную модель, при которой в поперечном переносе частиц отсутствует вклад гидродинамической составляющей. Модель сводится к задаче одномерной диффузии и уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + v_e \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2)$$

Начальным условием данного уравнения будет равенство нулю концентрации в начальный момент времени во всем объеме $N(x, 0) = 0$. Граничные условия: $N(0, t) = 0$ — концентрация равна 0 вблизи стенки при мгновенном прилипании частиц.

$$N(x_0, t) = \psi(t) = p + qt, \text{ где } p_i = \psi(t_{i-1}), q_i = [\psi(t_i) - \psi(t_{i-1})]/h.$$

Здесь $h = \frac{T}{m}$, где T — отрезок времени протекания процесса, m — число разбиений.

Уравнение (2) преобразуется в:

$$\partial K / \partial t = \omega^2 \partial^2 K / \partial t^2 + f(x, t)$$

с однородными краевыми условиями: $K(0, t) = K(x_0, t) = 0, K(x, 0) = \varphi(x)$.

При этом: $N(x, t) = x(p + qt)/x_0 + K(x, t) \exp[-v_e(2x + v_e t)/4D] \omega^2 = D, \varphi(x) = [-px \exp(v_e x/2D)],$

Раскладывая функции $\varphi(x)$ и $f(x, t)$ в ряд Фурье,

$$K(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(t) \sin \frac{\pi n x}{x_0} \quad (3)$$

найдем значение функции

$$u_n(t) = \exp \left[- \left(\frac{\pi n \omega}{x_0} \right)^2 \right] \left[\varphi_n + \int_0^t f_n(\tau) \exp \left[\left(\frac{\pi n \omega}{x_0} \right)^2 \right] \tau d\tau \right]$$

Искомое значение количества осаждающегося вещества равно интегралу потока на границе $x = 0$: $I = \int_0^t j dt$, где поток равен $j = D \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_{x=0}$.

Дифференцируя предыдущее выражение с подстановкой (3), получаем для границы

$$j = (D/x_0) \left[p_i + q_i t + \exp\left(\frac{-v_e^2 t}{4D}\right) \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} u_n(t) n}_{\Phi(t)} \right] dt. \quad x = 0:$$

Зависимость массы осажденного вещества от потока выражается формулой:

$$g(t) = I(t) \frac{4}{3} \pi \bar{r}_0^3 d S,$$

где $\bar{r}_0^3$ – среднее значение радиуса частицы, d – плотность частицы износа, S – площадь, на которой происходит осаждение.

Рассчитанные значения массового содержания компонентов латуни – меди и цинка при взаимодействии со сталью при трении в глицерине на основании предложенной математической модели показаны на графике (Рис.1).

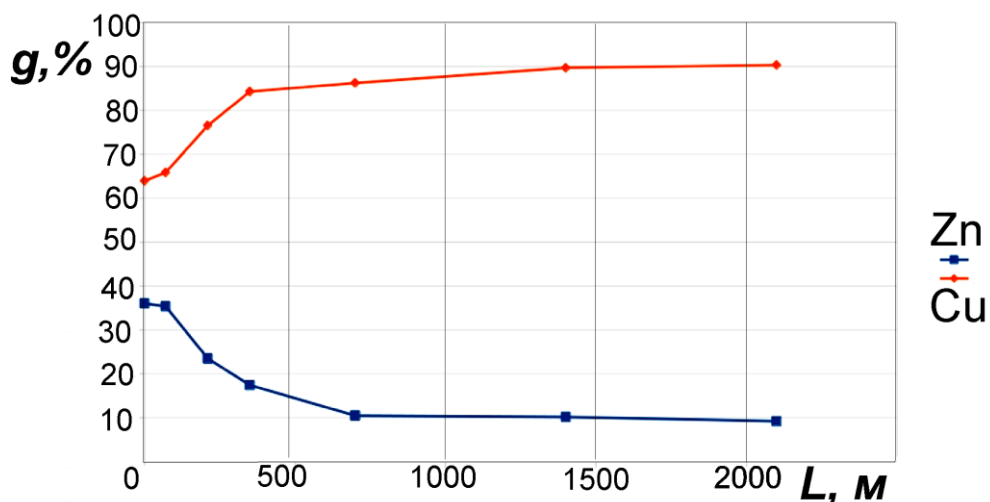


Рис.1. Изменение содержания меди и цинка в медном сплаве в зависимости от пути трения (времени взаимодействия)

Выполненные исследования процессов трения и изнашивания пары Л63-сталь в промышленном масле И-40А при тех же условиях испытаний показали, что коэффициент трения трибосопряжения на порядок выше, чем при работе пары антифрикционный сплав-сталь в глицерине, а износ латуни в

минеральном масле более чем в 40 раз выше по сравнению с работой подвижных сопряжений в глицерине. Таким образом, эффект безызносности наиболее эффективно проявляется при работе пары латунь-сталь в глицерине. Поэтому дальнейшие исследования процессов взаимодействия пары антифрикционный сплав-сталь в глицерине выполнялись для подвижных сопряжений Л63-сталь.

Четвертая глава посвящена изучению процессов взаимодействия триады трения. В работе проводилась оценка влияния пути трения на изменение микрогеометрии поверхностных слоев пары Л63-сталь, работавших в глицерине. Исследования показали, что с увеличением пути трения величина R_a поверхностного слоя стального ролика и колодки из антифрикционного сплава снижается и на пути трения 2100 м R_a ролика составляет 0,52 мкм (до работы 0,74 мкм), а колодки $R_a = 0,12$ мкм (до работы 0,32 мкм). Повышению качества зоны трения образцов способствует формирующаяся медьсодержащая пленка.

Проведены рентгеноспектральные исследования зоны трения стальных образцов, изношенных в паре с медными сплавами в глицерине. Установлено, что в одних и тех же участках стальных образцов по линии сканирования присутствуют элементы медных сплавов (Рис.2). Эти результаты позволяют утверждать, что в начальный период взаимодействия триады трения (70 м) в результате микросхватывания происходит перенос антифрикционного сплава на сталь.

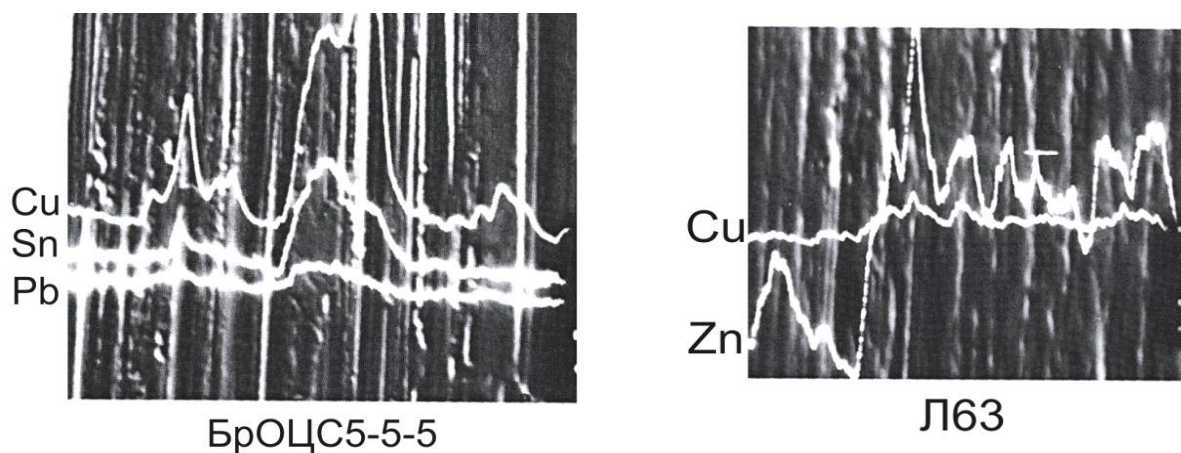


Рис.2 Рентгеноспектральные исследования зоны трения стальных образцов, в паре с медными сплавами ($P_{уд}=6$ МПа, $V=1$ м/с, $L=70$ м.)

Рентгеноспектральный анализ зоны трения латуни, работавшей в паре со стальным образцом в глицерине, показал, что на пути трения 70 м в поверхностном слое медного сплава отсутствуют риски от технологической обработки. Видны темные пятна взаимодействия среды с поверхностным слоем, а также имеет место абразивное изнашивание медного сплава в

результате царапающего и режущего действия частиц продуктов изнашивания. На рис.3. представлены результаты рентгеноспектральных исследований изменения состава поверхностного слоя латуни от пути трения пары медный сплав-сталь в глицерине, из которых можно сделать вывод, что с увеличением пути трения от 70 до 700 м в поверхностном слое медного сплава происходит значительное увеличение содержания меди и снижение содержания цинка. Если до начала трения среднее содержание меди в антифрикционном сплаве составляло 63,95%, то после изнашивания в паре со стальным образцом в глицерине на пути трения 700 м оно составило 89,17%. При этом среднее содержание цинка в сплаве до изнашивания составляло 36,05%, а после изнашивания трибосопряжения на пути 700 м содержание цинка уменьшилось более чем в 3 раза. Следует отметить, что данные экспериментальных результатов (Рис.3) находятся в полном соответствии с расчетными данными, полученными на основании разработанной математической модели (см. Рис.1).

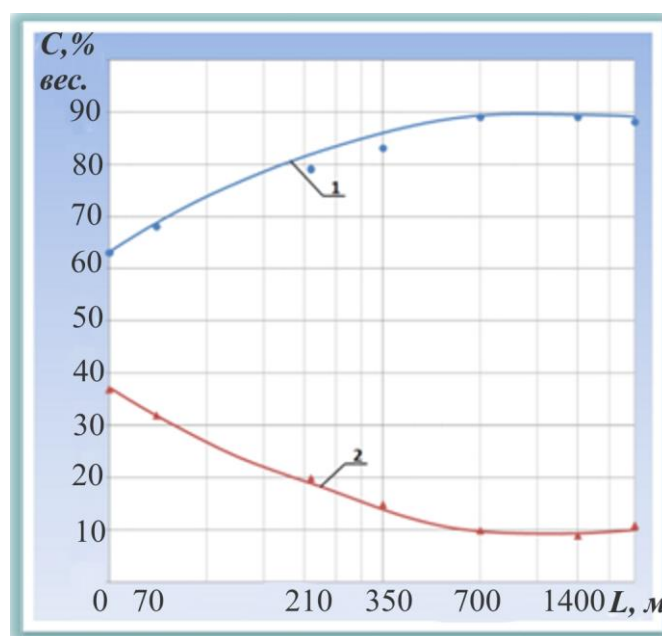


Рис.3. Изменение содержания меди и цинка в поверхностном слое латуни Л63 от пути трения: 1- медь; 2 - цинк

Однако, при продолжении процесса трения, в диапазоне пути трения 700-2100 м содержание цинка и меди в поверхностном слое латуни практически не изменяется. Это позволяет предположить, что в процессе взаимодействия триады трения, в результате окисления или трибодеструкции глицерина, образуются коррозионно-активные соединения, которые ведут к коррозионно-механическому изнашиванию медного сплава. Обесцинкование латуни снижает прочностные характеристики антифрикционного сплава.

На рис. 4 представлены результаты рентгеноспектрального анализа зоны трения стального образца, работавшего в паре с латунью в глицерине в динамике пути трения. Если содержание меди и цинка в зоне трения стального образца на пути трения 70 м одинаково, то с повышением времени работы

трибосопряжения содержание элементов антифрикционного сплава резко различается. Содержание цинка в поверхностном слое стального ролика с увеличением пути трения возрастает и достигает наибольшего значения 0,5% массы. Резкое повышение среднего содержания меди в зоне трения стального образца отмечается на пути трения 70-700 м, а затем мало изменяется. Это, по всей видимости, связано с обесцинкованием поверхностного слоя медного сплава, образованием пористого слоя медной массы с низкими прочностными характеристиками, микросхватыванием и переносом меди на сталь.

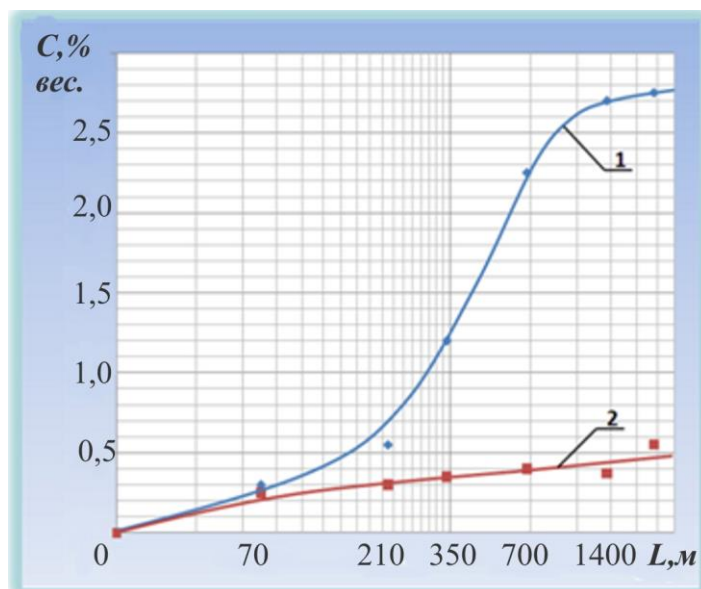


Рис. 4. Содержание элементов медного сплава в зоне трения стального образца от пути трения. 1 – медь, 2 – цинк

Осмотр поверхностного слоя латуни, изношенной в паре со стальным роликом в глицерине на пути трения 2100 м показал, что на выходе из зоны трения антифрикционного сплава имеется темная пленка, которая до проведения эксперимента отсутствовала. На рис. 5 представлен вид темной пленки в зоне трения латуни в режиме упруго отраженных электронов. Эта пленка имеет поры, ее толщина больше, чем высота микронеровностей поверхностного слоя антифрикционного сплава. С целью изучения элементного состава, строения и толщины металлосодержащих пленок, формирующихся на поверхностях трения пары антифрикционный сплав-сталь, в работе в диапазоне пути трения 70-2100 м были выполнены послойные рентгенофотоэлектронные исследования зоны трения образцов, изношенных в глицерине. Рентгенофотоэлектронные исследования поверхностей трения проводились как до травления поверхности ионами аргона, так и после травления.

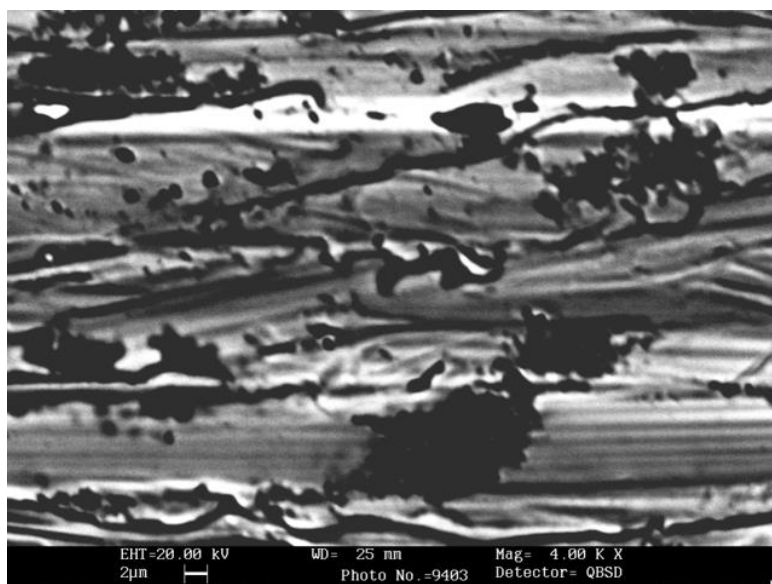


Рис.5 Вид темной металлсодержащей пленки в зоне трения латуни в упруго отраженных электронах (x4000)

Эксперименты показали, что металлсодержащая пленка толщиной порядка 0,6 мкм образуется на поверхностях трения трибосопряжения на пути трения 700-1400 м одновременно, как в зоне трения стального образца, так и образца из антифрикционного сплава. На рис. 6 представлены результаты послойного содержания элементов в защитной пленке на стальном образце после работы пары на пути трения 2100 м. Можно отметить, что в состав металлсодержащей пленки входят такие элементы, как углерод, кислород, железо, медь и цинк. При этом, в состав защитной пленки, как на стальном образце, так и в зоне трения антифрикционного сплава по всей толщине сформировавшейся пленки наряду с медью входит цинк.

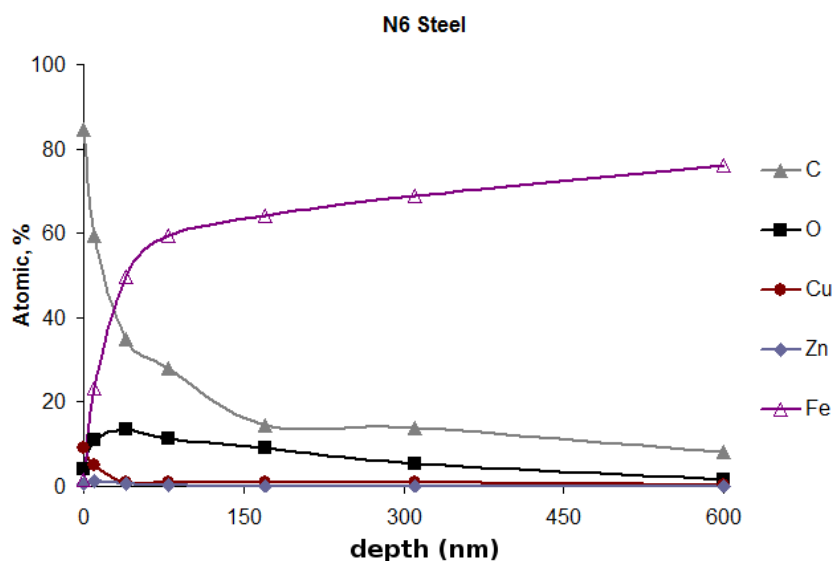


Рис. 6. Распределение элементов по толщине металлсодержащей пленки на стальном образце

Важное значение в изучении процессов, протекающих при взаимодействии триады трения, имеет определение качественного, количественного и дисперсного состава частиц продуктов изнашивания пары медный сплав-сталь в глицерине. На рис. 7 представлены результаты спектрального анализа глицерина, работавшего в паре антифрикционный сплав-сталь в динамике пути трения 70-2100 м при скорости скольжения 1 м/с и удельной нагрузке 6 МПа. Как видно из данных, представленных на рис. 7, содержание меди и цинка в глицерине в зависимости от пути трения можно разбить на два участка. Первый участок на пути трения 70-700 м характеризуется увеличением содержания элементов латуни после изнашивания пары медный сплав-сталь.

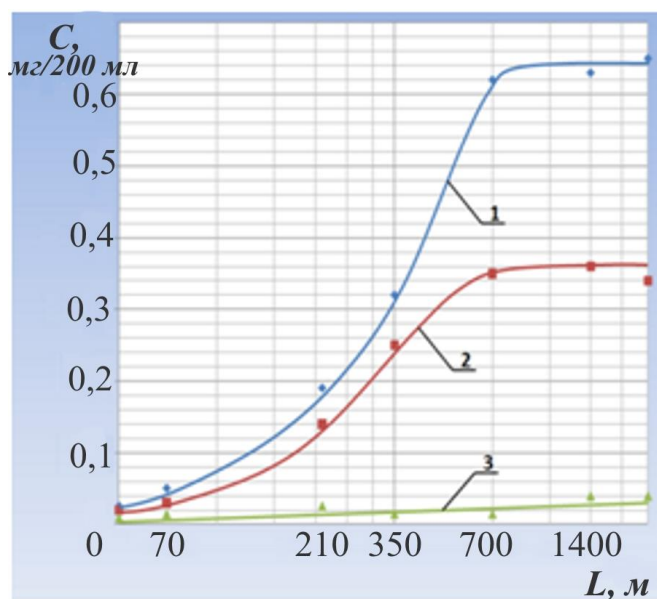


Рис. 7. Изменение содержания элементов трибосопряжения в глицерине от пути трения. 1 – медь, 2 – цинк, 3 – железо

Повышение содержания цинка, видимо, связано с коррозионно-механическим изнашиванием медного сплава и обесцинкованием поверхностного слоя медного сплава. Повышение содержания меди в глицерине на пути трения 70-700 м объясняется механическим изнашиванием поверхностного слоя медной массы с низкими прочностными свойствами.

На пути трения 700-2100 м содержание меди и цинка в глицерине практически не изменяется, так как в этом диапазоне на поверхности трения образуется металлосодержащая пленка. Защитная пленка толщиной порядка 0,6 мкм локализует все сдвиговые деформации при трении в самой пленке.

На лазерном анализаторе исследовали содержание и размер частиц изнашивания пары медный сплав-сталь в глицерине и минеральном масле И-40А при одинаковых нагрузочно-скоростных режимах. Анализировалась проба смазочного материала, помещенная в специальную кювету, установленную на пути лазерного пучка. Дифрагируемый свет от частиц с

помощью линзы направлялся на фотоэлектронный детектор, расположенный в фокальной плоскости линзы. Сигнал поступал на мини-компьютер, а телетайп выводил на печать значения среднего размера продуктов изнашивания и их распределение по массе в смазочном материале.

При изнашивании пары латунь-сталь в глицерине и минеральном масле И-40А на поверхностях трения и в смазочных материалах происходящие процессы имеют различный характер. Работа пары медный сплав-сталь в масле И-40А характеризуется тем, что продукты изнашивания имеют практически одинаковое содержание частиц различных размеров. При изнашивании пары колодка-ролик в глицерине отмечается наличие большого количества частиц размером $(1,90-3,05) \cdot 10^{-6}$ м. Образование мелких частиц продуктов изнашивания при взаимодействии триады трения связано с эффектом адсорбционного понижения прочности при образовании в глицерине новых ПАВ и коррозионно-активных веществ. Наличие таких веществ в глицерине, согласно эффекту Ребиндера П.А., интенсифицирует процесс поверхностного диспергирования при трении.

Большой интерес представляет определение функциональных групп, входящих в состав металлсодержащей пленки, образующейся на поверхностях трения при изнашивании пары медный сплав-сталь в глицерине. Для того, чтобы получить значимое количество этой пленки, были изношены 20 пар медный сплав-сталь в глицерине при удельной нагрузке в 6 МПа, скорости скольжения 1 м/с на пути трения 2100 м. С поверхностных слоев стальных роликов механически снималась металлсодержащая пленка. ИК-спектральные исследования металлсодержащей пленки со стального образца для получения спектров отражения выполнялись на спектрометре «Bruker», снабженном ЭВМ, которая автоматически проводила распечатку длин волн, соответствующих пиков на диаграмме интенсивность-длина волны. Исследования выполнялись в диапазоне длин волн $3800 - 60 \text{ см}^{-1}$, так как в этом диапазоне область инфракрасного спектра охватывает отражения, обусловленные почти всеми группировками органических соединений (Рис.8).

ИК-спектральные исследования металлсодержащей пленки со стального образца показали наличие полосы отражения, которая соответствует валентным колебаниям группы ОН с межмолекулярной водородной связью. Также имеются полосы отражения, характеризующие валентные колебания СН в группах CH_2 и CH_3 . Однако, интенсивность этих полос в глицерине на порядок и более выше аналогичных полос отражения в ИК-спектрах с металлсодержащей пленки. Кроме того, установлено наличие атмосферной воды и углекислого газа, что связано с атмосферой воздуха. Наряду с другими полосами отражения, в ИК-спектре, полученном с металлсодержащей пленки, имеются полосы отражения в области $1300 - 700 \text{ см}^{-1}$, размытый характер которых свидетельствует о наличии высокомолекулярных соединений.

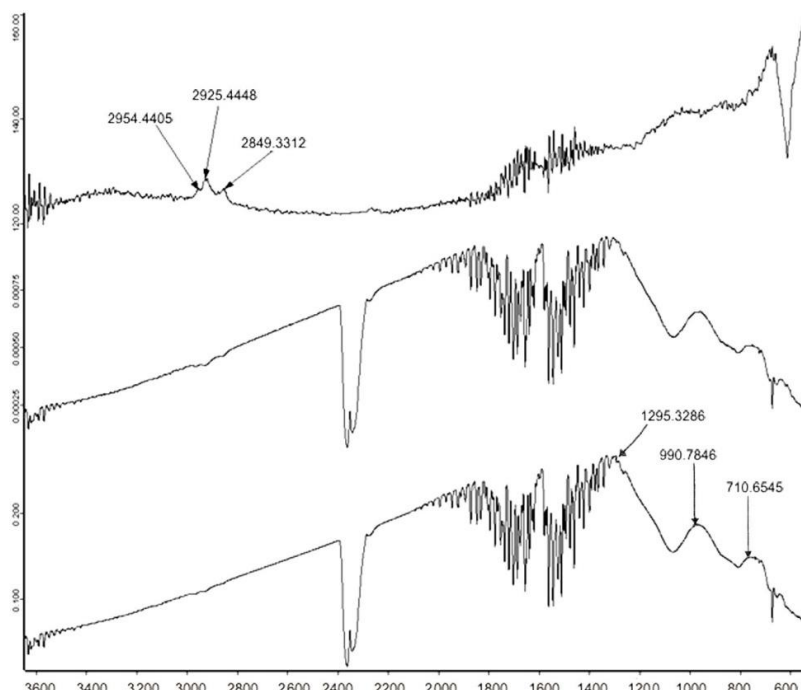


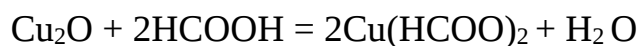
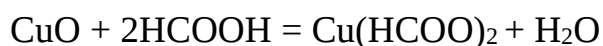
Рис. 8. ИК-спектральные исследования металлсодержащей пленки со стального образца

В пятой главе рассмотрены особенности взаимодействия триады трения при реализации эффекта безызносности, разработаны практические рекомендации по составу смазочных материалов, обеспечивающих образование высокомолекулярных металлсодержащих пленок на поверхностях трения подвижных сопряжений, а также проведены исследования процессов трения и изнашивания металлических пар в предложенных смазочных материалах.

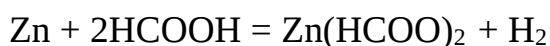
Выполненные исследования процессов трения и изнашивания пары медный сплав-сталь в глицерине в динамике пути трения 70-2100 м, рентгеноспектральные, послойные рентгенофотоэлектронные исследования зоны трения отработавших образцов показали, что в диапазоне пути трения 70-700 м толщина и состав защитных пленок на поверхностях трения трибосопряжений не изменяются. В зоне трения стального образца медь и цинк находятся в металлическом состоянии, в то время как в поверхностном слое медного сплава наряду с медью в металлическом состоянии имеются окисленные соединения меди и цинка. На пути трения 700-1400 м толщина высокомолекулярной металлсодержащей пленки увеличивается на порядок и более одновременно в зоне трения как стального, так и медного образцов. Процессы взаимодействия триады трения в рассмотренном диапазоне пути трения стабилизируются. Дальнейшая работа пары медный сплав-сталь на пути трения 1400-2100 м показала, что толщина защитной пленки в зонах трения подвижных сопряжений порядка 0,6 мкм, а поверхностные слои представлены окисленными соединениями меди и цинка.

Эксперименты показали, что в диапазоне пути трения 70-210 м происходит окисление глицерина изношенными окисленными соединениями меди с образованием муравьиной и щавелевой кислот. В качестве побочного продукта образуется вода, которая входит в состав защитной пленки. Можно предположить, что в диапазоне пути трения 350-700 м имеет место взаимодействие кислот с соединениями меди и образование катализаторов. В работе представлены различные типы возможных реакций. В результате окисления глицерина до кислот в процессе взаимодействия триады трения рассматривается их взаимодействие с окисленными соединениями меди и элементами медного сплава:

1) Взаимодействие окиси меди и гемииоксида меди с муравьиной кислотой, в результате чего образуются формиат меди и вода:



2) Взаимодействие цинка с муравьиной кислотой, в результате чего образуются формиат цинка и водород:



3) Взаимодействие окиси меди и гемииоксида меди с щавелевой кислотой, в результате чего образуются гидрооксалат меди и оксалат меди и вода:



4) Взаимодействие цинка с щавелевой кислотой, в результате чего образуются гидрооксалат цинка и водород:



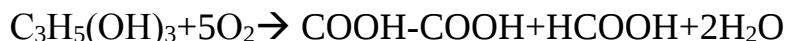
Таким образом, проведенные исследования взаимодействия пары медный сплав-сталь в динамике пути трения, с учетом анализа технической литературы, позволяют представить следующие механические и физико-химические процессы, протекающие как на поверхностях трения подвижных сопряжений, так и в смазочном материале.

Механические процессы при взаимодействии триады трения:

1. Механическое изнашивание медного сплава.
2. Микросхватывание и перенос антифрикционного сплава на сталь.
3. Абразивное изнашивание медного сплава продуктами износа.
4. Коррозионно-механическое изнашивание медного сплава.
5. Микросхватывание и перенос меди на сталь.

Физико-химические процессы:

6. Окисление глицерина соединениями меди до кислот



7. Коррозионное воздействие кислот на поверхностный слой медного сплава.

8. Обесцинкование зоны трения антифрикционного сплава.

9. Адсорбционное понижение прочности поверхностного слоя медного сплава и диспергирующее действие поверхностно-активных веществ (эффект П.А.Ребиндера).

10. Взаимодействие кислот с элементами медного сплава и образование катализаторов.

11. Формирование медь -, цинксодержащих высокомолекулярных соединений на поверхностях трения трибосопряжений.

В работе было также уделено внимание рассмотрению процесса трибополимеризации и его роли в реализации эффекта безызносности. Применение в качестве присадок мономеров дает снижение случаев повреждения и изнашивания трущихся поверхностей. При этом не происходит их химической модификации. Полимерная пленка обеспечивает трение без износа в течение большого количества времени, прочно удерживаясь на поверхности металла. Трибополимеризация инициируется высокими локальными температурами и давлениями, наличием каталитически активных ювенильных поверхностей металлов. Введение в смазочный материал непредельных химических соединений обеспечивает их легкую полимеризацию. Причем, образование полимеров идет именно из присадки. Чтобы получить полимерные пленки с высокими противоизносными свойствами, нужно вводить мономер с определенной конфигурацией, - той, которая обеспечивала бы поглощение вещества из среды с образованием новых химических соединений. Важно то, что введение разветвленных заместителей приводит лишь к ухудшению противоизносного эффекта. Для пластичных смазок весьма эффективно загущение минеральной основы трибополимеризующими соединениями. Трибополимеризация заключается фактически в образовании особой смеси, пластически деформирующей металлическую поверхность. Эта деформация и повышает микротвердость поверхности, а также обеспечивает противоизносный эффект.

На основании проведенных исследований в работе представлены практические рекомендации по составу смазочных материалов, обеспечивающих формирование высокомолекулярных металлсодержащих пленок на поверхностях трения пары антифрикционный сплав-сталь. Причем, в составе смазочной композиции, наряду с некоторыми карбоновыми кислотами, касторовым маслом и другими компонентами, целесообразно использовать производные 2-х атомных спиртов, которые, взаимодействуя с двухосновными

кислотами, образуют термопластичные высокомолекулярные соединения. Для подвижных сопряжений, в которых антифрикционный сплав отсутствует, необходимо вводить в смазочный материал органические соли некоторых металлов (например, меди).

Разработаны состав и технология изготовления присадки к смазочным материалам, формирующей высокомолекулярные металлсодержащие пленки в зоне трения подвижных сопряжений, которая содержит в своем составе следующие химические соединения:

- 1) Пальмитат меди $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$ – соль меди и пальмитиновой кислоты.
- 2) Стеарат меди $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ – соль меди и стеариновой кислоты.
- 3) Капоровое масло $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3$ – смесь триглицеридов, олеиновой, линолевой и рацинолевой кислот.
- 4) Смесь цинкового порошка и диоксида кремния $\{\text{SiO}_2\}_n$ с размерами частиц не более 3 мкм.
- 5) Пропиленгликоль $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ – двухатомный спирт.
- 6) Олово двуххлористое, двухводное, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 7) Графит терморасширенный.

Выполнены экспериментальные исследования по влиянию предложенной присадки к смазочным материалам на процессы трения и изнашивания металлических пар. При изнашивании пар трения Л63, А020-1 со сталью 40Х в индустриальном масле И-40А с предложенной присадкой в количестве 2,5% от всего объема смазки, установлены низкие триботехнические характеристики подвижных сопряжений по сравнению с их значениями при работе пар трения в базовом смазочном материале. По результатам проведенных исследований была подана заявка на выдачу патента РФ.

Введение в предложенную смазочную композицию органических соединений меди способствовало образованию на поверхности трения стальных пар медьсодержащей пленки в режиме трения скольжения, а также повышению контактной выносливости тел качения в 1,3 раза, по сравнению с числом циклов нагружений до усталостных разрушений на дорожке качения верхнего шара в масле И-40А.

Предложенные смазочные композиции переданы ряду организаций для использования в практической работе и внедрены в производство при изготовлении пластичной смазки «Росойл» для холодной штамповки изделий.

ВЫВОДЫ:

1. Экспериментальными исследованиями процессов трения и изнашивания показано, что при контактном взаимодействии пары антифрикционный сплав-сталь в глицерине формирование металлсодержащих защитных пленок в

приповерхностном микрообъеме происходит в результате микросхватывания, механического, абразивного и коррозионно-механического изнашивания медного сплава.

2. На основании рентгеноспектрального и послойного рентгенофотоэлектронного анализа установлен процесс формирования диффузионного макроскопического потока цинка на пути трения пары медный сплав-сталь 700 м.

3. Установлено, что при контактном взаимодействии со сталью в поверхностно-активных смазочных материалах двухфазных медных сплавов реализуются условия избирательного переноса с формированием металлсодержащей защитной пленки.

4. Проведенными исследованиями установлено, что структура защитной металлсодержащей пленки представляет собой композиционный материал толщиной 0,6 мкм, состоящий из оксидных соединений, медной и высокомолекулярной пленок, содержащих медь и цинк, взаимосвязано образующихся на поверхностях трения пары медный сплав-сталь в глицерине на пути трения 700-1400 м.

5. Разработаны практические рекомендации по составу смазочных материалов, обеспечивающих реализацию явления избирательного переноса при контактном взаимодействии металлических пар, которые переданы ряду организаций для использования в практической работе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Публикации в рецензируемых научных журналах и изданиях.

1. Пичугин В. Ф., Пичугин С. Д., Щербинин В. М. Взаимодействие триады трения в условиях эффекта безызносности. //Трение и смазка в машинах и механизмах, 2012, №7, С. 39-43.

2. Пичугин В. Ф., Пичугин С. Д., Щербинин В. М. Исследование начального периода взаимодействия пары медный сплав-сталь в глицерине. //Ремонт, восстановление, модернизация, 2012, №10, С. 35-38.

3. Пичугин С. Д. Рентгеноспектральные исследования поверхностного слоя латуни, изношенной в паре со стальным образцом в глицерине. //Трение и смазка в машинах и механизмах, 2013, №8, С. 3-5.

4. Пичугин С. Д. Исследование функциональных групп в составе медьсодержащей пленки. //Трение и смазка в машинах и механизмах, 2013, №10, С. 35-37.

5. Пичугин С. Д. Износ медного сплава при трении пары латунь-сталь в глицерине. //Трение и смазка в машинах и механизмах, 2013, №10, С. 46-48.

6. Пичугин С. Д. Исследование продуктов износа медного сплава в условиях эффекта безызносности методом атомно-эмиссионной спектроскопии. //Ремонт, восстановление, модернизация, 2014, №1, С. 29-32.

7. Пичугин С. Д. Некоторые особенности изнашивания медного сплава в условиях эффекта безызносности. // Ремонт, восстановление, модернизация, 2014, №3, С. 27-30.
8. Пичугин С. Д. Исследование медьсодержащей пленки на стальном образце методом ИК-спектроскопии. //Ремонт, восстановление, модернизация, 2014, №4, С. 28-30.

Другие публикации.

9. Pichugin S. D., Malyshev V. N. Infrared Spectral Studies of Copper-Containing Film on the Steel Sample.// International Journal of Organic Chemistry (IJOC) Vol.5 2015, №1, pp. 11-14.
10. Пичугин С. Д. Некоторые особенности начального периода взаимодействия пары медный сплав-сталь. 66^{ая} международная молодежная научная конференция, М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2012, т.1, С. 337
11. Пичугин С. Д. Послойные рентгенофотоэлектронные исследования медьсодержащей пленки в динамике пути трения сопряжения. Международная научно-техническая конференция «Машины, технологии и материалы для современного машиностроения». М.: ИМАШ им. А. А. Благонравова, 2013, С. 83.
12. Пичугин С. Д. Особенности взаимодействия пары медный сплав-сталь при изнашивании в глицерине. Юбилейная 10^{ая} Всероссийская конференция молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности». М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2013, С. 16
13. Пичугин С. Д. Исследование элементного состава, строения и толщины защитной пленки в динамике пути трения пары латунь-сталь. 68^{ая} международная научная конференция нефть и газ. М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2014, С. 68.
14. Пичугин С. Д. Эффект безызносности: некоторые особенности изнашивания медного сплава. III^я Международная научная конференция «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении». М.: ИМАШ им. А. А. Благонравова, 2014, С. 234-235.
15. Пичугин С. Д., Малышев В. Н. Эволюция поверхностей трения. Труды десятой юбилейной Всероссийской научно-технической конференции с участием иностранных специалистов «Трибология-машиностроению». М.: ИМАШ им. А. А. Благонравова, 2014, С. 104-105.

Пичугин Сергей Дмитриевич
Взаимодействие пары медный сплав-сталь в смазочных материалах
АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
Подписано в печать 20.02.2016. Формат 6084/16. Бумага офсетная.
Ризография. Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз.
Редакционно-издательский центр ФГБОУ ВО РГУПС.

Адрес университета: 344038, г. Ростов н/Д, пл. Ростовского Стрелкового Полка
Народного Ополчения, 2