

PACS numbers: 61.46.+w, 62.20.Qp, 62.25.+g, 68.37.-d, 81.07.-b, 81.16.Rf, 81.40.Pq

Влияние активных элементов рабочей среды и внешних воздействий на физическую природу и механизм формирования наноструктурных износостойких материалов в зоне контакта металлов при трении

В. В. Горский, А. Н. Грипачевский, В. В. Тихонович, В. Н. Уваров

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Методами локального рентгеноспектрального анализа, просвечивающей электронной и оптической микроскопии, рентгеновской, фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии, динамического внедрения индентора исследованы наноструктурные материалы, образующиеся в результате структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях металлов при трении в активных средах и дополнительных внешних воздействиях импульсами тока. Показано, что наноструктурные материалы с высокими физико-механическими характеристиками и устойчивостью к термическим воздействиям, снижающие коэффициент трения и степень износа металлических систем, формируются на поверхностях трения только при определенном соотношении химических элементов исходных сплавов и дополнительных легирующих элементов. Их источником могут быть как исходные сплавы, так и рабочая среда, активные химические элементы которой способны интенсивно насыщать деформированные трением микрообъемы материала поверхности и существенно влиять на их свойства и поведение. Установлено, что насыщение деформированного при трении металла активными химическими элементами смазочных жидкостей снижает энергию перехода контактирующих микрообъемов материала в квазизидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором формируются наноструктурные поверхностные слои. Показано, что благодаря импульсам тока можно достичь значения критической мощности внешних воздействий, при котором происходит качественное изменение состояния металла, прилегающего к пятнам контакта, и образование наноструктурного слоя трения, электронная и атомная структура которого обеспечивают состояние аномально низкого коэффициента трения.

Методами локального рентгеноспектрального аналізу, проникаючої електронної та оптичної мікроскопії, рентгенівської, фотоелектронної й оже-електронної спектроскопії, динамічного проникнення індентора досліджено наноструктурні матеріали, які утворюються при структурно-фазових перетвореннях у поверхневих шарах

металів при терті в середовищах з активними хімічними елементами та додатковим зовнішнім впливом імпульсами струму. Показано, що наноструктурні шари металу з високими фізико-механічними характеристиками та стійкістю до термічних впливів, які знижують коефіцієнт тертя та ступень зносу металевих систем, формуються на поверхні тертя лише при певному співвідношенні хімічних елементів вихідних сплавів та додаткових легуючих елементів. Їхнім джерелом можуть бути як вихідні сплави, так і робоче середовище, активні хімічні елементи якого здатні інтенсивно насичувати деформовані тертям мікрооб'єми матеріалу поверхні і суттєво впливати на їхні властивості та поведінку. Установлено, що насичення деформованого при терті металу активними хімічними елементами мастильних рідин знижує енергію переходу контактуючих мікрооб'ємів матеріалу у квазірідкий структурно-нестійкий стан, при якому формуються наноструктурні поверхневі шари. Показано, що завдяки імпульсам струму можливо досягти критичну потужність зовнішнього впливу, при якій має місце якісна зміна стану металу, прилеглого до плям контакту, та утворення наноструктурного шару тертя, електронна та атомна структура якого дозволяють досягти стану аномально низького коефіцієнта тертя.

Nanostructural materials, which are formed in structural phase transformations within the metal surface layers due to the friction in active mediums with active chemical elements and additional external influence of current pulses, are investigated by methods of local x-ray analysis, transmission electron and optical microscopies, x-ray, photoelectron (XPS), and Auger electron spectroscopies, mechanical testing by dynamical penetration of indenter. As shown, nanostructural metal layers with high physicomechanical characteristics and heat fastness, which decrease the friction coefficient and rate of wear of metal systems, are formed on the friction surfaces only at special ratio of initial-alloys' chemical elements and additional alloying elements. Both initial alloys and operated environment with active chemical elements, which are able to intensively saturate the surface material microvolumes deformed by friction and sufficiently influence to their behaviour, could be their source. As revealed, the saturation of a metal deformed by friction with active chemical lubricant-liquid elements decreases the energy of transition of contacting material microvolumes into quasi-liquid structure-unstable state, in which nanostructural surface layers are formed. As shown, applying current pulses provides the possibility to reach the critical power of external influences, at which a qualitative state change of metal bonded to the contact spots occurs with forming of nanostructural friction layer having electronic and atomic structures, which allow reaching an abnormal low friction coefficient.

Ключевые слова: наноструктура, трение, смазочно-охлаждающие жидкости, электронная структура, микроструктура, фазовый состав.

(Получено 15 октября 2003 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Практически любое воздействие на материал при его обработке и эксплуатации передается через поверхность твердого тела, поэтому в большинстве случаев поверхностные слои определяют поведение и свойства всего объема материала, его эксплуатационные характеристики. Модифицируя поверхность-

ный слой путем нанесения покрытий с различной кристаллической структурой, можно создать условия, позволяющие предотвратить процесс зарождения деформационных дефектов и, как следствие, повысить механические свойства материала. Градиент свойств поверхностного слоя с повышенным сопротивлением разрушению наиболее выражен у наноструктурных сплавов. Недавние всесторонние исследования наноструктурных материалов показали, что многие из их свойств существенно отличаются от свойств соответствующих крупнокристаллических материалов, что обусловлено специфической микроструктурой. В частности установлено, что в них могут быть изменены даже фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные параметры, такие как температуры Кюри, Дебая, упругие модули, намагниченность насыщения и другие. Большой интерес вызывает значительное увеличение в наноструктурных сплавах инженерных свойств, таких как сверхпрочность, сверхпластичность, демпфирующая способность. Эти необычные и полезные свойства являются, в настоящее время, причиной повышенного интереса к поверхностной инженерии материалов и конструкций, который наблюдается во всех ведущих странах мира. С этой целью используются самые современные достижения науки и техники: поверхностное легирование, имплантация, нанесение упрочняющих и защитных покрытий, высокоэнергетическое воздействие ионными пучками, лазерным и электронным облучением. В последнее время развивается метод использования интенсивной пластической деформации, включающий в себя проведение больших деформаций материалов под высоким давлением при относительно низких температурах, который позволяет получать для различных металлов и сплавов массивные образцы с нанокристаллической структурой, обеспечивающей повышенный уровень механических характеристик. Одним из относительно простых и перспективных методов получения наноструктурных сплавов является процесс их формирования на поверхности трущихся материалов непосредственно в ходе трения в активных средах в специально подобранных трибопарах.

В этом направлении на протяжении многих лет интенсивно проводятся исследования в Институте металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, где основное внимание уделяется изучению процессов трения на атомном уровне. Надежные результаты и эффективная модификация поверхности трения с целью получения наноструктурных сплавов с особыми эксплуатационными свойствами невозможны без установления их физической природы и общих закономерностей физико-химических превращений в поверхностных слоях. Только новые методы исследования наноструктурных сплавов на поверхности трения и новые методы трактовки процессов взаимодействия контактирующих материалов могут привести к качественному прорыву как в науке о трении, так и в технологиях создания новых материалов. Такой подход с использованием современных локальных методов исследования, спектроскопии твердого тела и теоретических методов вычислительной физики был применен для исследования процессов образования и физической природы наноструктурных сплавов в металлических системах, формирующихся в

поверхностных слоях металлов при фрикционном взаимодействии в средах, содержащих кислород.

Была развита новая концепция структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях металлов при трении в среде, активным компонентом которой является кислород и установлено, что фрикционная обработка металлов является одной из разновидностей высокоэнергетической импульсной обработки поверхности [1] и приводит в определенных условиях к формированию на рабочих поверхностях металлов высокопрочных защитных наноструктурных сплавов содержащих до 30 ат.% кислорода [2]. В них отсутствует ионная компонента межатомной связи металл–кислород [3], они устойчивы к термическим воздействиям [4], сохраняя наноструктурное состояние [5, 6]. Причем кислород в сплаве находится не в виде оксидов, не в микропорах и не растворен в нанокристаллах твердого раствора железа [7]. Наноструктурные сплавы, формирующиеся при трении, являются продуктом быстрой закалки дисперсных систем из квазижидкого структурно-неустойчивого состояния и представляют собой совокупность микрокристаллов с решеткой основного металла, которые расположены в квазиаморфной фазе с непериодическим строением. Квазиаморфная фаза адекватно описывается моделью, которая представляет ее как совокупность малых кластеров $Me-O$, окруженных матрицей из атомов основного металла (Me). Существует критический размер кластеров кислород–металл, ниже которого они являются оригинальным образованием со своей, отличной от оксидов, координацией атомов, своим межатомным расстоянием и своей, преимущественно ковалентной, межатомной связью. Превышение критического числа атомов в кластерах приводит к перестройке атомов в структуру, характерную для оксидов, и к появлению типичной для оксидов ионной компоненты химической связи.

В системе $Fe-Cr-Mo$ исследование наноструктурного сплава $Cr-Fe-O$, состоящего из нанокристаллов ГЦК- Cr и межкристаллитной аморфной фазы, показало, что последняя состоит из малых кластеров $Fe-O$, отделенных друг от друга хаотически расположенными атомами хрома, причем практически весь молибден, присутствующий в сплаве, входит именно в эту фазу, с одной стороны облегчая ее аморфизацию, а с другой стороны стабилизируя ее структуру [8]. Исследование структурно-фазовых превращений в наноструктурном сплаве медь–железо–кислород, состоящем из нанокристаллов Cu и аморфной интеркристаллитной фазы [9], показало, что при нагреве происходит диссоциация малых кластеров $Fe-O$ в аморфной фазе с последующей конгломерацией атомов железа и кислорода в более крупные образования, атомное строение которых постепенно приближается к строению массивных оксидов. Соответственно изменяется и электронная структура сплава $Cu-Fe-O$, отражая превращение своеобразной нанокристаллической структуры исходного сплава $Cu-Fe-O$ в двухфазную систему из поликристаллов Cu и оксидов. При трении пары $Ni-St45$ в среде, активным компонентом которой является кислород, установлено, что высокопрочные коррозионно-стойкие сплавы $Fe-Ni-O$, формирующиеся на поверхности никеля имеют аморфно-кристаллическое строение и являются гетерогенными системами. При соста-

ве 32% ат. железа, 41% ат. никеля и 27% ат. кислорода сплав представляет собой совокупность нанокристаллов с ГЦК-решеткой Ni и аморфной фазы, состоящей, в свою очередь, из малых кластеров Fe–O, размещенных в матрице из атомов Ni с непериодическим атомным строением. Предполагается, что кислород вступает с металлами в специфическую связь, при которой координация атомов существенно отличается от их координации в оксидах, обуславливая меньшую гибридизацию *s*-состояний кислорода и *p*-состояний металла и отсутствие переноса заряда между атомами металла и кислорода. Высокоэнергетические импульсные воздействия на заранее сформированный наноструктурный сплав Fe–Ni–O, приводят к коренному изменению в его атомном и электронном строении, в результате которого в структуре сплава железо может переходить в состояние, характерное для химических соединений четырехвалентного железа. Как удалось установить, этот результат связан с появлением в структуре сплава ультрадисперсных частиц оксида типа железоникелевой шпинели, наноразмеры которых и определяют перенос заряда между атомами железа и кислорода, характерный для соединений четырехвалентного железа. Этот вывод подтвержден теоретическим расчетом электронной структуры такого оксида кластерным X_α -методом [10, 11, 12].

Основной вывод из совокупности полученных данных о составе, атомном и электронном строении наноструктурных сплавов с кислородом состоит в том, что принципиальное отличие межатомной связи в наноструктурных сплавах от межатомной связи в массивных поликристаллических объектах того же состава определяется различием в координации атомов в кластерах металл-кислород, входящих в состав наноструктурного сплава и в кристаллической решетке оксида того же состава.

Эти сплавы формируются при локальных термомеханических импульсных воздействиях, мощность которых превышает критическую, и которые обеспечивают при определенном соотношении элементов контактирующих тел и рабочей среды образование в поверхностном слое определенных дисперсных систем и переход их микрообъемов в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором возможно их гидродинамическое течение без потери сплошности при малых напряжениях сдвига. То есть условием формирования наноструктурного сплава с кислородом в поверхностных слоях металлов является соотношение

$$E_a \leq E_{cd} \leq E_0,$$

где E_a — энергия перехода микрообъемов наноструктурного сплава в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние; E_{cd} — энергия внешних воздействий на микрообъемы материала в точках контакта взаимодействующих поверхностных слоев; E_0 — энергия, необходимая для развития пластического течения основного металла. Было показано, что интенсивность термомеханических воздействий на материал при фрикционном взаимодействии металлических поверхностей, необходимая для образования наноструктурного сплава с кислородом, которая определяется энергией перехода

образующихся в поверхностных слоях металла дисперсных систем в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние с малым напряжением сдвига, достигается определенной степенью локализации пластической деформации в микрообъемах металла в точках контакта и скоростью скольжения, которые обуславливают величину нормальных нагрузок, относительные скорости сдвига и вспышки температур в пятнах контакта [8].

Развитие пластической деформации металлов в пятнах контакта трущихся тел приводит к насыщению их поверхностного слоя активными химическими элементами рабочей среды и перераспределению примесных атомов исходного металла, что приводит к образованию малых атомных комплексов (кластеров) из примесных атомов и атомов основного металла, взаимная координация которых и соответствующие межатомные расстояния могут существенно отличаться от тех, что имеют место в массивных решетках соответствующих химических соединений. Электронная структура материала в этих областях, характер и прочность межатомных связей также могут сильно отличаться от тех, что можно было бы предвидеть исходя из традиционных представлений. Следствием этого может быть непредвиденное с классических позиций поведение насыщенного примесными атомами металла при развитой деформации, что может привести к изменению условий образования структурно-неравновесного состояния поверхностного слоя металлов и формированию легированных не только кислородом, но и другими активными элементами рабочей среды структур, которые окажут благотворное влияние на надежность и долговечность узлов трения.

Все это показывает, что процессы структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях металлов при интенсивных внешних воздействиях, коренным образом отличаются от традиционных механизмов физико-химических взаимодействий металлов в условиях, близких к равновесным. В связи с этим представляется перспективным исследование дополнительного легирования как исходного материала с целью управления степенью локализации деформации в тонком поверхностном слое, так и самого поверхностного слоя металла другими активными элементами рабочей среды, которые могут значительно снизить энергию перехода модифицированного слоя металла в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, и тем самым облегчить образование наноструктурного сплава, стабилизированного не только кислородом, но и другими активными химическими элементами. Примером такого исследования служат нижеприведенные результаты.

2. ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ РАБОЧЕЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СЛОЕВ ТРЕНИЯ

В последнее время широкое применение в управлении физико-химическими процессами, протекающими в контактной зоне трущихся тел, находит введение в смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) химически активных по от-

ношению к металлу элементов в виде химических органических соединений. При этом влияние СОЖ проявляется как в экранировании движущихся относительно друг друга поверхностей, так и в изменении энергетического состояния поверхностных слоев трущихся твердых тел [13, 14].

В настоящей работе методы локального рентгеноспектрального анализа, электронной и оптической микроскопии, непрерывного вдавливания индентора применены для изучения влияния СОЖ с серу-, фосфор-, йод- и хлорсодержащими присадками на процесс формирования и свойства, образующихся на поверхностях контакта пары трения «сталь 130X16–сталь 20X13» износостойких самовосстанавливающихся наноструктурных слоев.

Состав слоев трения изучался с помощью рентгеновского микронзонда MS-46. Количественный анализ проводился на косых шлифах по точкам при режиме зонда 20 кВ, 13 нА. Для расчета концентраций использовалась программа ZOND [15]. Суммарная ошибка расчета концентраций металлических компонентов в анализируемых соединениях не превышала 0,5 мас. %.

Электронно-микроскопические исследования контактной зоны трения проводились на электронных микроскопах BS-540, JEM-200CX и HU-200 при ускоряющем напряжении 120 и 200 кВ. С целью получения образцов для трансмиссионной электронной микроскопии, позволяющих изучить зону трения по всей глубине, использовалась методика, описанная в работе [6].

Микромеханические испытания материалов методом непрерывного вдавливания индентора проводились на приборе УПМ-11. При измерении использовалась методика с записью диаграмм внедрения в координатах «нагрузка на индентор P —взаимное сближение h индентора и образца», получившая развитие в работах [16–18]. Взаимное сближение индентора и образца осуществлялось с постоянной скоростью 1 м/с. Для удобства сопоставления расчетных значений микротвердости с данными измерений на твердомере ПМТ-3 максимальная нагрузка на индентор в обоих случаях выбиралась равной 0,5 Н.

Микротвердость по глубине отпечатка H_n , микротвердость H_d , определяемая традиционным методом по величине диагонали остаточного пластического отпечатка, и модуль Юнга E материала рассчитывались по диаграммам внедрения с помощью методики, описанной в работе [16]. Из отношения площадей под ветвями разгрузки и нагружения этих диаграмм определялась доля работы упругой деформации A_y в общей работе упруго-пластической деформации A материала при внедрении индентора.

Металлографические исследования зон трения проводились на оптическом микроскопе Neophot-30. Для защиты поверхностного слоя от возможных повреждений при приготовлении торцевых шлифов на их поверхность предварительно электролитически осаждался слой никеля толщиной около 300 мкм.

При испытании материалов на трение скольжения при нормальной нагрузке $5 \cdot 10^6$ Н/м² и скорости скольжения 1 м/с по схеме «колодка (ст. 130X16М)—

диск (ст. 20X13)» в воду вводились концентраты модельных СОЖ, содержащие фосфор, серу, йод и хлор.

В качестве активных присадок в СОЖ применялись: хлорпарафин ХП-470, сульфидированные эфиры ненасыщенных жирных кислот, дитио-бис-*n*-бутилксантогенат, триэтаноламиновая соль фосфорной кислоты, йодсодержащее органическое соединение с высоким массовым содержанием йода в молекуле и йодистый калий. При нагрузках в пятне контакта выше критической может происходить срыв адсорбированного слоя поверхностно-активных веществ (ПАВ), повышение температуры, разложение S-, P-, I- и Cl-содержащих присадок, образование элементарных S, P, I и Cl или их активных радикалов, которые активно взаимодействуют с металлом и могут диффундировать в объем последнего. При термомеханической деструкции молекул ПАВ-эмульгаторов в зонах температурных всплесков образуются достаточно крупные их фрагменты, которые не в состоянии проникнуть в объем металла.

Результаты исследований показали (рис. 1), что введение в воду концентратов СОЖ не меняет структуру контактных зон трения сталей. Во всех случаях в ходе приработки контактной пары на поверхностях трения формируются износостойкие нанокристаллические структуры аналогичные тем, которые образуются при трении в водо-воздушной среде. Эти структуры экранируют деформированный в процессе приработки исходный металл (рис. 1) и обуславливают переход пары трения в установившийся режим работы с минимальными коэффициентом трения и износом (рис. 2). Из распределения элементов по глубине зоны трения (рис. 1) и данных, приведенных в табл. 1, видно, что в случае использования СОЖ, помимо кислорода наноструктуры содержат также S, P, I

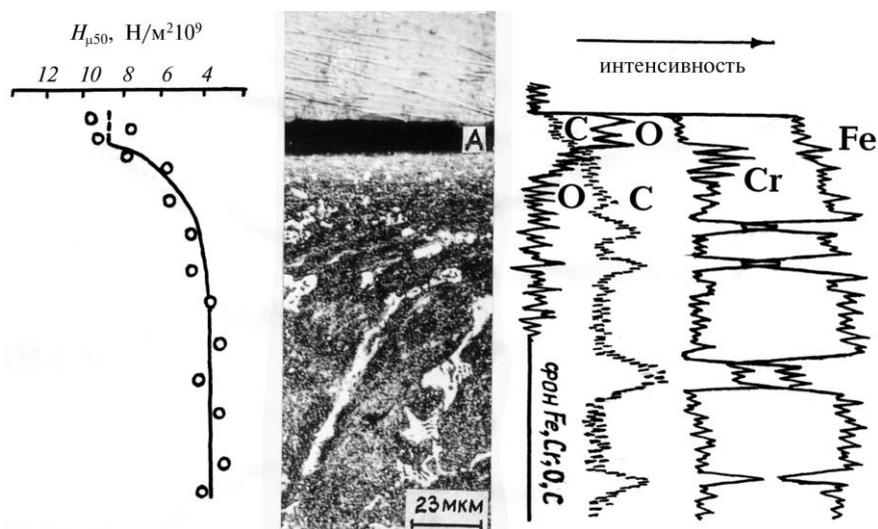


Рис. 1, а. Структура контактной зоны трения стали 130X16 и распределение по ее глубине химических элементов и микротвердости при испытании в воде.

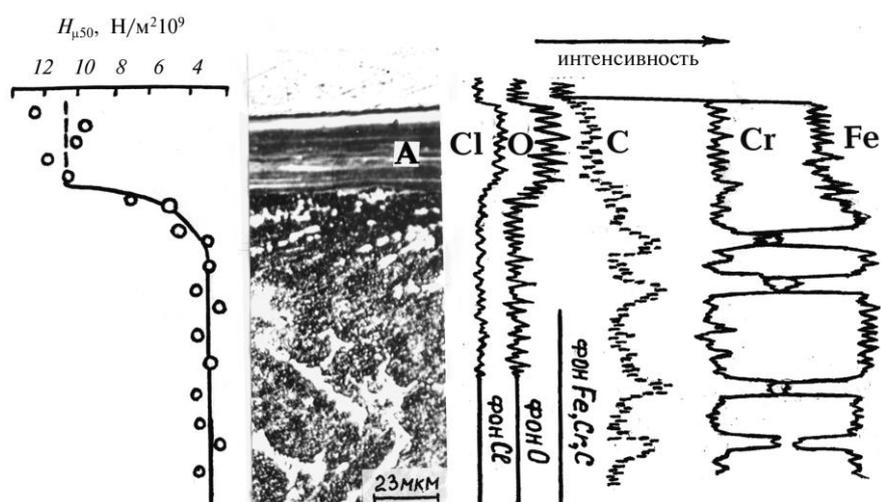


Рис. 1, б. Структура контактной зоны трения стали 130X16 и распределение по ее глубине химических элементов и микротвердости при испытании с хлорсодержащей СОЖ.

или Cl, соответственно. При этом концентрация кислорода в наноструктурных слоях трения падает. О насыщении наноструктурных слоев активными элементами рабочей среды свидетельствуют также спектры оже-электронов, снятые от поверхностей их излома (рис. 3).

Просвечивающая электронная микроскопия и микродифракция материала износостойких слоев трения свидетельствуют о том, что во всех случаях они имеют ультрадисперсную кристаллическую структуру с хаотической ориентацией зерен, окруженных наноструктурной фазой. Структурные элементы имеют решетку ОЦК-железа, как и у исходных металлов (рис. 4). Кроме рефлексов, соответствующих ОЦК-железу, на микродифрактограммах присутствуют также рефлексыв карбидов типа $Me_{23}C_6$, Me_7C_3 , Me_6C . Микромикродифракция, снятая от приграничных областей структурных элементов, имеет вид гало, что свидетельствует об их нанокристаллической природе (рис. 5). Объемная доля приграничных областей структурных элементов меняется вдоль слоев трения и может достигать 50%. По-видимому, S, P, I и Cl (так же как и O) находятся преимущественно в окружающей ультрадисперсные зерна наноструктурной фазе и не образуют каких-либо химических соединений с исходным металлом.

На рис. 6 приведены для разных рабочих сред зависимости пути трения (L), необходимого для формирования на поверхностях контакта износостойких наноструктурных слоев трения, от содержания в стали 130X16 молибдена. Из рисунка видно, что во всех случаях смазочно-охлаждающие жидкости приводят к более быстрому формированию на поверхностях трения износостойких наноструктурных слоев. Данные оптической и растровой электронной микроскопии свидетельствуют так же о том, что использование в качестве рабочей

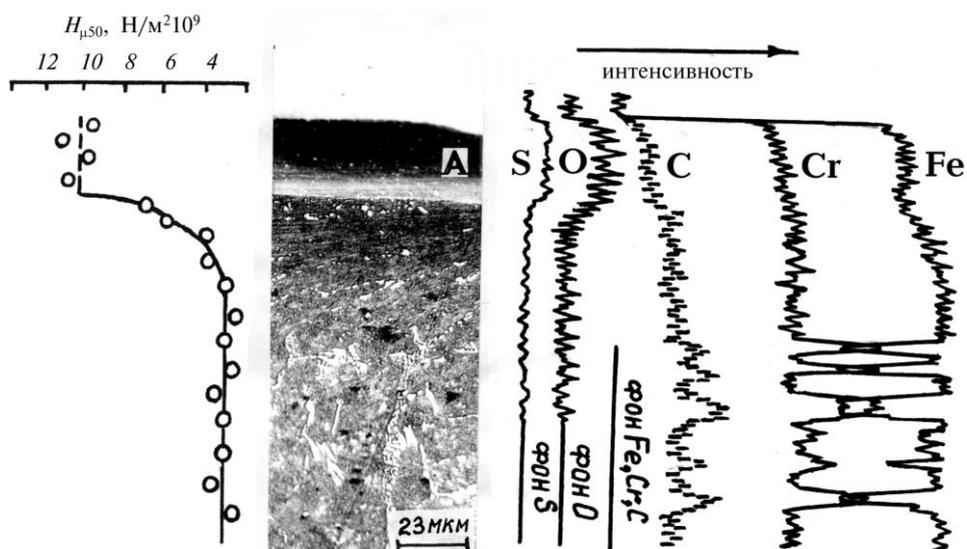


Рис. 1, в. Структура контактной зоны трения стали 130X16 и распределение по ее глубине химических элементов и микротвердости при испытании с серосодержащей СОЖ.

среды СОЖ увеличивает от 2 до 3,5 раз среднюю толщину слоев, образующих износостойкие наноструктурные материалы.

Результаты микромеханических испытаний износостойких наноструктур-

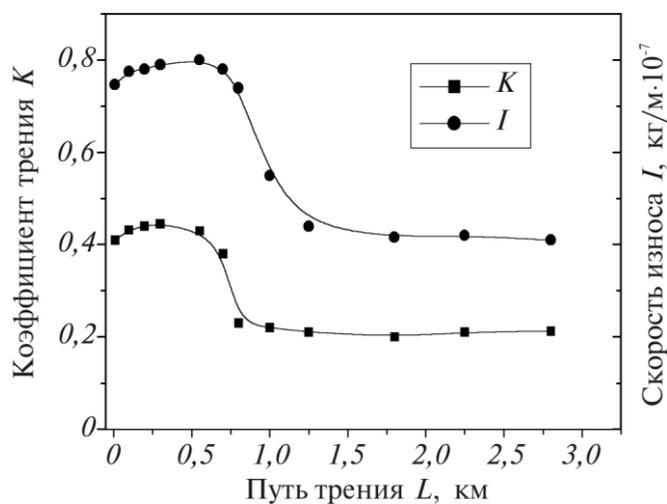


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения (K) и скорости износа (I) от пути трения (L) для пары трения «сталь 130X16М—сталь 20X13» при трении в хлорсодержащей СОЖ.

ных слоев и лежащих под ними деформированного и исходного металлов приведены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что введение в рабочую среду концентратов СОЖ уменьшает максимальную величину упрочнения исходного металла. При этом физико-механические свойства лежащих на нем наноструктурных слоев практически не зависят от типа рабочей среды.

Развитие пластической деформации основного металла начинается на этапе приработки и заканчивается при переходе системы в установившийся режим работы, когда на поверхностях трения сформируются износостойкие наноструктурные материалы. Поэтому снижение СОЖ максимальной величины упрочнения исходного металла и увеличение средней толщины слоев трения свидетельствует о меньшей степени локализации пластической деформации в пятнах контакта, необходимой для достижения критической мощности локальных термомеханических импульсных воздействий, при которой материал переходит в квазиджидкое структурно-неустойчивое состояние. По-видимому, насыщение металла атомами S, P, I и Cl и поверхностно-активные вещества СОЖ снижают энергию перехода микрообъемов металла

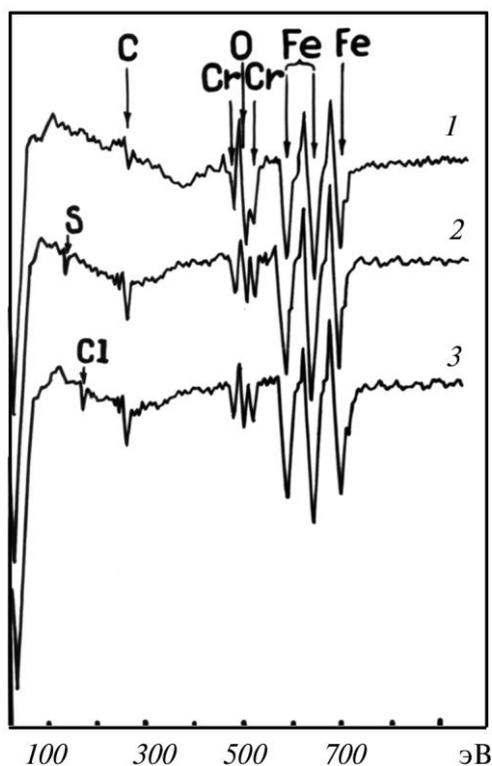


Рис. 3. Спектры оже-электронов снятые от поверхностей излома износостойких наноструктурных слоев, полученных при трении в воде (1), серу- (2) и хлорсодержащих (3) СОЖ.

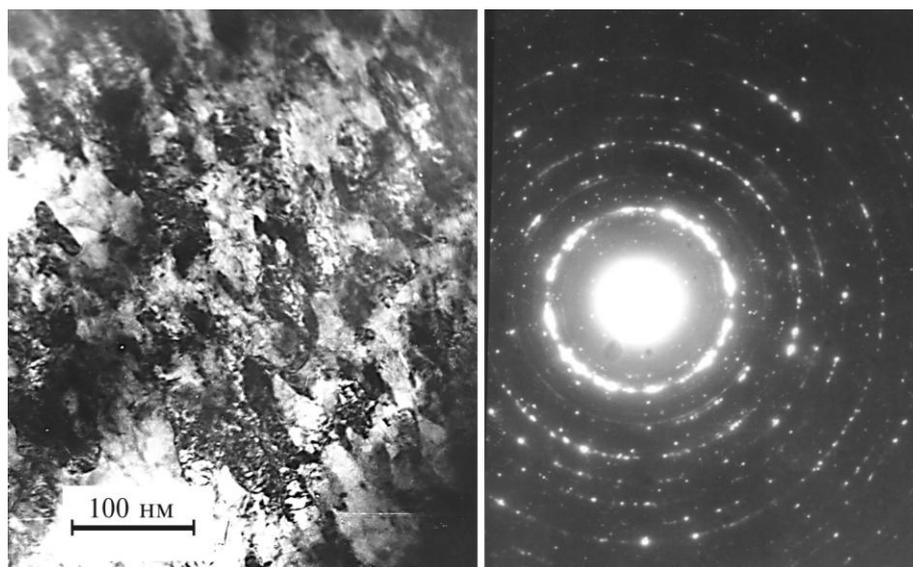


Рис. 4. Микроструктура и электронограмма материала слоев трения.

в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором формируются износостойкие наноструктурные слои трения. Максимально этот эффект наблюдается в случае атомов хлора и постепенно убывает при переходе от атомов йода к атомам серы и фосфора.

Таким образом, введение в рабочую среду присадок с активными химическими элементами приводит к насыщению деформируемых при трении поверхностных слоев металла этими элементами, при этом они находятся в приграничных областях структурных элементов и не образуют каких-либо химических соединений с исходным металлом. Насыщение микрообъемов металла, прилегающих к точкам контакта трущихся тел, атомами S, P, I и Cl и поверхностно-активные вещества смазочно-охлаждающих жидкостей снижают энергию их перехода в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором формируются износостойкие легированные активными химическими элементами наноструктуры. Максимально этот эффект наблюдается в случае атомов хлора и постепенно убывает при переходе от атомов йода к атомам серы и фосфора.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СЛОЕВ ТРЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА

Одним из наименее изученных, но весьма актуальных, с практической точки зрения вопросов, является вопрос о влиянии водорода на структурное состояние материала в зоне контакта трущихся тел. Это связано с тем, что в

последнее время интенсификация рабочих процессов приводит к увеличению механических и тепловых воздействий на сопряженные элементы, вызывая термомеханическую деструкцию смазочно-охлаждающих материалов. При этом из рабочей среды в большинстве случаев выделяется газообразный водород, который оказывает активное влияние на поведение трущихся пар. Поэтому в настоящей работе нами также была сделана попытка исследовать закономерности трения и изнашивания быстрорежущей стали Р6М5 при изменении физико-химической ситуации в зоне трения под воздействием газообразного водорода.

Трибологические исследования проводились по схеме «диск–палец» на универсальной машине трения марки УМТ-2168, оборудованной системой подачи, очистки и осушки газообразного водорода, состоящей из аппарата Киппа, системы сосудов Дрекселя, наполненных концентрированной серной кислотой и силикогелем соответственно, и сосуда Вульфа. Материал контртела изготавливали из стали ХВГ, термообработанной до HRC 62–64. Диапазон варьирования входных параметров (скорости скольжения V и удельного давления Q) устанавливался максимально приближенным к реальному процессу резания. Анализ химического состава и структуры контактных зон трения сталей производили на косых и торцевых шлифах с помощью локального рентгеноспектрального анализа на микрозонде MS-46 фирмы «САМЕСА» (Франция) и оптического микроскопа Neophot-30 фирмы «Carl Zeiss» (Германия).

В случае трения на воздухе основная часть работающих поверхностей была покрыта механической смесью сильно деформированных материалов тела и контртела, а так же их оксидами типа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Под ними распо-

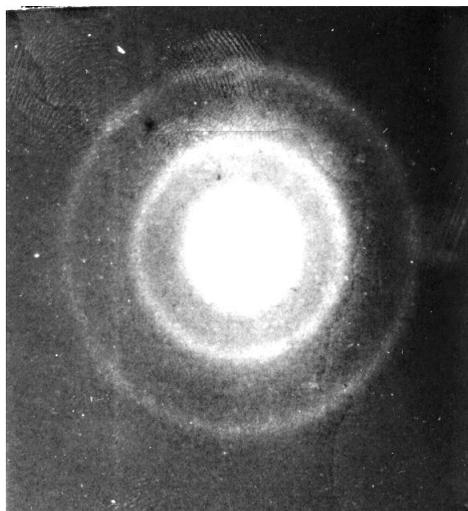


Рис. 5. Микромикродифракция от приграничных областей структурных элементов слоев трения.

лагались деформированный исходный металл (белый слой) и матрица основного материала. С увеличением скорости трения и нагрузок процесс массопереноса и последующего окисления интенсифицировался.

Относительно легкое разрушение оксидных пленок и невысокие физико-механические характеристики деформированных материалов тела и контртела не могут препятствовать сильному адгезионному взаимодействию контактирующих металлов. В результате при трении контактной пары на воздухе во всех случаях наблюдались высокие коэффициент трения и интенсивность изнашивания.

При работе пары трения «сталь Р6М5—сталь ХВГ» в водородо-воздушной среде механизмы структурной приспособляемости материалов в зоне контакта отличаются от предыдущего случая.

При минимальных скоростях 15 м/мин и удельных давлениях 500 Н/мм² изнашивание поверхности осуществлялось преимущественно путем образования и разрушения адгезионных связей на отдельных участках поверхности, вырывания металлических составляющих и царапания контактных поверхностей (адгезионное и абразивное изнашивание). Поэтому при этом режиме наблюдались повышенные значения интенсивности изнашивания и коэффициента трения.

С ростом скорости и нагрузки испытаний происходит увеличение степени фрагментации и деформационного упрочнения исходных металлов (белой зоны). Пластическая деформация в пятнах контакта локализуется в тонком

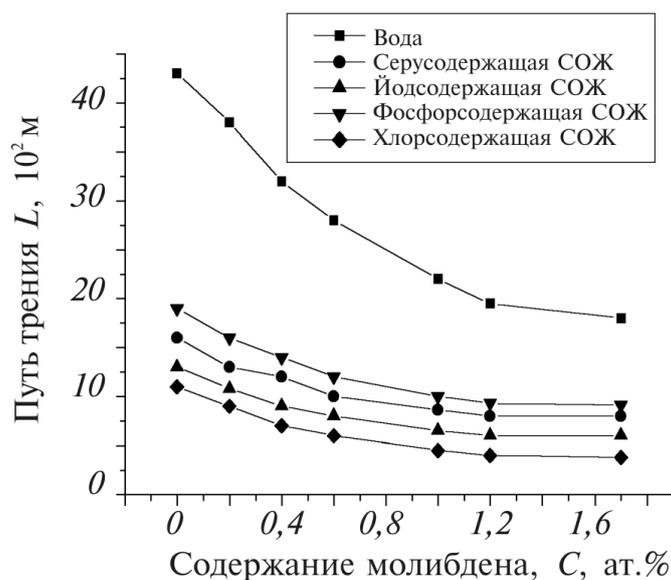


Рис. 6. Зависимости пути трения (L), необходимого для формирования на поверхностях контакта износостойких наноструктурных слоев, от содержания в стали 130X16 молибдена.

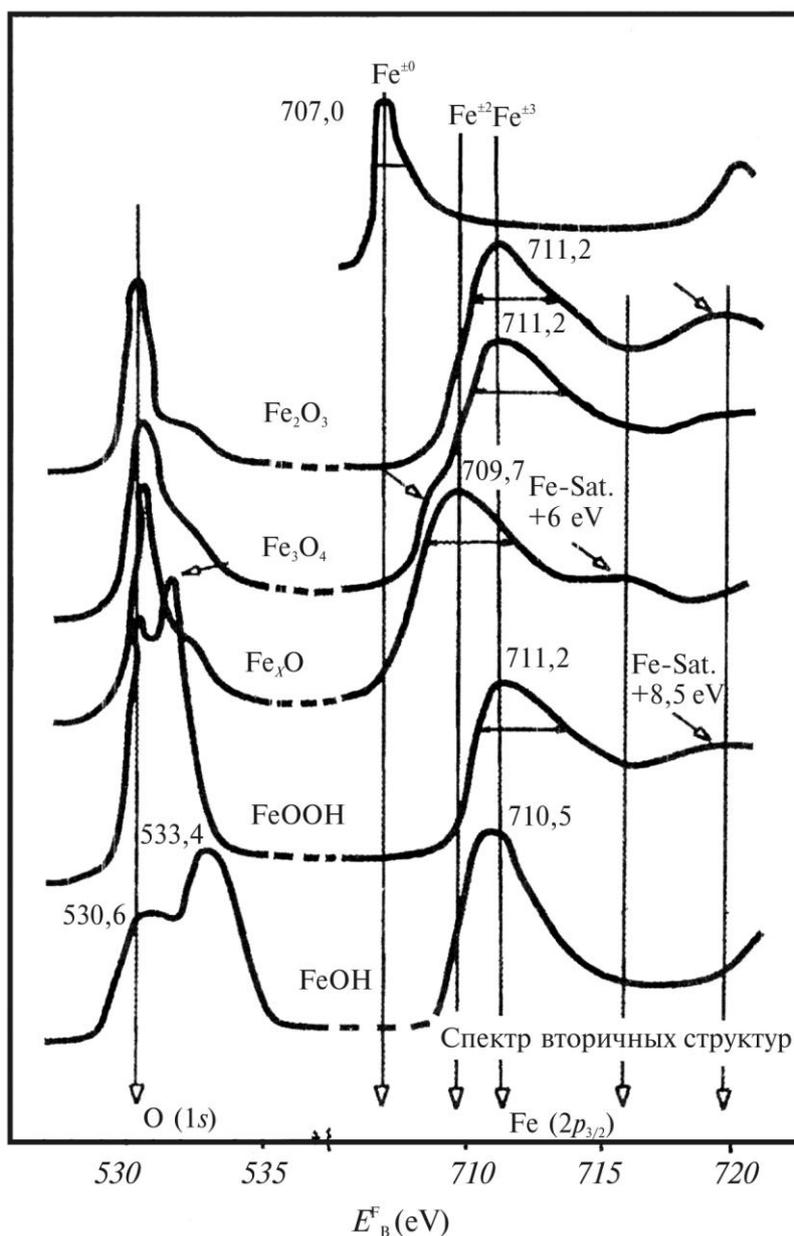


Рис. 7. Фотоэлектронные спектры O(1s) и Fe(2p_{3/2}), полученные от стандартных Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe_xO, FeOOH и от поверхности трения.

поверхностном слое.

Начиная со скорости 20 м/мин и удельного давления 750 Н/мм², на поверх-

ТАБЛИЦА 1. Средний химический состав (ат.%) износостойких наноструктурных слоев трения (ИНС) и лежащих под ними деформированного и исходного металлов стали 130X16.

Хим. элементы	Исход. металл	Деформ. металл	Износостойкие наноструктурные слои трения				
			вода	Смазочно-охлаждающие жидкости			
				P	S	I	Cl
C	3,81	4,79	0,74	2,18	2,86	1,89	2,53
O	–	–	22,17	13,16	12,22	12,65	12,81
P	0,01	0,02	–	1,62	–	–	–
S	0,02	0,01	–	–	1,43	–	–
I	–	–	–	–	–	1,28	–
Cl	–	–	–	–	–	–	1,51
Cr	13,72	14,63	12,24	13,45	11,72	12,99	13,23
Fe	82,16	80,36	64,80	69,55	71,70	71,14	69,86
Mn	0,28	0,19	0,05	0,04	0,07	0,05	0,06

ностях трения помимо оксидов формируются новые наноструктурные слои. Они несут основную нагрузку в установившемся режиме и обеспечивают минимальный для данной трибосистемы износ и коэффициент трения.

Помимо исходных химических элементов пары трения они содержат кислород и водород. Кроме того, для наноструктурных слоев трения системы Me–O–H во всех случаях их формирования является характерным сохране-

ТАБЛИЦА 2. Физико-механические свойства износостойких наноструктурных слоев трения (ИНС) и лежащих под ними деформированного и исходного металлов стали 30X16.

	Исход. металл	Вода		Смазочно-охлаждающие жидкости					
		Деформ. металл	ИНС	P		S		Cl	
				Деф. металл	ИНС	Деф. металл	ИНС	Деф. металл	ИНС
$H_d^{\text{ИЗМ}}$, ГПа	4,0	6,1	8,8	5,3	8,9	5,1	9,0	4,9	8,6
$H_d^{\text{РАС}}$, ГПа	4,2	6,1	9,0	5,4	8,8	5,2	8,7	4,9	8,8
H_h , ГПа	3,7	5,0	7,1	4,5	7,0	4,4	6,8	4,3	6,9
E , ГПа	205	211	212	201	199	203	201	198	200
A_y/A	0,08	0,15	0,26	0,12	0,26	0,11	0,25	0,10	0,24

ние соотношения атомных концентраций железа и кислорода + водорода при изменении их абсолютных значений, близким к $C_{Me}/C_{O+H} \approx 1/1$.

Для подтверждения присутствия связанного водорода в составе износостойких наноструктурных слоев трения, нами был использован метод спектроскопии фотоэлектронов. В работе рентгено-электронные спектры были получены на фотоэлектронном спектрометре «Kratos Series 800» (UK). В качестве источника фотонов использовалась $K_{\alpha 1,2}$ -линия магния с энергией 1253,6 эВ. На рис. 7 приведены фотоэлектронные спектры O(1s) и Fe(2p_{3/2}), полученные от стандартных Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe_xO и FeOOH, взятых из работ [19, 20], а также фотоэлектронные спектры, полученные в настоящей работе от наноструктурных слоев трения. Видно, что фотоэлектронный спектр слоев трения более всего похож на спектр, принадлежащий FeOOH, хотя и не повторяет его. Так, характерной особенностью фотоэлектронного спектра O(1s) от наноструктурных слоев трения является то, что у него наблюдается два пика с энергиями 530,6 эВ и 533,4 эВ, а спектр железа Fe(2p_{3/2}) имеет энергию 710,5 эВ. В работе [19] установлено, что спектр кислорода 1s во всех оксидах переходных металлов находится вблизи значений энергии 530,3 эВ независимо от способа получения, стехиометрии и других особенностей, в то время как другой пик с энергией около 531,5 эВ приписывается исключительно взаимодействию атомов кислорода с водородом OH. В случае наноструктурных слоев трения на фотоэлектронном спектре O(1s) пик с энергией 530,6 эВ также отражает взаимодействие атомов железа с кислородом, в то время как пик с энергией 533,4 эВ отвечает за связь атомов кислорода и водорода. Различие в энергиях связи по сравнению со стандартным гидроксидом, возможно, объясняется формированием на поверхности трения в условиях термомеханических воздействий соединения, отличающегося стехиометрией, дисперсностью и другими параметрами от стандартного гидроксида.

Таким образом, определенное сочетание элементов контактирующих тел с активными элементами рабочей среды и определенная мощность локальных термомеханических воздействий на металл в точках контакта поверхностей вызывают переход образующихся в поверхностном слое дисперсных систем в новое наноструктурное состояние, обеспечивающее переход системы трения в режим работы с минимальными коэффициентом трения и износом.

Переход в условиях данной работы пары трения «сталь Р6М5–сталь ХВГ» в установившийся режим работы с минимальными коэффициентом трения и износом вызван формированием на рабочих поверхностях легированных водородом и кислородом наноструктур. Эти структуры формируются при определенном сочетании элементов контактирующих тел с активными элементами рабочей среды и достижении критической мощности локальных термомеханических воздействий на металл в точках контакта поверхностей. Для легированных водородом и кислородом наноструктур системы Me–O–H во всех случаях их формирования является характерным образование межатомных связей близких гидроксиду железа и сохранение соотношения атомных концентраций железа и кислорода + водорода при изменении их абсолютных значений, близким к $C_{Me}/C_{O+H} \approx 1/1$.

4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СЛОЕВ ТРЕНИЯ В ЗОНЕ КОНТАКТА ПАРЫ ТРЕНИЯ «СТАЛЬ–КОМПОЗИТ Cu–W–S»

Критическую мощность локальных термомеханических воздействий на металл в точках контакта, при которой начинается формирование износостойких наноструктурных слоев трения, иногда удается достичь не только за счет увеличения скорости скольжения и нагрузок, но и за счет внешних воздействий на пару трения.

При определении природы вторичных структур, образующихся в случае трения композита бронза–дисульфид вольфрама, со сталью ШХ15 выяснилось, что при трении на воздухе и в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Па коэффициент трения μ составлял около 0,06, в то время как при трении в вакууме 10^{-3} Па с периодическим токовым воздействием силой 1 А и длительностью 2–3 с, реализовались условия аномально низкого трения (АНТ) с $\mu = 0,002$.

Фрикционное воздействие на поверхность композита Cu–W–S осуществлялось скольжением шарика из стали ШХ15 диаметром 5 мм по диску из композита Cu–W–S при нормальной нагрузке $P = 1$ Н с угловой скоростью вращения 350 об/мин, что при диаметре дорожки трения 40 мм соответствовало линейной скорости скольжения 0,2 м/с.

Испытания проводились на воздухе, в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Па, в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Па с охлаждением экрана жидким азотом и в вакууме 10^{-3} Па с использованием азотного экрана и периодического токового воздействия силой 1 А длительностью 2–3 с.

Ширина дорожки трения в указанных условиях испытаний не превышала 100 мкм, толщина образующегося модифицированного слоя — 8 мкм, поэтому исследование природы образующихся структур потребовало применения локальных методов исследования, в качестве которых были использованы оптическая металлография, электронно-зондовый микроанализ, просвечивающая электронная микроскопия и рентгеновская эмиссионная спектроскопия.

Локальное рентгеноспектральное исследование проведено на рентгеновском микронзонде MS-46. Режим зонда при анализе — 20 кВ, 12 нА. Размер зоны возбуждения рентгеновского излучения 2–3 мкм. Для расчета концентраций по относительным интенсивностям характеристических эмиссионных рентгеновских линий использована программа ZOND [15]. Относительная ошибка определения концентраций анализируемых элементов не превышала 2,5 отн. %.

Режим зонда при непрерывной записи *K*-полос серы и *L*-полос меди — 20 кВ, 4 мкА.

При изучении механических свойств исследуемых объектов использован метод испытаний с непрерывной регистрацией процесса вдавливания микроиндентора. Анализ диаграмм внедрения индентора проведен по методике, предложенной в работах [16–18]. Запись диаграмм внедрения осуществлена на приборе УПМ-11. Взаимное сближение индентора и образца осу-

ществлялось с постоянной скоростью 0,5 мкм/с.

Электронно-оптические исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе HU-200S с ускоряющим напряжением 200 кВ. Постоянная прибора измерялась в начале и конце опыта. Эталон служил хлорид таллия. Объекты для исследования в ПЭМ приготавливались в виде экстракционных реплик с поверхности исследуемых образцов (реплики с извлечением).

Спеченный композит Cu–W–S представляет собой гетерогенную систему (рис. 8). Характерное строение зерен бронзы говорит о том, что при спекании порошков имела место пластическая деформация и рекристаллизация зерен бронзы с образованием двойниковой структуры. Взаимодействие включений дисульфида вольфрама с матрицей при спекании обусловило появление на границе раздела тонкого слоя новой фазы, отвечающей по своему химическому составу соединению Cu_2S , однако условия спекания обеспечили сохранение в объеме основной массы дисульфида вольфрама, что подтверждается данными локального рентгеноспектрального анализа и рентгеновской дифракции.

Во всех рассмотренных условиях испытаний дорожка трения покрывается тонким слоем материала, строение и состав которого отличается от исходного сплава. При трении на воздухе и в вакууме без азотного экрана дорожка трения имеет наибольшую величину, а покрывающий её слой наиболее рыхл и гетерогенен (рис. 9). Использование при трении в вакууме азотного экрана проявляется в некотором снижении ширины дорожки трения и повышении однородности ее материала, однако эти изменения весьма малы, поэтому в дальнейшем тексте приводятся иллюстрации и данные только для случая трения в вакууме без азотного экрана.

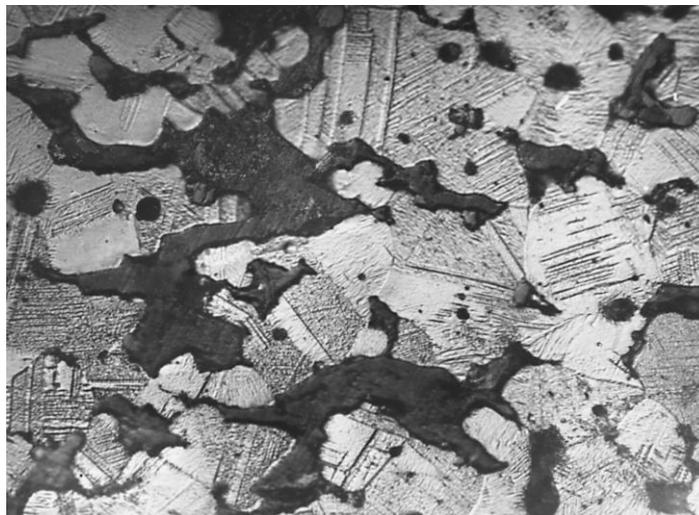


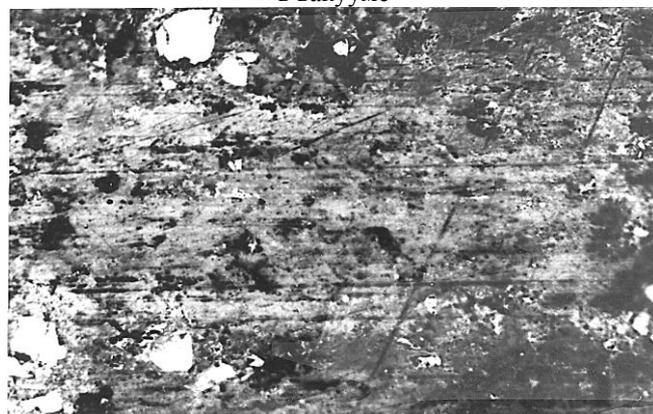
Рис. 8. Микроструктура композита Cu–W–S ($\times 1000$).



на воздухе



в вакууме



с токовым воздействием

Рис. 9. Дорожка фрикционного воздействия на композите Cu–W–S ($\times 500$).

Дополнительное токовое воздействие при трении в вакууме с азотным

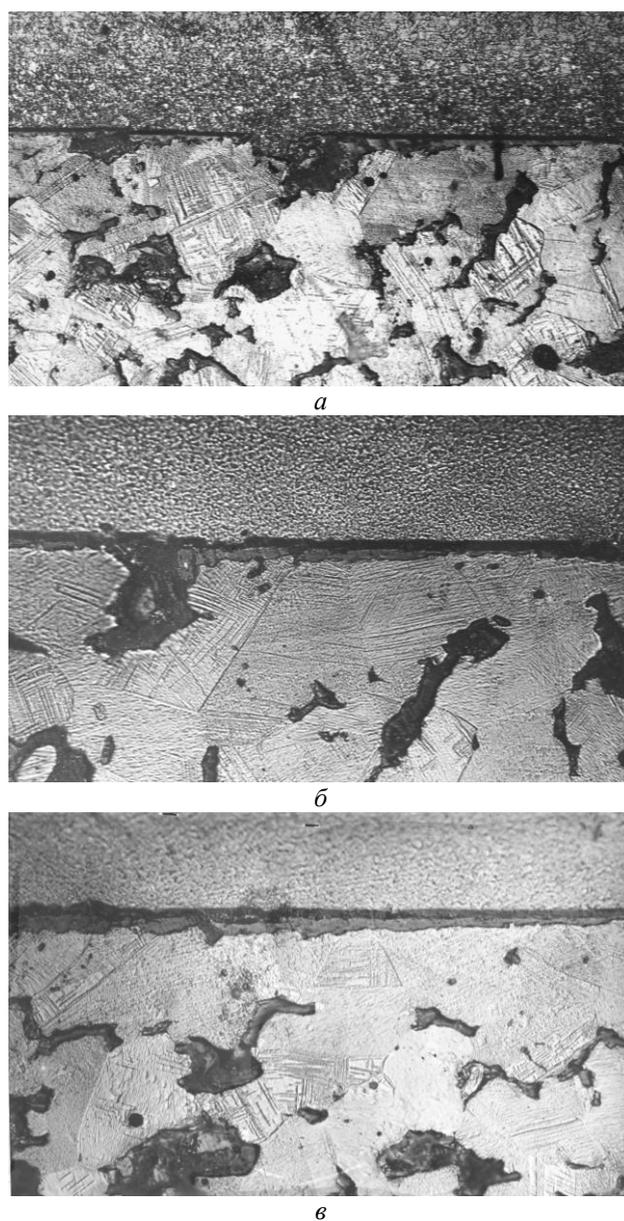


Рис. 10. Микроструктура контактной зоны трения композита Cu–W–S ($\times 1000$). *a* — на воздухе, *б* — в вакууме, *в* — в вакууме с токовым воздействием.

экраном приводит к существенному изменению морфологии поверхности трения.

Дорожка трения в данном случае наиболее узка и однородна и по харак-

ТАБЛИЦА 3. Химический состав наноструктурного слоя трения в дорожке фрикционного воздействия на композите Cu–W–S в вакууме с азотным экраном и токовым воздействием.

Химические элементы	Весовые %	Атомные %
S	14,0	36,1
Cu	29,9	38,8
Sn	2,4	1,7
W	41,1	18,4
Pb	12,6	5,0

теру травимости существенно отличается не только от исходных фаз сплава, но и от дорожек трения в первых трех случаях (рис. 9).

Сказанное подтверждается записью распределения элементов в материале дорожки трения, осуществленной в направлении перпендикулярном к направлению движения шарика. При трении на воздухе и в вакууме характер и интенсивность воздействий на материал дорожки трения явно не достаточны для его гомогенизации. В первом случае большая площадь поверхности трения покрыта частицами дисульфида вольфрама, но также выходят на поверхность и участки деформированной бронзы. Во втором случае материал дорожки трения, будучи по-прежнему гетерогенным, обладает большей дисперсностью, выходящей за пределы разрешения рентгеновского микронзонда. Кроме того, при использовании азотного экрана появляются небольшие участки новой фазы, имеющей достаточно постоянный состав, отличающийся от состава компонент исходного сплава.

Сплошной слой однородного материала такого же состава покрывает дорожку трения в случае использования токового воздействия в вакууме с азотным экраном (рис. 10). Количественный анализ его химического состава (табл. 3) и данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 11) дают основания предположить, что защитный слой в данном случае формируется из нового наноструктурного химического соединения типа Me_2S , являющегося продуктом взаимодействия диспергированных исходных компонентов сплава в условиях интенсивных внешних воздействий. Реализация этого взаимодействия именно в данном случае естественно должна быть связана с введением дополнительной энергии в микрообъемы материала в пятнах контакта взаимодействующих поверхностей в результате токовых воздействий.

Исследование контактной зоны на продольных шлифах (рис. 10) показывает, что защитный слой, формирующийся в вакууме с азотным экраном и токовым воздействием, однороден не только по площади, но и по глубине. Он имеет толщину от 2 до 8 мкм и заполняет все неровности исходной поверхности. Пластическая деформация подповерхностного слоя исходного материала развивается в данном случае на минимальную величину — около 8 мкм.

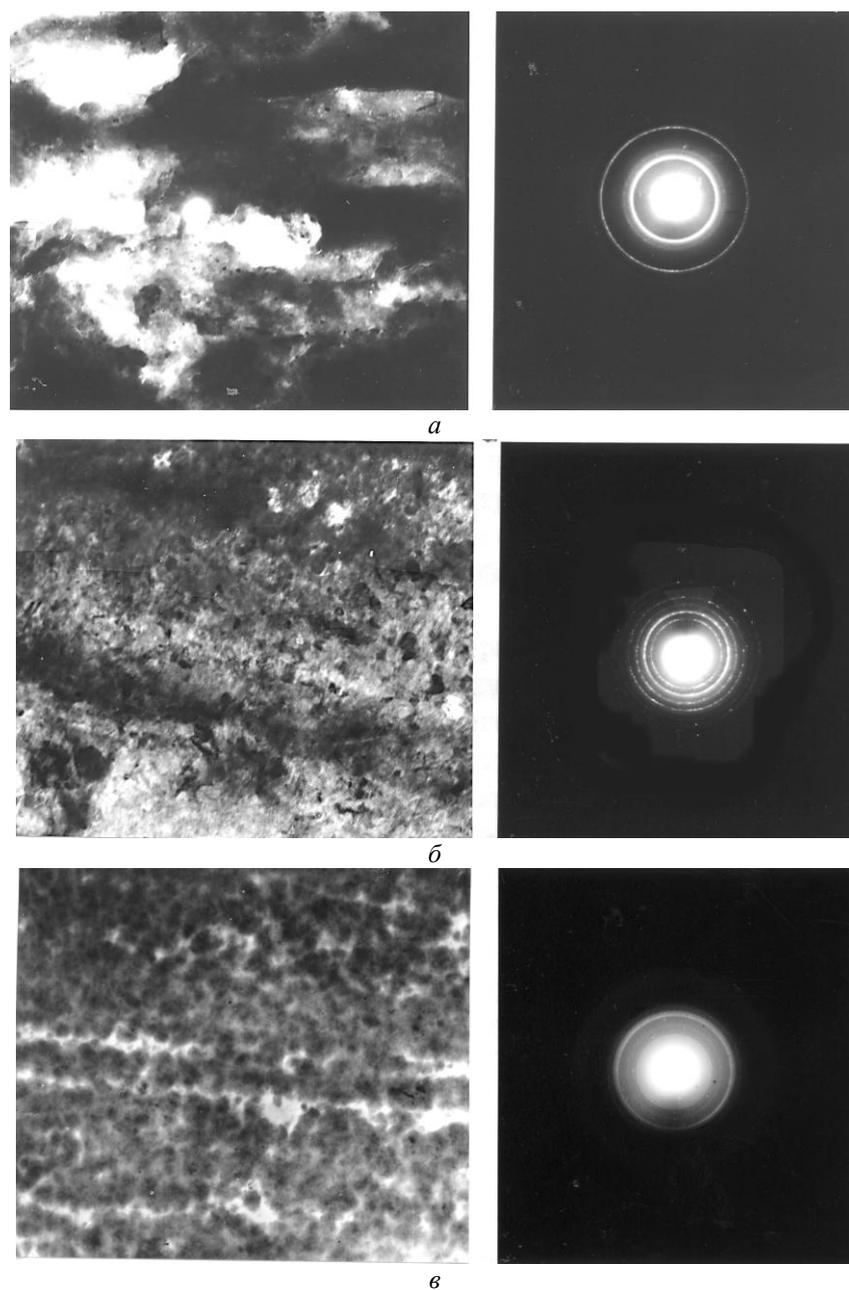


Рис. 11. Микроструктуры и электронограммы соединений, присутствующих на поверхности трения композита Cu-W-S ($\times 10000$).

Усредненные результаты обработки диаграмм внедрения для исследуемых

ТАБЛИЦА 4. Прочностные характеристики исследованных объектов (ГПа).

Свойство	Исходная бронза	Деформ. бронза	WS ₂	Cu ₂ S	Дорожка трения		
					I	II	III
H_d	1,56	2,13	–	–	4,90	3,58	–
H_h	1,43	1,88	6,30	3,80	3,94	2,95	4,31
ΔH	0,13	0,25	–	–	0,96	0,63	–
E	93,39	87,71	–	–	113,36	92,04	–

объектов приведены в табл. 4. По данным табл. 4 выделяются особенности поведения химических соединений WS₂ и Cu₂S при вдавливании индентора, связанные с анизотропией их свойств в различных кристаллографических направлениях, а именно наличием в них плоскостей легкого скольжения, что приводит к хрупкому разрушению этих веществ под индентором при малых нагрузках, исключая возможность измерения H_d и, соответственно, E .

В отличие от материала гетерогенных слоев I и II, образующихся на воздухе и в вакууме без токового воздействия, наноструктурный слой, покрывающий дорожку трения в вакууме при токовом воздействии, имеет механические свойства (поз. III, табл. 4.), близкие к WS₂ и Cu₂S, то есть положительный эффект его формирования может быть действительно связан именно с наличием в этом веществе плоскостей легкого скольжения.

Электронно-микроскопическое исследование материала дорожек трения, формирующихся при вышеуказанных условиях испытаний, позволило выделить три характерных типа химических соединений, встречающихся в различном сочетании в зависимости от условий воздействий на материал (рис. 11). При трении на воздухе и в вакууме на дорожках присутствуют химические соединения, микроструктуры и дифрактограммы которых приведены на рис. 11, а, б. Расшифровка дифрактограмм показывает, что в пределах точности метода, параметр гексагональной решетки одного из этих соединений (рис. 11, а) соответствует параметрам решетки чистого WS₂ ($a = 3,18 \text{ \AA}$; $c = 12,5 \text{ \AA}$ [21]). Характерное изменение интенсивности дифракционных линий по сравнению с эталонным образцом говорит о том, что на дорожке трения имеется преимущественная ориентация микрокристаллов WS₂ так, что ось решетки располагается по нормали к поверхности трения.

Набор межплоскостных расстояний, полученный в результате расшифровки электронограмм на рис. 11, б не удалось сопоставить ни с одним из веществ, данные по которым находятся в наиболее полной картотеке межплоскостных расстояний ASTM [21]. Незначительное количество и дисперсность второго соединения, условно названного X-фазой, не позволило провести его химический анализ. В то же время элементный анализ химического состава соединения, показанного на рис. 11, а из которого в

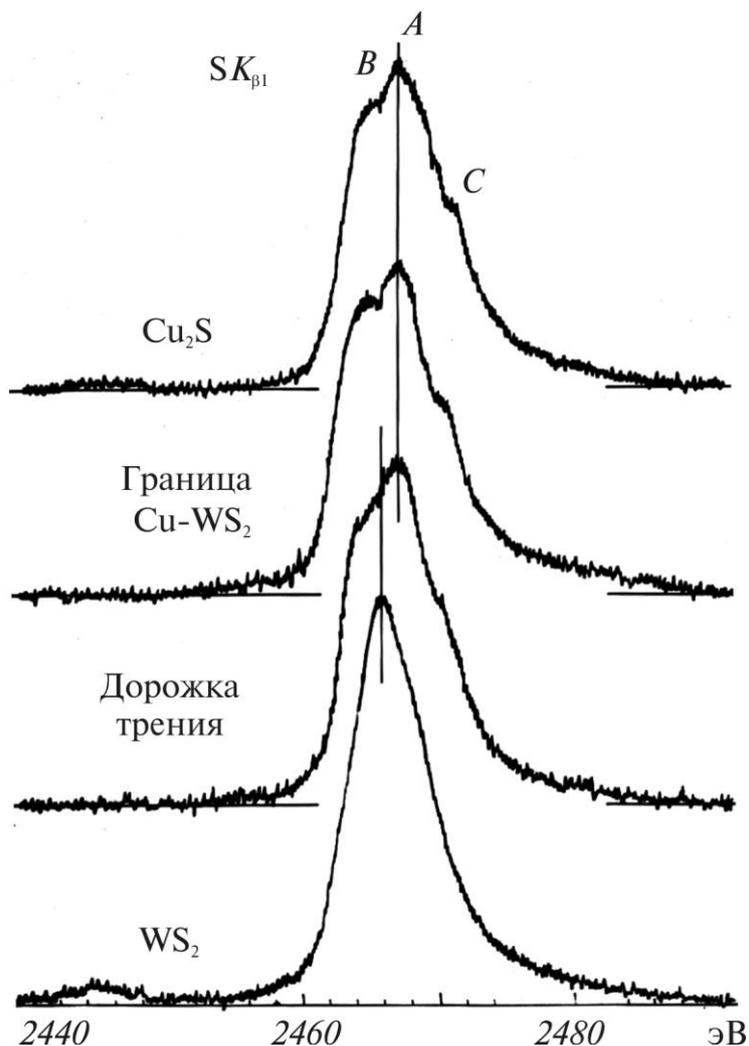


Рис. 12. Рентгеновская эмиссионная $SK_{\beta 1}$ -полоса.

основном и состоят дорожки трения в первых трех случаях, подтвердил, что данное соединение является дисульфидом вольфрама WS_2 .

При трении в вакууме с использованием экрана и токового воздействия дорожка трения, за исключением небольшого количества участков WS_2 имеет вид, соответствующий рис. 11, в. Формирующий здесь дорожку трения наноструктурный материал соответствует по своему химическому составу формуле Me_2S (табл. 3), был названо Y -фазой.

Для расшифровки электронограмм от неизвестных X - и Y -фаз была применена методика, основанная на существовании определенных соотношений между величинами, обратными квадрату межплоскостных расстояний,

ТАБЛИЦА 5. Энергетическое положение особых точек A , B , C в K_{β_1} -спектре серы (эВ).

Исследуемый объект	B	A	C
α -S	2465,3	2467,7	2468,5
FeS ₂	2462,7	2468,0	2470,1
NiS	2463,9	2467,5	2470,5
Cu ₂ S	2464,9	2467,6	2468,9
CuS	2463,4	2468,7	2470,9
WS ₂	2463,3	–	–
Y-фаза	2464,9	2467,6	2468,7
Ошибка	0,5	0,5	0,5

то есть $1/d^2$ [22].

Проведенные расчеты показали, что X - и Y -фазы имеют гексагональные решетки с параметрами субячеек, равными для X -фазы $a = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 15,60 \text{ \AA}$, а для Y -фазы $a = 3,94 \text{ \AA}$, $c = 7,20 \text{ \AA}$. Сопоставление параметров гексагональных решеток X - и Y -фаз с имеющимися в литературе показывает, что ближе всего к ним лежат: для X -фазы — параметр решетки химического соединения Cu₂S: $a = 3,80 \text{ \AA}$ [21], $3,79 \text{ \AA}$ [23]; $c = 16,4 \text{ \AA}$ [21], $16,38 \text{ \AA}$ [23], тогда как X -фаза имеет параметры элементарной ячейки $a = 3,78 \text{ \AA}$ и $c = 15,6 \text{ \AA}$; для Y -фазы — параметры решетки высокотемпературного химического соединения Cu₂S $a = 3,89 \text{ \AA}$ [21], $3,95 \text{ \AA}$ [23]; $c = 6,68 \text{ \AA}$ [21], $6,75 \text{ \AA}$ [23], тогда как Y -фаза имеет параметры элементарной ячейки $a = 3,94 \text{ \AA}$ и $c = 7,20 \text{ \AA}$.

Локальное рентгеноспектральное исследование электронной структуры Y -фазы, представляющей наибольший интерес, было проведено с помощью рентгеновского микронзонда. С этой целью была изучена тонкая структура и энергетическое положение рентгеновских эмиссионных полос серы и меди.

K_{β_1} -полоса серы обязана своим происхождением переходу электронов из валентной полосы на K -уровень атома серы и отражает распределение в валентной зоне электронов p -симметрии. Экспериментальная форма SK_{β_1} -полосы от эталонов WS₂, CuS₂, соединения, образующегося на границе взаимодействия бронзы с частицами WS₂ и наноструктурного материала дорожки трения (Y -фазы) приведены на рис. 12. В общем случае SK_{β_1} -полоса имеет специфическую структуру с тремя особенностями A , B , C , отражающими согласно работе [24], переходы со следующих заполненных молекулярных орбиталей на внутренний K -уровень атома серы:

A — МО 18, 19 (E_2), 20, 21 (E_1), 17 (E_2), 22 (A_1);

B — МО 12, 13 (E_3), 14, 15 (E_2), 9, 10 (E_1) и (A_1);

C — наиболее высокоэнергетическое заполнение МО 23, 24 (E_3).

В табл. 5 приведено энергетическое положение особых точек A , B , C в K_{β_1} -спектре серы от α -серы [24], соединений FeS₂, NiS, CuS [25], Cu₂S и WS₂ и Y -

фазы, полученных в настоящей работе с поправкой на то, что в указанных работах приведены различные табличные значения разности энергий для K - и $L_{2,3}$ -уровней, то есть энергии фотонов SK_{α} -линии и энергии фотонов $SL_{2,3}$ -полосы.

Качественное согласие в положении особых точек K_{β_1} -полосы может говорить о том, что переход от α -серы к сульфидам не сопровождается существенным перераспределением МО серы по энергиям, но изменяется степень их заполнения. Пик C на K_{β} -полосе от α -серы практически отсутствует, указывая на то, что в α -сере МО 23, 24 (E_3) остается практически незаполненными. Образование сульфидов FeS_2 , NiS , Cu_2S характеризуется переходом части валентных электронов металла к атомам серы. При этом интенсивность пика C на K_{β} -полосе серы существенно увеличивается, указывая на заполнение МО 23, 24 (E_3). Интересно отметить, что форма и энергетическое положение K_{β} -полосы серы от FeS_2 , NiS и Cu_2S практически одинаковы, то есть эти сульфиды имеют приблизительно одинаковый характер электронной структуры и межатомной связи $Me-S$, несмотря на их различия в строении и составе.

Переход к моносульфиду CuS сопровождается синхронным увеличением пиков B и C [25], интенсивность которых в данном случае превышает интенсивность пика A . Можно предположить, что в этом случае происходит дополнительное заполнение МО E_3 симметрии 12, 13 и 23, 24 находящихся отражение в пиках B и C K_{β} -полосы серы.

Существенно иную структуру имеет дисульфид вольфрама. Для K_{β} -полосы серы в этом соединении характерно существенное изменение формы и смещение в сторону низких энергий (рис. 12). Это говорит о том, что часть валентных электронов серы, заполняющих высокоэнергетические орбитали, переходит к атомам вольфрама. Таким образом, если образование соединения Cu_2S сопровождается переносом заряда от атомов металла к атомам серы, то образование дисульфида вольфрама связано, наоборот, с переносом заряда от атомов серы к атомам металла. Это принципиальное различие четко фиксируется в K_{β_1} -спектре серы.

В связи со сказанным можно однозначно утверждать, что в наноструктурной Y -фазе межатомная связь соответствует межатомной связи в соединении Cu_2S , а не WS_2 . Иными словами, интенсивное внешнее воздействие на материал при трении в вакууме с азотным экраном и токовым воздействии создаёт условия для перехода атомов серы из соединения WS_2 к атомам меди с образованием характерной для соединения Cu_2S электронной структуры и межатомной связи.

Таким образом, данные рентгеновской эмиссионной спектроскопии подтверждают данные ПМ о том, что наноструктурный материал дорожки трения в условиях токового воздействия не является механической смесью диспергированных частиц исходного сплава, а является продуктом их взаимодействия в условиях интенсивных механических и термических воздействий и представляет собой однородное по составу химическое соединение типа Me_2S , химическая связь в котором характерна для соединения Cu_2S , а тип и параметры решетки близки к высокотемпературной модификации этого со-

единения.

Увеличение межплоскостного расстояния в Y -фазе по сравнению с высокотемпературной модификацией Cu_2S может быть связано с наличием в ней большого количества атомов дополнительных легирующих элементов — олова и свинца, имеющих, по сравнению с медью, существенно большие атомные радиусы.

Полученные данные подтверждают положение о том, что высокоскоростные интенсивные внешние воздействия на поверхность материала могут приводить к формированию необычных наноструктурных фаз и одним из способов их получения является фрикционная обработка.

Следует подчеркнуть, что одним из основных условий появления указанных наноструктурных слоев на поверхности трения является определенная мощность внешних воздействий, при которой становится возможным качественное изменение состояния материала в поверхностных микрообъемах подвергающихся непосредственным воздействиям.

Кроме того, как видно на рассмотренных примерах, важным аспектом в изменении состояния и свойств поверхностных микрообъемов является наличие в них дополнительных легирующих элементов. Их источником может быть как исходный материал, подвергающийся фрикционной обработке, так и рабочая среда, активные элементы которой способны интенсивно насыщать деформируемые трением микрообъемы материала поверхности, существенно изменяя его физико-механические характеристики.

Таким образом, импульсные токовые воздействия на материал пары трения, состоящей из композита бронзы с дисульфидом вольфрама и стали ШХ15, вызывает увеличение мощности локальных воздействий на металл в точках контакта рабочих поверхностей, что приводит к взаимодействию диспергированных частиц исходного сплава, продуктом которого являются износостойкие наноструктурные слои трения, образованные химическим соединением типа Me_2S , химическая связь в которых характерна для соединения Cu_2S , а тип и параметры решетки близки к высокотемпературной модификации этого соединения.

5. ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволяют сделать ряд выводов:

1. Введение в рабочую среду присадок с активными химическими элементами приводит к насыщению деформируемых при трении поверхностных слоев металла этими элементами, при этом они находятся в приграничных областях структурных элементов и не образуют каких-либо химических соединений с исходным металлом.

2. Насыщение микрообъемов металла, прилегающих к точкам контакта трущихся тел, атомами S, P, I и Cl и поверхностно-активные вещества смазочно-охлаждающих жидкостей снижают энергию перехода материала в квазжидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором формируются износостойкие легированные активными химическими элементами

наноструктуры. Максимально этот эффект наблюдается в случае атомов хлора и постепенно убывает при переходе от атомов йода к атомам серы и фосфора.

3. Переход в условиях данной работы пары трения «сталь Р6М5–сталь ХВГ» в установившийся режим работы с минимальными коэффициентом трения и износом возможен только при введении в рабочую среду газообразного водорода, при котором на рабочих поверхностях формируются легированные водородом и кислородом наноструктуры. Эти структуры образуются при определенном сочетании элементов контактирующих тел с активными элементами рабочей среды и достижении критической мощности локальных термомеханических воздействий на металл в точках контакта поверхностей. Для легированных водородом и кислородом наноструктур системы Me–O–H во всех случаях их формирования является характерным образование межатомных связей близких гидрооксиду железа и сохранение соотношения атомных концентраций железа и кислорода + водорода при изменении их абсолютных значений, близким к $C_{Me}/C_{O+H} \approx 1/1$.

4. Импульсные токовые воздействия на материал пары трения, состоящей из композита бронзы с дисульфидом вольфрама и стали ШХ15, вызывают увеличение мощности локальных воздействий на металл в точках контакта рабочих поверхностей, что приводит к взаимодействию диспергированных частиц исходного сплава, продуктом которого являются наноструктурные износостойкие слои трения, образованные химическим соединением типа Me_2S , химическая связь в которых характерна для соединения Cu_2S , а тип и параметры решетки близки к высокотемпературной модификации этого соединения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Горский, Е. К. Иванова, *Распределение температур в контактной зоне сталей при трении* (Киев: 1984) (Препр./АН УССР. Ин-т металлофизики, 12.84).
2. V. V. Nemoshkalenko, V. V. Gorskii, E. K. Ivanova et al., *Acta Metal.*, **26**: 705 (1978).
3. В. В. Горский, Е. К. Иванова, А. Б. Гончаренко, Ю. Н. Иващенко, *ФММ*, **53**, вып. 3: 554 (1982).
4. В. В. Горский, В. В. Тихонович, *Металлофизика*, **9**, № 1: 46 (1987).
5. В. В. Горский, А. Н. Чубенко, И. А. Якубцов, *Металлофизика*, **9**, № 2: 116 (1987).
6. В. В. Немошкаленко, В. В. Горский, В. В. Тихонович, И. А. Якубцов, *Металлофизика*, **6**, № 6: 93 (1984).
7. В. В. Горский, А. Н. Грипачевский, В. В. Немошкаленко и др., *Металлофизика*, **9**, № 5: 73 (1987).
8. В. В. Горский, *Физическая природа и свойства легированных кислородом сплавов Me–Me–O в зоне контакта металлов при трении* (Дис. ... д-ра физ.-мат. наук) (Киев: ИМФ АН УССР: 1989). ДСП.
9. V. V. Gorsky, A. N. Gripachevsky, V. V. Nemoshkalenko et al., *Nano Struc. Mater.*, **5**, No. 6 (1995).
10. В. В. Немошкаленко, А. Н. Чубенко, И. В. Журавлев, *Металлофизика*, **15**, № 1: 88 (1993).

11. В. В. Немошкаленко, А. Н. Чубенко, И. В. Журавлев, *Металлофизика*, **15**, № 2: 57 (1993).
12. В. В. Немошкаленко, Ю. Ф. Швадский, И. В. Журавлев, *Металлофизика*, **16**, № 1: 23 (1994).
13. П. Г. Алексеев, А. В. Щеглова, *Трение и износ*, **4**, № 2: 189 (1983).
14. Е. Д. Щукин, Е. А. Амелина, Л. А. Кочанова, В. И. Савенко, *Трение и износ*, **11**, № 2: 247 (1990).
15. Н. С. Цикунов, В. А. Батырев, А. Н. Грипачевский и др., *Пакет программ для обработки результатов количественного рентгеноспектрального микроанализа методом ZAF на мини-ЭВМ* (Киев: 1981) (Препр./АН УССР. Ин-т металлофизики, 81.16).
16. С. И. Булычев, В. П. Алехин, А. П. Терновский, *Физическая и химическая обработка материалов*, № 2: 58 (1976).
17. М. Х. Шоршоров, С. И. Булычев, В. П. Алехин, *Методические рекомендации по исследованию физико-механических свойств материалов непрерывным вдавливанием наконечника* (Москва: ИМет АН СССР: 1980).
18. Б. А. Галанов, О. Н. Григорьев, Ю. В. Мильман, И. П. Рагозин, *Проблемы прочности*, № 11: 93 (1983).
19. K. Wandelt, *Surface Science Reports*, **2**, No. 1: 120 (1982).
20. В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник* (Москва: Химия: 1984).
21. *X-Ray Powder Data File* (Philadelphia: ASTM: 1960).
22. К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Кноун, *Электронограммы и их интерпретация* (Москва: Мир: 1971).
23. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
24. Ф. Шанк, *Структуры двойных сплавов* (Москва: Металлургия: 1973).
25. В. В. Немошкаленко и др., *Рентгеновские эмиссионные спектры сульфидов металлов первого большого периода* (Киев: 1974) (Препр./АН УССР. Ин-т металлофизики, 74.8).