

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «СТАНКИН»**

На правах рукописи

ПОДРАБИННИК ПАВЕЛ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР НА
ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА
ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность 2.5.3 – Трение и износ в машинах

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Гершман И.С.

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	12
1.1 Подшипники скольжения	12
1.2 Материалы подшипников скольжения.....	17
1.2.1 Баббиты	17
1.2.2 Антифрикционные сплавы на основе меди.....	19
1.2.3 Антифрикционные сплавы на основе алюминия.....	22
1.2.4 Современные методы повышения свойств антифрикционных алюминиевых сплавов	26
1.3 Процессы, происходящие при трении	33
1.4 Постановка задачи	39
2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	42
2.1 Экспериментальные сплавы	42
2.2 Контроль химического состава	43
2.3 Определение механических свойств	43
2.4 Трибологические испытания	46
2.4.1 Методика испытаний на прирабатываемость.....	48
2.4.2 Методика испытаний на задиростойкость.....	50
2.4.3 Методика испытаний на интенсивность изнашивания	50
2.5 Исследование микроструктуры, химического и фазового состава объектов трения	51
2.5.1 ИК-Фурье спектроскопия.....	51
2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	52
2.5.3 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия.....	53
2.5.4 Рентгенодифракционный анализ	54
3. ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПЕРВОЙ СЕРИИ ПЛАВОК	55
3.1 Трибологические свойства антифрикционных алюминиевых сплавов первой серии плавок	55
3.2 Исследование поверхности трения экспериментальных алюминиевых сплавов первой серии плавок.....	58

3.3. Формулирование составов экспериментальных алюминиевых сплавов второй серии плавов	60
4. ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ВТОРОЙ СЕРИИ ПЛАВОК	63
4.1 Прирабатываемость экспериментальных алюминиевых сплавов.....	63
4.2 Задиростойкость экспериментальных алюминиевых сплавов	66
4.3 Износостойкость экспериментальных алюминиевых сплавов.....	70
5. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	77
5.1 Исследование исходной микроструктуры алюминиевых сплавов	78
6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	89
6.1 Исследование вторичных структур на поверхности трения сплава АО-5,8	90
6.2 Исследование подповерхностного слоя сплава АО-5,8	102
6.3. Исследование вторичных структур на поверхности трения сплава АО-8,7	110
6.4 Исследование подповерхностного слоя сплава АО-8,7	119
6.5 Исследование деформированного слоя алюминиевых сплавов	126
6.6 Исследование вторичных структур на поверхности трения алюминиевых сплавов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	129
6.7 Рентгенодифракционный анализ поверхности трения алюминиевых сплавов	152
6.8 Влияние химических элементов на трибологические свойства сплавов и формирование вторичных структур.....	153
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	172
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	175
ПРИЛОЖЕНИЯ	195

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Мировые затраты на преодоление сил трения и реновацию изношенных в результате этого процесса изделий приходится в среднем около 23 % всей вырабатываемой энергии, что в контексте каждой конкретной страны составляет существенную часть ее валового национального продукта. С другой стороны, увеличение производительности машин в промышленности напрямую связано, в том числе с повышением мощности применяемых двигателей, ведущим к ужесточению условий трения агрегатов. Лимитирующим фактором являются антифрикционные свойства узлов трения, в связи с чем их совершенствование является перманентной задачей производителей и потребителей.

Диверсификация материалов для подшипников скольжения с целью обеспечения лучших трибологических характеристик для конкретных типов пар трения является естественным процессом развития техники. Тем не менее, существующие требования к материалам подшипников скольжения являются компромиссом между трибологическими и механическими требованиями. Распространенные биметаллические и бронзовые монометаллические подшипники отличаются соответственно усложненной технологичностью и повышенной стоимостью материалов. Данная проблема может быть решена путем изготовления монометаллических подшипников на основе сплавов алюминия, так как алюминий в 4,6 раза дешевле меди, а вес в 2,7 раза меньше.

Большинство существующих марок алюминиевых антифрикционных сплавов неприменимы для монометаллических подшипников, ввиду чего разрабатываются новые. Основой применяемого подхода к созданию новых трибологических сплавов остается механистическая теория, согласно которой благоприятное трение возможно только при активном вовлечении легкоплавких мягких материалов. Такая концепция ведет к снижению несущей способности сплава и нарушению баланса свойств, следовательно, ее возможности практически исчерпаны.

В последнее время все больше внимания уделяется трибохимии, так как при трении отмечается образование вторичных структур на трущейся поверхности. Вторичные структуры оказывают благоприятное влияние на процесс трения и являются результатом происходящих изменений. Комплекс таких изменений, включающий в себя физико-химические процессы, является частью самоорганизации при трении, где ключевую роль играют принципы неравновесной термодинамики. Изучение вторичных структур на поверхности трения имеет большое значение для правильного понимания особенностей и закономерностей их формирования. Исследование будет способствовать составлению рекомендаций для изготовления антифрикционных сплавов на основе алюминия с улучшенным комплексом свойств, способных к самоорганизации в процессе трения, что делает тему работы актуальной.

Результаты диссертации были получены в рамках реализации следующих научно-исследовательских работ:

– проект ФЦП 2017-14-576-0053 «Разработка высокоэффективных антифрикционных алюминиевых сплавов, технологии их изготовления и монометаллических подшипников скольжения из них, работающих в условиях жидкостного и граничного трения» (2017-2019);

– грант РФФИ № 14-19-01033 «Влияние фазового состава многокомпонентных алюминиевых сплавов на физико-механические и трибологические характеристики поверхностных наноразмерных вторичных структур» (2014-2017).

Степень разработанности темы исследования. При работе над диссертацией были изучены коллективные труды и отдельные монографии ученых, посвященные исследованию трения и вызванных им процессов на микроуровне. Основы для данного исследования были заложены И.В. Крагельским, сформулировавшим молекулярно-механическую теорию трения и развившим ее в концепцию третьего тела, составной частью которого являются вторичные структуры. Данное направление впоследствии было продолжено А.С. Кужаровым

и С.А. Поляковым. В качестве теоретического обоснования использовалась теория самоорганизации бельгийского ученого И. Пригожина, описавшего термодинамические аспекты ее протекания. Эти идеи легли в основу работ Б.И. Костецкого, Л.И. Бершадского, В. Клемеcki, которые указывали на формирование вторичных структур при трении вследствие самоорганизации. Практическая реализация принципов самоорганизации при трении была предпринята в работах Н.А. Буше и И.С. Гершмана, А.Е. Миронова, результатом которых стало понятие о совместимости трущихся поверхностей и описание процессов с точки зрения неравновесной термодинамики.

В работе также используются и развиваются наработки и идеи российских ученых Н.А. Буше, В.И. Колесникова, И.Г. Горячевой, А.В. Чичинадзе, И.И. Курбаткина, Н.М. Русина, Ю.К. Машкова, И.Я. Буяновского, М.М. Хрущова.

За рубежом внимание к проблемам формирования поверхности трения уделяется в работах Klamecki B., Nosonovsky M., Khonsari M., Pratt G., Sugibuchi A., Nakayama K., Fox-Rabinovich G., Furey J. и других.

Целью настоящей работы является исследование вторичных структур и закономерностей их образования на поверхностях трения комплексно легированных антифрикционных алюминиевых сплавов для уточнения составов этих сплавов, способствующих снижению износа в процессе трения.

В диссертации поставлены следующие исследовательские **задачи**:

1. Проанализировать и определить теоретические основы снижения износа трущихся тел в процессе трения за счет образования вторичных структур.
2. Обосновать номенклатуру легирующих компонентов для экспериментальных антифрикционных сплавов на основе алюминия и их концентрацию.
3. Исследовать влияние легирующих компонентов на микроструктуру и трибологические свойства экспериментальных антифрикционных сплавов на основе алюминия.

4. Исследовать вторичные структуры, образованные на поверхности трения экспериментальных алюминиевых сплавов после трибологических испытаний.

5. Разработать на основе полученных данных алюминиевые сплавы с улучшенными трибологическими характеристиками за счет формирования необходимых вторичных структур.

6. Установить закономерности образования вторичных структур и их влияние на трибологические свойства экспериментальных антифрикционных сплавов.

Объектом исследования являются антифрикционные алюминиевые монометаллические подшипники скольжения, работающие в условиях трения со смазкой. **Предметом исследования** являются вторичные структуры, образующиеся на поверхности трения антифрикционных материалов.

Теоретические и методологические основы исследования. Теоретическую базу исследования составляет теория самоорганизации и неравновесная термодинамика применительно к трению. Экспериментальная часть работы выполнялась в условиях, приближенных к эксплуатационным (кинематическая схема вал-колодка, стендовые испытания). Исследование выполнялись с использованием стандартных методик с применением калиброванных приборов.

Научная новизна работы:

1. Впервые применена методика разработки антифрикционных алюминиевых сплавов на основе исследования вторичных структур, образованных на поверхности трения.

2. Установлено, что в диссипации энергии, сообщаемой телу при трении, значительную роль играют трибохимические реакции и фазовые переходы при формировании вторичных структур.

3. Впервые выявлен эффект перераспределения и выделения магния и цинка из твердого раствора на основе алюминия при трении, что является

несамопроизвольным процессом, сопровождающимся снижением износа за счет уменьшения производства энтропии в системе.

4. Экспериментально на примере образования сульфида свинца показана возможность усиления химической активности материалов при трении, инициирующей протекание реакций в условиях, отличных от равновесных.

5. Установлено влияние легирующих компонентов на трибологические свойства многокомпонентных алюминиевых сплавов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность экспериментальных данных по трибологическим свойствам многокомпонентных алюминиевых сплавов.

2. Влияние образующихся в процессе трения вторичных структур на поверхности сложнолегированных алюминиевых сплавов на трибологические свойства.

3. Закономерности образования вторичных структур на поверхности трения сложнолегированных алюминиевых сплавов в условиях граничного трения со сталью.

4. Установление эффекта улучшения трибологических свойств многокомпонентного алюминиевого сплава в процессе граничного трения со сталью за счет протекания в неравновесных условиях несопроизвольных трибохимических изменений.

Достоверность результатов обеспечена применением комплекса взаимодополняющих методик, адекватных целям и задачам исследования, привлечением обширного экспериментального материала с его количественным и качественным анализом, а также корректным применением методик экспериментальных исследований и современных методов статистической обработки полученных данных.

Для проверки выдвинутых положений в работе проведено самостоятельное экспериментальное исследование, основу которого составили результаты исследования (графики, фотографии и таблицы с результатами)

экспериментальных образцов многокомпонентных алюминиевых сплавов. По полученным эмпирическим данным были сделаны оригинальные выводы.

Практическая и теоретическая значимость работы

1. Совокупностью теоретических и экспериментальных результатов обоснована возможность замены применяемых при изготовлении монометаллических подшипников скольжения бронз более дешевыми многокомпонентными алюминиевыми сплавами с повышенными трибологическими свойствами.

2. Экспериментально обосновано и доказано повышение задиростойкости пары трения и снижение интенсивности изнашивания многокомпонентного алюминиевого сплава и уменьшения износа стального контртела за счет образования вторичных структур и протекания, в том числе, несамопроизвольных трибохимических реакций.

3. Материалы, методы и обобщения, содержащиеся в работе, могут быть использованы для создания новых антифрикционных сплавов, а также стать основой для совершенствования методики исследования трибологических характеристик материалов.

4. На основе исследования вторичных структур разработаны новые антифрикционные алюминиевые сплавы с пониженным содержанием олова для монометаллических подшипников скольжения.

5. Изготовлены опытные монометаллические подшипники скольжения из сплава на основе АО-5,8 для стендовых испытаний в составе серийного турбокомпрессора ТК33Н-02 на базе ОАО «СКБТ» (г. Пенза). В результате успешных испытаний подшипники были рекомендованы для проведения ресурсных испытаний.

Апробация результатов исследования. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и семинарах: Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении

2018» (2018 год, г. Севастополь); XII Международная научно-техническая конференция «Трибология – машиностроению 2018» (2018 год, г. Москва); XIII Международная научно-техническая конференция «Трибология – машиностроению 2020» (2020 год, Москва), X Международная конференция БАЛТТРИБ 2019 (BALTTTRIB 2019, 2019 год, г. Каунас, Литва), IV междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (2018 год, г. Москва), Международная конференция «Машиностроение: традиции и инновации» (МТИ-2019 и МТИ-2017, г. Москва).

Публикации. По теме исследования автором опубликовано 16 статей, из них 3 статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК, 9 – в изданиях, включенных в базы данных цитирования Scopus и Web of Science, 4 публикации в других научных изданиях.

Личный вклад автора заключается в участии при постановке цели работы и формулировании задач исследования. Принимал участие в обсуждении результатов диссертации. Составление литературного обзора по выбранной проблематике. По полученным данным автор непосредственно участвовал в написании научных статей, тезисов докладов и подготовке презентаций к конференциям. Автором проводилась подготовка образцов к рентгенографическим и микроскопическим исследованиям. Автор лично выполнял исследование на сканирующем электронном микроскопе и формулировал задачи для исследования на другом аналитическом оборудовании. Автор принимал участие в обработке и анализе полученных результатов. Основные результаты работы получены автором лично. В частности, в работах автором определены основные процессы, влияющие на образование и состав образующихся вторичных структур, выявлены качественные изменения, происходящие с материалом в процессе трения, а также подтверждено и обосновано прохождение несамопроизвольного процесса при трении, что способствует снижению интенсивности изнашивания. В публикациях автором определена связь между исходным составом антифрикционных

алюминиевых сплавов и составом вторичных структур. Установлено влияние легирующих элементов на трибологические характеристики сплавов. Предложен метод подготовки исходных материалов по технологии механического легирования для изготовления антифрикционных алюминиевых сплавов.

Объем и структура диссертации. Текст диссертации состоит из введения, шести глав, заключения. Всего 201 страница машинописного текста, включая библиографический список из 151 наименования, 37 таблиц, 65 рисунков, 17 формул, 3 приложения.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Подшипники скольжения

Разработка и улучшение подшипников скольжения является неотъемлемой частью совершенствования всех ротационных машин, широко распространенных в промышленности и нашедших применение в компрессорах, насосах, турбинах, двигателях, генераторах и других узлах [1-4].

В наиболее распространенном исполнении подшипник скольжения представляет собой корпус с цилиндрическим отверстием (втулку), где рабочим элементом является его внутренняя поверхность (рисунок 1.1). Вал устанавливается в подшипник таким образом, что между цапфой и вкладышем подшипника имеется зазор, заполняемый смазочным материалом, который позволяет свободно вращаться валу [5, 6]. В зависимости от конструктивных особенностей трение скольжения может быть сухим, граничным, жидкостным или смешанным. В большинстве случаев уменьшение трения между трущимися поверхностями достигается за счет возникновения пленки жидкого смазочного материала. В идеальных условиях реализуется гидродинамическая смазка: полное разделение поверхностей трения в результате давления, возникающего в слое жидкости при относительном движении поверхностей [7]. Если толщина такой масляной пленки на всем протяжении процесса эксплуатации сохраняется достаточной по отношению к неровностям поверхностей пары трения и имеющемуся в смазке загрязнению, то необходимость в подборе специальных трибологических материалов наименее критична. Однако подобные идеальные условия никогда не достигаются, и на практике жидкостное гидродинамическое трение часто переходит в граничное [2, 7-9]. В этом случае от материала подшипника требуется сведение к минимуму последствий от непосредственного трения двух поверхностей.

Для достижения гидродинамического трения смазка может подаваться в подшипник под давлением. Посредством этого через пленку на подшипник

действуют значительные нагрузки. Также при работе в сопряжении, например, с валами двигателей внутреннего сгорания, добавляются дополнительные нагрузки, связанные с тактом двигателя и носящие знакопеременный характер [2, 10]. Вследствие этого одним из основных требований к подшипникам является способность выдерживать эти нагрузки без разрушения [2, 7].

При этом необходимость обеспечения трибологических свойств накладывает ограничения на механические свойства применяемых материалов. Отклонения размеров и формы сопряженных деталей, деформации, запуски и остановки двигателей в той или иной степени приводят к контакту трущихся поверхностей на высокой скорости и при нагрузке. Это может сопровождаться увеличением температуры в зоне трения и, как следствие, задиром и остановкой вращения. Для повышения задиростойкости большинство материалов подшипников скольжения содержат мягкую легкоплавкую фазу, которая распределяется по внутренней поверхности подшипника, предотвращая схватывание [2, 7, 11-13].

Свободные частицы загрязнений, попадающие в трибосистему, являются еще одним источником повреждений вала и подшипника [14]. Находясь в незакрепленном виде в смазке, они придают ей свойства абразивной жидкости, вызывая повреждения на валу и подшипнике, увеличивая износ. Мягкие структурные составляющие должны захватывать абразивные частицы в процессе трения за счет их внедрения в компоненты мягкой фазы и последующего покрытия ею же за счет распределения намазыванием [2, 7, 11-13].



Рисунок 1.1. Устройство пары трения с подшипником скольжения и схематическое представление сухого (а), граничного (б) и жидкостного (в) трения

Увеличение производительности некоторых отраслей транспортного и энергетического машиностроения подразумевает постоянное увеличение мощности электродвигателей и двигателей внутреннего сгорания, а также ресурса работы этих агрегатов. На железнодорожном транспорте эта тенденция проявилась в появлении высокоскоростного и тяжеловесного движения. Это приводит к значительному ужесточению условий работы узлов трения двигателей и приводов. При этом одним из основных узлов, во многом определяющим надежность и эксплуатационные характеристики таких машин, является подшипник скольжения, сопряженный с вращающимся валом. Механические и трибологические свойства этого узла являются лимитирующими в достижении поставленных целей. Таким образом, необходимость в разработке новых антифрикционных материалов с повышенными трибологическими характеристиками является актуальной

К подшипникам скольжения и их материалам предъявляются следующие основные требования [2, 15-19]:

- усталостная прочность, выражающаяся в способности выдерживать знакопеременные нагрузки во всем диапазоне рабочих температур;
- низкий коэффициент трения в условиях смешанного и граничного трения;
- высокую сопротивляемость задирам в условиях кратковременных нарушений режима жидкостного трения за цикл работы двигателя;
- высокая износостойкость материала подшипника и способность в минимальной степени изнашивать и повреждать оси или валы в аварийных режимах работы;
- способность удерживать посторонние твердые свободные частицы, находящиеся в смазочном материале, без повреждения поверхности шейки коленчатого вала;
- высокая коррозионная стойкость в среде смазочного масла;

- способность хорошо прирабатываться и компенсировать допустимые неточности изготовления и сборки;
- технологичность и невысокая стоимость изготовления за счет использования высокотехнологичного и производительного современного оборудования, а также постоянного совершенствования технологии изготовления;
- невысокая стоимость материалов подшипника.

Очевидно, что применительно к материалам подшипников некоторые из указанных требований противоречивы и в ряде случаев являются взаимоисключающими.

Так, например, увеличение прочности и износостойкости материала обычно связано с повышением его твердости, а это, в свою очередь, ведет к ухудшению способности прирабатываться, удерживать посторонние частицы без повреждения шейки вала, а также способствует повышенному износу поверхности цапфы. И наоборот, идеальные с точки зрения антифрикционных свойств материалы – баббиты – не обладают достаточной усталостной прочностью. Поэтому выбор тех или иных материалов в конструкциях подшипников – это путь компромиссов для максимально возможного удовлетворения всех противоречивых требований, к ним предъявляемым и наилучших соотношений цена/потребительские качества.

Трибологические и механические свойства подшипников скольжения обеспечиваются двумя отдельными этапами их инженерного проектирования: подбором свойств применяемых материалов и разработкой конструкции изделия [20]. Вследствие мультидисциплинарности и значительной сложности каждой из этих задач, исследования по этим направлениям ведутся, как правило, по отдельности.

Традиционно выделяют три группы подшипников скольжения по количеству слоев, из которых они изготовлены: монометаллические, биметаллические и триметаллические [2]. Первая группа представляет собой втулку, выполненную из одного материала, обеспечивающего и антифрикционность рабочей (внутренней)

поверхности, по которой скользит контртело, и необходимые механические свойства всей конструкции (рисунок 1.2 а). Наиболее часто применяемыми сплавами для монометаллических подшипников являются медные – бронзы и латуни. Технологически изготовление монометаллических подшипников наименее трудоемко. Обычно их получают методом литья в кокиль или форму, с последующей механообработкой для достижения требуемых размеров, шероховатости и конфигурации маслоудерживающего рельефа. К недостаткам таких подшипников относится неспособность работать при высоких нагрузках вследствие трудносочетаемых требований и взаимоисключающего влияния антифрикционных и механических свойств.

В биметаллических подшипниках, состоящих из двух слоев, механические и антифрикционные свойства обеспечиваются прочной основой и трибологическим слоем соответственно (рисунок 1.2 б). Основанием служит сталь или бронза, способная выдерживать значительные нагрузки, включая динамические, при повышенных температурах. На основу наносится антифрикционный слой. Кроме того, в таких подшипниках возможно наличие переходного слоя для улучшенной адгезии. По этой причине, технология изготовления биметаллических подшипников значительно более сложная, и требует большего количества операций. Однако такой подход обеспечивает более высокие эксплуатационные характеристики, вследствие чего такие подшипники наиболее востребованы.

Триметаллический подшипник является наиболее трудоемким в изготовлении, при этом обеспечивает наибольшую сбалансированность эксплуатационных свойств: каждый слой несет определенную функциональную нагрузку, что позволяет подбирать наиболее подходящие материалы (рисунок 1.2 в). Кроме несущей основы и антифрикционного покрытия, в отличие от биметаллических подшипников, имеется также промежуточный слой, который служит подложкой для антифрикционного покрытия. Он изготавливается, как правило, из свинцовистой бронзы или алюминиевого сплава и должен обладать антифрикционными свойствами, необходимыми для предотвращения задира в

местах локального износа антифрикционного покрытия. В то же время промежуточный слой должен быть достаточно прочным, чтобы выдерживать циклические нагрузки без риска образования усталостных трещин. Часто присутствует никелевый подслой толщиной 1-2 микрона, который наносится на поверхность промежуточного слоя непосредственно перед нанесением антифрикционного покрытия. Подслой никеля служит барьером, предотвращающим диффузию олова из материала покрытия в бронзу промежуточного слоя.

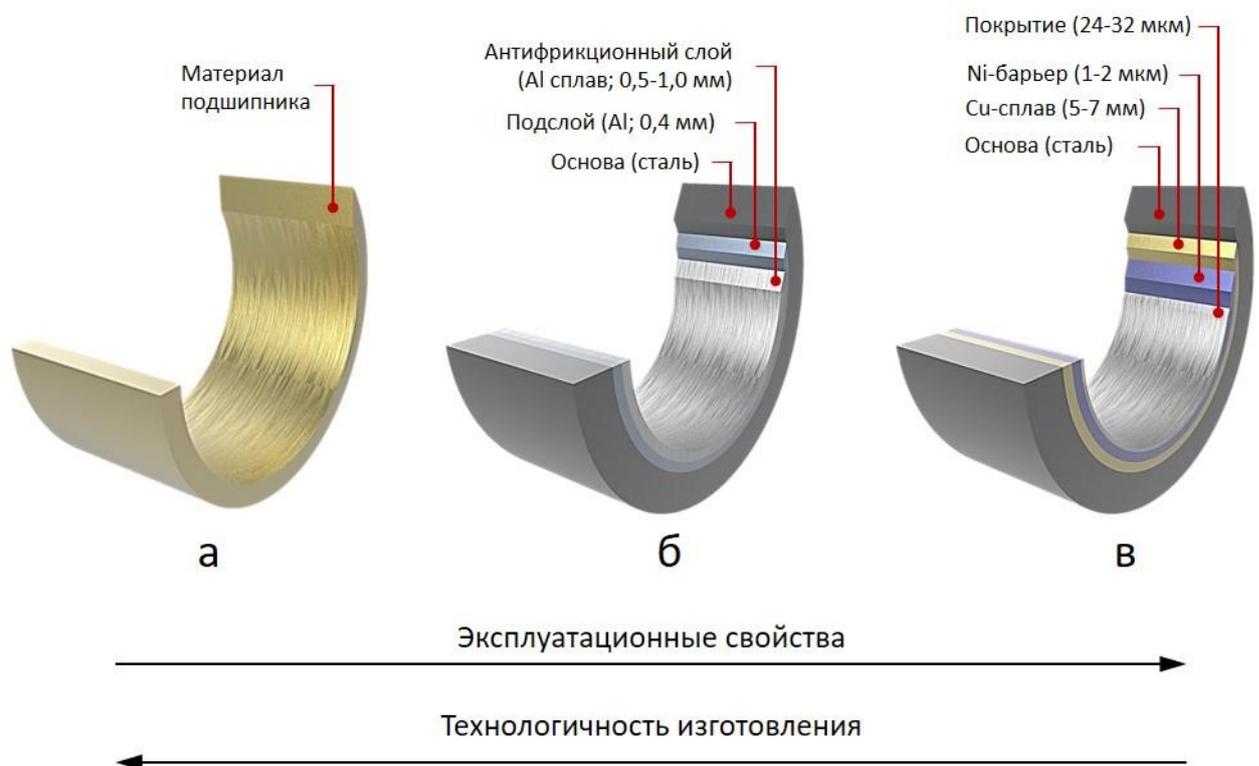


Рисунок 1.2. Принципиальная конструкция подшипников скольжения: а – монометаллического, б – биметаллического, в – триметаллического

1.2 Материалы подшипников скольжения

1.2.1 Баббиты

Сплавы на основе олова и свинца, называемые в честь их разработчика баббитами, стали первыми специальными антифрикционными материалами. Эталонный представитель этого класса материалов – баббит Б83 – повторяет

первый разработанный в 1839 г. И. Баббитом сплав, содержащий 82 – 84% олова, 5 – 6% меди и 11 – 12% сурьмы. Микроструктура этого баббита представляет собой пластичный α -твердый раствор сурьмы и меди в олове, твердых мелких кубиков SnSb и твердых кристаллов Cu_3Sn в форме звезд и игл.

Из-за дороговизны олова, впоследствии, был разработан сплав Б16 на основе свинца (15 – 17 % олова, 15 – 16 % сурьмы, 1,5 – 2 % меди, остальное - свинец), являющийся наиболее распространенным и применяемый в моторно-осевых подшипниках локомотивов в качестве антифрикционного слоя [21]. В этом сплаве пластичной матрицей является эвтектика на основе свинца, в которой находятся кристаллы SnSb и Cu_6Sn_5 . Эвтектика у сплава Б16 тверже, чем α -твердый раствор у сплава Б83, поэтому баббиты Б16 хуже прирабатываются.

На железнодорожном транспорте для тонкослойных подшипников большое применение нашел баббит БК2 (97 % свинца, 0,15 % кальция, 2 % олова, < 0,3 % натрия, < 0,05 % магния) с добавкой переплава, которым заливают подшипники скольжения коленчатого вала тепловозных дизелей [22]. Структура этого баббита состоит из пластичного твердого раствора натрия, олова и магния в свинце и твердых включений Pb_3Ca .

Баббиты относятся к материалам с мягкой матрицей и твердыми включениями. Обладая низкой твердостью (около 30 НВ), баббиты характеризуются хорошей прирабатываемостью, задиростойкостью и способностью к поглощению свободных абразивных частиц. Такие свойства определяются мягкой матрицей [23]. Кроме того, баббиты на оловянной или свинцовой основе полностью отвечают правилу Шарпи, согласно которому антифрикционные сплавы должны обладать гетерогенной структурой, где в матрице равномерно распределены мелкие включения твердых фаз, обеспечивающие повышенную несущую способность, а также формирование маслоудерживающего рельефа на поверхности трения, выступая над мягкой матрицей [24].

Состав сплавов предопределяет их невысокие механические свойства (таблица 1.1), вследствие чего баббиты нашли применение только в многослойных подшипниках на стальной или бронзовой основе. При этом усталостное разрушение остается основной причиной их отказа: на железнодорожном транспорте по износу заменяется в 3-4 раза меньше бронзо-баббитовых подшипников по сравнению с усталостным выкрашиванием [25, 26]. Особенно это проявляется при толщине заливки больше или меньше оптимальной (3-5 мм).

Баббиты также применяются как прирабочные покрытия и специально наносятся слоем до 0,1 мм на поверхность подшипника гальваническим способом, наплавкой или напылением [7, 19, 20]. На железнодорожном транспорте наиболее распространено покрытие 10 % Sn, 3 % Cu, остальное – Pb, или же органические и металлоорганические составы на полимерной основе.

Таблица 1.1. Состав и свойства основных марок баббита

Марка баббита	Химический состав, % масс.				Мех. свойства	
	Sn	Pb	Sb	Cu	σ_b , МПа	НВ
Б83	осн	-	10,0-12,0	5,5-6,5	115	27-30
Б16	15,0-17,0	осн	15,0-17,0	1,5-2,0	147	30
БК2*	1,5-2,1	осн	-	<0,15	-	-

* Дополнительно легирован Ca, Na, Mg.

1.2.2 Антифрикционные сплавы на основе меди

Несмотря на высокие трибологические свойства, механические характеристики баббитов накладывают значительные ограничения на область их применения [17, 18, 21]. Вследствие этого основным материалом для производства монометаллических подшипников остаются сплавы на основе меди (бронзы и латуни), с которыми традиционно сравниваются антифрикционные материалы. Такие сплавы, в отличие от баббитов, обладают твердой матрицей и мягкими включениями.

Ввиду очевидного позитивного влияния олова на антифрикционность, изначально использовались бинарные сплавы системы медь-олово с гомогенной структурой. Однако было выявлено, что с повышением содержания олова снижается износ подшипников, увеличивается задиростойкость, но снижается прирабатываемость и возрастает износ стального контртела. В сочетании с его дороговизной, дальнейшие исследования были сосредоточены на снижении содержания или замене олова другими легирующими элементами. В результате для изготовления подшипников скольжения сегодня применяются бронзы с содержанием олова до 11 % [27], из которых наиболее часто применяются бронзы марок БрО3Ц12С5, БрО4Ц4С17, БрО5Ц5С5, БрО5С25, БрО10С10, БрО8С12 (таблица 1.2). Обычно за эталон принимается бронза БрО4Ц4С17, которая сочетает высокий уровень трибологических и механических свойств, является самой прочной из антифрикционных бронз и самой антифрикционной из прочных бронз.

Свинец, присутствующий в большинстве бронз и латуней, является основным легирующим компонентом, препятствующим возникновению задира трущихся поверхностей. Он практически не растворяется в твердой меди, а в жидкой – растворяется незначительно. В структуре литой бронзы свинец образует отдельные включения, расположенные преимущественно по границам зерен и в междендритных пространствах. При трении он выделяется на поверхность и действует как твердая смазка, образуя тонкую пленку. Взаимодействуя с компонентами масел, образуются соединения свинцовых мыл, обеспечивающие максимальные антифрикционные свойства. Из-за невысокой адгезии, такие пленки легко отрываются, что ведет к износу свинца, относимое многими исследователями к процессу коррозии свинцовистых фаз бронз и латуней [28]. Для предотвращения этого могут применяться дополнительные покрытия на основе свинца.

В медных сплавах, легированных свинцом и элементами-упрочнителями, антифрикционность обеспечивается как созданием защитной пленки, так и созданием выгодного микрорельефа по правилу Шарпи. Матрицей является твердый раствор на основе меди, а легированием добиваются получения более

твердых включений вторых фаз, таких как Cu_3Sn в оловянных бронзах, Cu_5Si в кремниевых латунях и бронзах, β -фаза + FeAl_3 в алюминиево-железных латунях и бронзах. Сочетание таких процессов выгодно для антифрикционности, особенно для бронз системы медь-олово-цинк-свинец. Было выявлено, что олово способно выделяться из твердого раствора с медью на поверхности трения с образованием участков чистого олова [29, 30]. В этих работах отмечается, что этот процесс происходит в предзадирном состоянии и является несамопроизвольным. На его основе была предложена приработка на грани заедания. Результаты микроструктурных исследований в этих работах показали, что для каждого режима трения образуются характерные вторичные структуры. Причем, жесткие режимы трения приводят к образованию фаз, отсутствующих на равновесных диаграммах состояния. Такое поведение характерно для всех типов бронз, содержащих олово, свинец и цинк. Этим эффектом можно объяснить достаточно высокие противозадирные свойства оловянных бронз данного класса.

Ввиду отказа от свинца из-за его негативного влияния на окружающую среду, зарубежные производители медных антифрикционных сплавов работают над созданием новых составов. В работе [31] исследован сплав системы Cu-Sn-Bi с добавлением многослойного графена. Отмечается возникновение самоорганизованного нанокompозитного трибослоя графен-висмут, что привело к уменьшению коэффициента трения и износа.

Одним из основных недостатков сплавов на медной основе является возможность разрушения стального контртела при аварийных режимах по эффекту Ребиндера, который в 1928 году открыл и теоретически обосновал эффект адсорбционного снижения прочности твердых тел под действием поверхностно-активных веществ [32]. В дальнейшем было доказано, что в режиме масляного голодания или при сухом трении может происходить подплавление медных сплавов [33]. На железнодорожном транспорте по данному механизму происходят разрушения коленчатых валов, осей локомотивов и вагонных осей. Вследствие этого при работе с бронзовыми подшипниками необходимо проводить

предварительное поверхностное упрочнение стальных контртел методом химико-термической обработки, деформационного упрочнения или нанесением износостойких покрытий.

Таблица 1.2. Номинальный состав и свойства основных марок бронз

Марка бронзы	Химический состав, % масс.				Мех. свойства	
	Sn	Pb	Zn	Cu	$\sigma_{в}$, МПа	Твердость НВ, МПа
БрО4Ц4С17	3,5-5,5	4,0-7,0	6,0-9,0	осн	147	60
БрО5С25	4,0-6,0	23,0-26,0	-	осн	137	60
БрО5Ц5С5	4,0-6,0	4,0-6,0	4,0-6,0	осн	176	60
БрО10С10	9,0-11,0	8,0-11,0	-	осн	196	78
БрО8С12	7,0-9,0	-	1,0-3,0	осн	115	78
БрС30	-	27,0-31,0	-	осн	58,7	25
БрО1С22	1,0-2,0	20,0-24,0	<0,1	осн	98	35

1.2.3 Антифрикционные сплавы на основе алюминия

Развитие методов получения алюминия сделало этот материал доступным для применения во всех областях промышленности. Задача повышения экономической эффективности процесса производства и эксплуатации подшипников всегда остается актуальной, учитывая сравнительно высокую стоимость меди – основного компонента бронзы. Переход с бронз на алюминиевые сплавы экономически выгоден – алюминий в 2,7 раза легче меди, а один килограмм алюминиевого сплава в 4,6 раза дешевле бронзы (рисунок 1.3). Алюминиевые сплавы более легкоплавкие и, соответственно, их выплавка менее энергозатратна и занимает меньше времени, что делает ее на 15-20% дешевле. Механическая обработка бронзы на 10 – 12% дороже, чем алюминиевых сплавов [34].

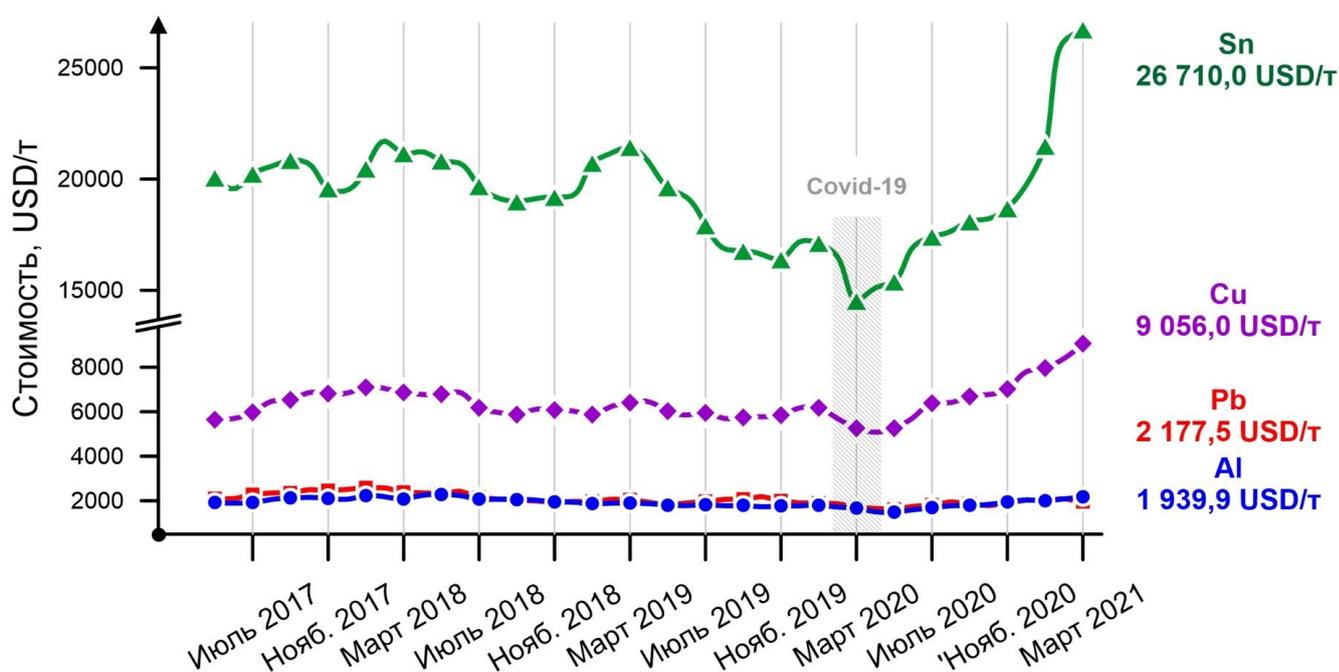


Рисунок 1.3. Изменение стоимости основных легирующих элементов материалов подшипников

Изначально первые сплавы на основе алюминия легировались медью, сурьмой, никелем, железом и кремнием для достижения требуемой прочности и твердости за счет формирования интерметаллидных фаз. Такой подход был продиктован широкой распространенностью монометаллических подшипников скольжения, в результате чего стали применяться сплавы алькусин, АН2,5, АЖ-6, а за рубежом – бертоаль, Aerial «А», KS-13, KS411В и другие (таблица 1.3) [35]. Высокий износ контртел при трении с этими сплавами сместил направление развития легирования на олово, ставшего впоследствии основным легирующим компонентом [35].

Представленный в 1958 году в Англии сплав на основе алюминия, содержащий 20 % олова, быстро заменил баббиты и бронзы со свинцом в некоторых узлах трения и стал модельным сплавом для разработки новых антифрикционных материалов [35, 36]. Высокие показатели задиро- и износостойкости обеспечиваются микроструктурой сплава. В процессе кристаллизации после выплавки олово выделяется на границах алюминиевых зерен, практически полностью окружая их. Возникающие при граничном трении

сдвиговые напряжения в поверхностном слое выдавливают мягкую фазу – олово – на поверхность, которая играет роль твердой смазки [34]. Такое соотношение алюминия и олова стало наиболее приемлемым компромиссом между механическими и трибологическими свойствами. Затем сплав был модифицирован путем добавления 1 % Cu (АО20-1), что позволило увеличить прочность за счет образования упрочняющей фазы твердого раствора CuAl_2 [36].

Дальнейшее увеличение содержания олова существенно снижает прочностные характеристики материала. Легированный оловом сплав, содержащий 30 % Sn и 1 % Cu, применялся, в частности, в Японии в двигателях автомобилей. Задиристость такого сплава была существенно выше, но при этом пониженная усталостная прочность накладывала серьезные ограничения на его применение [36].

Вследствие неспособности выдерживать значительные нагрузки, сплав АО20-1 применяется только для изготовления биметаллических подшипников скольжения. Для изготовления монометаллических подшипников применяются сплавы АО3-7 и АО9-2 [34]. Эти материалы хуже прирабатываются и интенсивнее изнашивают сталь и без прирабочных покрытий, например, дисульфида молибдена, практически не применяются.

По причине высокой цены на олово, были предприняты попытки разработать альтернативные сплавы на основе алюминия со свинцом [37, 38]. Однако, с металлургической точки зрения, изготовление таких сплавов затруднено. В отличие от олова, свинец практически не растворяется в расплаве алюминия, что ведет к его ликвации. Большая разница в удельном весе элементов также сказывалась на равномерности распределения свинца. Частично это возможно предотвратить быстрым охлаждением расплава. При этом сплав системы Al-Pb с увеличенным содержанием свинца до 7 % у поверхности имел ограниченное применение для изготовления биметаллических подшипников на стальной основе. Антифрикционные и механические свойства такого сплава не превосходили сплав

АО20-1, и, вследствие больших трудозатрат, а также тенденции к повсеместному отказу от свинца, широкого применения такие материалы не получили.

Разработанные ВНИИЖТом сплавы АО10С2 и АО11С3 (таблица 1.3) показали высокие эксплуатационные характеристики [39, 40]. Разработка этих сплавов велась, исходя из исследований вторичных структур, образующихся на поверхности трения. Данные сплавы превосходят сплав АО20-1 и бронзу БрО1С22 по задиростойкости, износостойкости и несущей способности (таблица 1.4). Они применяются в качестве антифрикционного слоя биметаллических подшипников скольжения и не требуют нанесения на поверхность трения приработочных покрытий. Такое комплексное легирование было выбрано для облегчения процессов самоорганизации структуры поверхности трения при различных режимах эксплуатации подшипников [41].

Таблица 1.3 Состав антифрикционных алюминиевых сплавов

Сплав	Химический состав, % масс.						
	Pb	Sn	Cu	Ni	Si	Mg	Прочие
Алькусин	-	-	8,0	-	1,0	-	-
АЖ-6	-	-	-	-	-	<0,55	6Fe
KS 1275	-	-	1,0	1,0	13,0	1,0	-
KS 245	-	-	4,5	1,5	14	0,7	-
KS 280	-	-	1,5	1,5	22	0,5	-
KS 13	-	7,0	-	-	-	-	-
Aerial «А»	-	-	2,0-4,5	-	2,5	<1,5	0,5Cd
RRAC9	-	5,5-7,0	0,6-0,9	1,7	<0,3	0,7-0,1	<0,4Fe
RRAC7	-	5,0	-	1,8	0,5	0,4	0,6Sb, 0,8Mn
АО-20	-	20,0	-	-	-	-	ост. Al
АО20-1	-	17-23	0,7-1,2	-	<0,5	-	ост. Al
АО10С2	1,5-3,5	9,0-12,0	0,5-1,2	-	0,7-1,5	-	ост. Al
АО11С3	2-4	10,0- 13,0	1,0-2,5	0,7- 1,5	0,5-1,0	0,01-0,03	0,2-0,5 Zn <0,2 Ti <1,0 Bi ост. Al

Таблица 1.4. Механические свойства антифрикционных сплавов

Сплав	Механические свойства		
	Удельная прочность σ_b , МПа	Относительно удлинение δ , %	Твердость НВ, МПа
АО11С3	142,0	7,1	40,1
АО10С2	136,6	10,0	36,1
АО20-1	125,1	12,4	32,5
АО9-1	120	30-35	34
АО-9-2	150	2,3-6,3	55
АО3-7	170	-	75

1.2.4 Современные методы повышения свойств антифрикционных алюминиевых сплавов

В работе [42] рассматриваются сплавы систем Al-Si-Cu-Sn-Pb и Al-Cu-Sn-Pb. Коэффициент трения новых сплавов в процессе испытаний был меньше, чем у сплава АО20-1, который при этом показал наименьшую интенсивность изнашивания. Испытания проводились по схеме «пальчик-диск», что не соответствует схеме «вал-подшипник». Отмечается, что вторичные структуры, образующиеся при трении, насыщаются различными компонентами и увеличиваются в толщине, приобретая свойства твердой смазки. При этом методами энергодисперсионного анализа наличие каких-либо других элементов кроме кислорода не выявлено. Испытания проводились в условиях граничного трения со смазкой Esso Turbo Diesel, влияние которого на формирование вторичных структур также не раскрыто: в результатах отсутствуют компоненты смазки, главным образом, углерод. Состав, образование и влияние вторичных структур на свойства не были показаны.

В работе [43] рассматриваются алюминиевые сплавы системы Al-6Sn-2Pb-5Si-4Cu. Исследования на задиростойкость методом склерометрии показали результаты, близкие к эталонной бронзе БрО4Ц4С17. Однако подобная схема испытаний не соответствует схеме «вал-подшипник». Дальнейшие

трибологические испытания проводились при сухом трении, вследствие чего вторичные структуры, по заявлению авторов, являются тонкой пленкой размазанных компонентов сплава с увеличенным содержанием кислорода и перенесенными фрагментами контртела. Образование вторичных структур затронуто поверхностно, так как работа со смазкой не рассмотрена, как и изменения в подповерхностном слое, а выводы о влиянии образующихся пленок на трибологические характеристики являются теоретическими и не подтверждены экспериментально.

В исследовании [44] авторы исследуют экспериментальный сплав Al-6Sn-5Si-4Cu-2Pb-2Bi-1Fe при сухом трении со сталью. Отмечается образование вторичных структур, выраженное, в том числе, в изменении состава на поверхности. При этом наличие углерода на поверхности в отсутствие смазки не объясняется.

В работах [45, 46] рассматриваются многокомпонентные экспериментальные сплавы систем Al-Sn-Si-Cu, Al-Sn-Si-Cu-Pb, Al-Sn-Si-Cu-Bi, Al-Sn-Si-Cu-Pb-Bi. Основное внимание уделено технологичности изготовления таких сплавов с металлургической точки зрения. В рамках исследования были также изучены поверхности трения алюминиевых сплавов на предмет формирования вторичных структур. Отмечается, что образующаяся пленка вторичных структур становится основной поверхностью трения. При этом приведены лишь некоторые аспекты их образования, такие как обоюдный массоперенос с сопряженных объектов и окисление зоны трения. Соотношение состава пленки вторичных структур, которая после приработки во многом определяет трибологические свойства сплава, с антифрикционными свойствами, а также со степенью легирования сплава проведено не было, что с практической точки зрения не дает никаких рекомендаций к выбору легирующих компонентов сплава. Кроме того, для определения некоторых параметров применялся метод склерометрии, который, в силу своей кинематической схемы, не воспроизводит реальные условия эксплуатации сплава, принося достоверность результатов в жертву скорости проведения эксперимента.

Выбор легирующих компонентов продиктован их основным предназначением. Повышение прочности матрицы достигается компонентами с высокой степенью их растворения в твердом алюминии. Увеличение износостойкости и создание маслоудерживающего рельефа достигается за счет образования твердых включений. Мягкие структурные составляющие сплавов позволяют осуществлять более активный перенос пленок мягкой фазы при ужесточении трения.

Кремний обеспечивает повышенную жидкотекучесть сплава и снижает вероятность образования горячих трещин, повышая технологичность изготовления отливок из алюминия. Также с увеличением содержания кремния снижается коэффициент термического расширения сплава. Твердый раствор кремния в алюминии (до 1,65%) повышает механические свойства сплава. Также кремний повышает задиростойкость и износостойкость материала, но с повышением концентрации растет износ стального контртела и ухудшается обрабатываемость [39].

Основная функция меди как легирующего компонента заключается в повышении прочности алюминия. Упрочнение достигается за счет образования твердого раствора и за счет дисперсионного твердения. С другой стороны, медь влияет на литейные свойства и пластичность сплавов. Медь растворяется в алюминии в количестве 5,65 % при 548 °С и 0,1% при 20 °С. Медь в основном входит в твердый раствор с алюминием (0,4 – 0,6% Cu), а остальная часть меди из-за неравновесной кристаллизации дает выделения твердой фазы CuAl_2 .

Цинк одновременно упрочняет твердую алюминиевую матрицу, в которой он растворяется до 2,5% при 77 °С, и легкоплавкую эвтектику. При этом циклические нагрузки вызывают миграцию границ зерен и ускоренный распад твердого раствора с последующим вытеснением обедненного материала и разрушением. Содержание цинка в алюминиевых сплавах обычно находится на уровне 0,5%, однако отмечено, что алюминиевые сплавы с цинком имеют повышенные антифрикционные свойства. Особенно это проявляется в алюминий-оловянных

сплавах, где цинк входит в состав и твердого раствора в алюминиевой матрице и в состав мягкой структурной составляющей. Благодаря высокой химической активности цинка, сплавы, легированные им, способны легко образовывать выгодные вторичные структуры на поверхностях трения.

Титан, как правило, применяется в составе дегазатора-модификатора и повышает технологичность изготовления сплава за счет очистки расплава от примесей и газов. Титан способствует измельчению зерна до 10-30 мкм, что положительно сказывается на пластичности и ударной вязкости. Оптимальным считается содержание титана в сплаве от 0,02 % до 0,3 %. При меньшем содержании титана не хватает для качественного модифицирования, а при больших концентрациях количество центров кристаллизации не увеличивается, а растет только их размер.

Железо является вредной примесью в алюминиевых сплавах за счет образования хрупкого твердого химического соединения $FeAl_3$, которое присутствует в виде кристаллов игольчатой и пластинчатой формы и сильно понижает пластичность сплава [47]. Наличие этой фазы, с другой стороны, обеспечивает сплавам сравнительно удовлетворительные антифрикционные свойства, поэтому железо применялось для изготовления монометаллических подшипников [46].

Магний вводится в подшипниковые сплавы для повышения прочности в количестве до 2 %, так как его равновесная растворимость при 100 °С составляет 1,9%. Выделение избыточной фазы в этом случае эквивалентно тому, что происходит в сплавах, упрочняемых старением, но с отрицательным эффектом для свойств сплава. Выделение частиц происходит медленно при комнатной температуре, но ускоряется с повышением температуры или при интенсивной холодной пластической деформации. Это явление делает сплав восприимчивым к некоторым типам межзеренной коррозии, например, коррозия под напряжением, и/или ухудшение механических свойств в ходе эксплуатации при повышенных температурах. При наличии олова и кремния могут образовываться фазы Mg_2Sn и

Mg_2Si . В зависимости от содержания исходных компонентов может присутствовать как одна из вышеперечисленных фаз, так и обе сразу.

Висмут, с одной стороны, образует легкоплавкие эвтектики с оловом и свинцом, увеличивая задиристость и прирабатываемость. С другой стороны, он оказывает негативный эффект на механические свойства сплава, снижая прочность и твердость. Введение висмута повышает горячеломкость при отливке и растрескивание сплавов при прокатке или в эксплуатации.

Никель обычно вводится в алюминиевые сплавы в количестве 1-3% и в зависимости от соотношения легирующих компонентов способен образовывать различные фазы. Он является элементом-упрочнителем, образуя эвтектику $Al + NiAl_3$ при растворимости 0,028 % ат. при 600 °С. При совместном присутствии Ni и Cu возможно образование двух типов соединений: Al_6Cu_3Ni и $Al_3(Ni, Cu)_2$, что даже после закалки приводит к обеднению алюминиевой матрицы по меди, снижая прочностные характеристики сплава. Никель повышает температуру плавления сплавов и увеличивает интервал кристаллизации, что может способствовать образованию горячих трещин при кристаллизации. Учитывая высокую стоимость и дефицитность никеля в сравнении с другими промышленными металлами, его применение для изготовления подшипниковых сплавов не распространено.

Основным элементом мягких структурных составляющих в алюминиевых сплавах считается олово. Растворимость олова в твердом алюминии составляет 0,1 % при 627 °С, снижаясь до 0,05 – 0,07 % при эвтектической температуре и до намного меньших значений при более низких температурах. От добавок олова практически не изменяется твердость, прочность и удлинение алюминия технической чистоты. Для конструкционных алюминиевых сплавов олово считается вредной примесью, резко снижающей комплекс механических свойств. Но, с другой стороны, олово необходимо для получения высокого уровня триботехнических свойств.

Главным из элементов, образующих вместе с оловом легкоплавкие эвтектики в алюминиевых антифрикционных сплавах является свинец. Свинец в алюминии практически не растворяется ни в твердом растворе, ни в жидком состоянии, вследствие чего присутствует в виде включений. Это способствует повышению противозадирных свойств и износостойкости сплавов, а также уменьшению износа стального контртела.

Все легирующие элементы принимают участие в образовании вторичных структур при трении. Один из механизмов образования вторичных структур – распределение мягкой фазы по площади при трении – был изучен в работах [48, 49]. Авторы называют этот процесс самосмазыванием и предлагают модель формирования на поверхности трения твердой смазки из мягких структурных составляющих многокомпонентных алюминиевых сплавов. Предложенная в [48] модель описывает корреляцию между исходным количеством мягких включений в сплаве и их содержанием на поверхности в результате трения, что может быть применено при разработке новых сплавов.

За рубежом также значительное количество работ посвящено исследованию формирования трибопленок и эволюции контакта трения [50-56]. Многие работы посвящены силуминам, вследствие их распространенности в промышленности. В исследовании [50] отмечается изменение химического состава поверхности на глубину до 1 мкм, связанное главным образом с оксидированием алюминия и образованием оксида кальция из смазки. К недостаткам исследования следует отнести игнорирование углерода на поверхности трения и кинематическую схему проведения эксперимента пальчик-диск, которая не воспроизводит реальные условия работы. В [54, 57] авторы добивались формирования выгодных трибопленок с помощью растворяемых в масле присадок. В частности, отмечается, что присадки масла на основе цинка при трении формируют пленку вторичных структур преимущественно на выделяющихся из алюминиевой матрицы твердых включениях кремния [54]. В результате было достигнуто снижение износа трущихся тел за счет разделения поверхностей трения.

Положительное влияние углерода во вторичных структурах на трибологические свойства отмечается в работах [58-61]. В [58] авторы используют шунгит в качестве смазочной присадки, отмечая улучшение антифрикционных характеристик пары трения. Похожего эффекта удалось добиться авторам в работе [59] путем ввода наночастиц графита и графена в смазку на основе животного жира. В [60] в качестве присадки использовали полиорганосилоксан, который, образуя в процессе трения на теле полимерную пленку, уменьшал его износ. В [61] отмечают протекание трибополимеризации, которая заключается в образовании полимерных пленок на поверхности, где адсорбируют активные компоненты смазки. Повышение температуры при трении, а также каталитический эффект чистого металла способствуют разрыву связей углерод-водород и углерод-углерод в смазке. Впоследствии, эти активные радикалы группируются в молекулы и осаждаются на поверхности объекта трибосистемы. Отмечается, что катализаторами этого могут служить такие металлы, как молибден и хром.

Другим направлением повышения трибологических свойств является совершенствование технологий изготовления сплавов, нацеленных на улучшение их микроструктуры. В частности, активно развивается подход равноканального углового прессования сплавов на основе алюминия [62-65]. Это позволяет добиться заметного уменьшения размеров зерна в сплаве. Автор в [62] утверждает, что таким образом удастся достичь увеличения несущей способности материала, а трибологические характеристики все равно определяются по правилу смеси. Ожидаемо, наилучшие антифрикционные свойства проявил сплав с максимальным содержанием олова из всех исследуемых сплавов – Al-40Sn. При этом испытания на трение проходили в паре со сталью в условиях сухого трения, что на практике встречается крайне редко.

Вследствие большого количества трибологических параметров, каждый из которых может выступать критерием выбора лучшего материала, часто за интегральный показатель принимается только линейный износ подшипника скольжения. Тривиальным путем уменьшения этого параметра является

повышение содержания твердофазных включений, таких как карбиды, нитриды и интерметаллидные соединения [66-70]. Общим недостатком такого подхода является игнорирование влияния этих включений на стальное контртело, износ которого неизбежно возрастет. Также они влияют на усталостную прочность материала, где они могут являться концентраторами напряжений.

Таким образом, разработка новых алюминиевых сплавов часто сводится к получению экспериментальных составов и сравнению экспериментальных данных с аналогами. Часть исследователей отмечает, что на поверхности образуются вторичные структуры на этапе приработки, однако ограничивают механизм их образования только размазыванием мягких включений. В некоторых работах отмечается, что процессы на поверхности трения более сложные и имеют больше механизмов образования, чем насыщение кислородом и массоперенос [71-74]. Так как образующиеся вторичные структуры в совокупности становятся поверхностью трения, определяя трибологические свойства сплава, их исследование необходимо для разработки новых материалов.

1.3 Процессы, происходящие при трении

Профессор Ю.К. Машков в своем учебном пособии указывает, что процессы и явления, происходящие в системах, где тела контактируют друг с другом в условиях взаимного перемещения и трения (трибосистемах), имеют ряд особенностей и являются объектом изучения нового направления физики – трибофизики [73]. Задачи этого направления выходят за пределы механики и материаловедения, поскольку оно охватывает весь комплекс явлений и процессов в трибосистеме при особых условиях внешнего энергетического воздействия (деформационное, тепловое, электрическое, химическое и др.), включая появление и развитие микро- и макродефектов вплоть до изнашивания тела. Таким образом, Ю.К. Машков выделяет трибофизику как одно из направлений трибологии. Также, в качестве смежного направления в трибологии выделяется триботехнология, в рамках которой кроме процессов формообразования деталей узлов трения

выделяется разработка методов получения требуемых триботехнических характеристик поверхностей трения.

И.В. Крагельский предпринял попытку описания реальных поверхностей трущихся тел и изменений, которые могут быть вызваны процессами трения и износа. Согласно его молекулярно-механической теории трения, коэффициент трения является результатом сложения двух составляющих – механической и молекулярной [75]. Первая представляет собой механическое сопротивление материала деформированию, которое неизбежно присутствует при трении, вследствие неоднородности формы, шероховатости и механических свойств объектов. Кроме того, изменение происходит вследствие физического и химического взаимодействия с окружающей средой, примером которого может являться «эффект Ребиндера». Таким образом, молекулярная составляющая трения обусловлена преодолением межмолекулярных связей, возникающих между сближенными участками трущихся поверхностей.

Большое внимание уделяется адгезионному взаимодействию двух твердых тел, под которыми понимаются все виды межмолекулярного взаимодействия, и природе пленок на этих телах, классифицированных на три группы: окисные, пленки смазок и адсорбированные пленки газов. И.В. Крагельский объясняет это возникновением сил межмолекулярного взаимодействия между атомами трущихся тел, которые находятся в неравновесном состоянии на поверхности. При установлении такого истинного контакта начинает протекать диффузия, увеличивающая прочность связи. В сочетании с наклепом контактной зоны из-за деформации, разъединение двух тел будет происходить путем разрушения материала глубже места соединения, реализуя отрыв локального участка и вызывая повреждение трущихся тел.

В этом контексте отмечается позитивное влияние пленок, покрывающих твердые тела и защищающих их от схватывания. Прочность образующейся в этом случае адгезионной связи зависит от свойств контактирующих пленок.

На основе этой теории И.В. Крагельский сформулировал концепцию третьего тела. Она основана на выводе, что для протекания трения необходимо наличие слоя с пониженным сопротивлением сдвигу. Под третьим телом в данном случае понимается совокупность межповерхностных связей, продуктов их разрушения и деформированных поверхностных слоев, контактирующих тел. Оно обеспечивает градиент сдвигового сопротивления и приводит к снижению коэффициента трения. В результате, в трении обычно участвуют материалы, измененные по сравнению с исходными.

В 1956 году И.В. Крагельский совместно с Д.Н. Гаркуновым открыли явление избирательного переноса при трении, называемого иногда эффектом безызносности: тонкая пленка меди самопроизвольно образовывалась на поверхностях узлов пары сталь-бронза при смазывании спиртоглицериновой смесью [76-78]. Толщина такой пленки не превышала 1-2 мкм, при этом значительно снижала износ трущихся тел и коэффициент трения. Исследование этого явления показало, что медная пленка в паре сталь-бронза образуется в результате анодного растворения бронзы в смазке с последующим обогащением поверхности медью. Образующаяся в результате этого процесса медная пленка, называемая сервовитной, имеет пористую структуру, а в ее верхнем слое нет скоплений дислокаций, приводящих к разрушению поверхности. Частицы пленки склонны к массопереносу, вследствие чего схватывание не вызывает сильных повреждений и не сказывается на коэффициенте трения.

Это направление было продолжено А.С. Кужаровым и А.А. Кужаровым. Их исследования были сфокусированы на научном обосновании теории избирательного переноса и оптимизации смазочных композиций, содержащих, в частности, нанометричные кластеры меди [79-81]. Этот эффект сегодня определяется как один из примеров самоорганизации неживой природы при фрикционном взаимодействии в трибологических системах [81]. Условиями безызносности являются самоорганизованное поддержание уровня дефектности заведомо ниже уровня образования микротрещин и наличие самоорганизующегося

механизма осаждения растворенного металла для восстановления защитной пленки на поверхности трения. Таким образом, безызносность является одним из режимов самоорганизации, для реализации которой необходимо соблюдать особые требования по совместимости, включая составы трущихся тел и смазочных материалов, а также нагрузочные режимы и скорость скольжения. С.А. Поляков в своей работе, рассматривая взаимосвязи самоорганизации и безызносности, делает вывод о том, что самоорганизация является необходимым, но не достаточным условием для безызносного процесса. [82].

Впервые на явление самоорганизации внимание было обращено в 60х годах XX века. Теория была развита бельгийским физиком-теоретиком нобелевским лауреатом в области химии И. Пригожиным, который развил идеи неравновесной термодинамики для описания процессов самоорганизации [83]. Было доказано существование неравновесных термодинамических систем, которые при определённых условиях, обмениваясь веществом и энергией с окружающим пространством, становятся «диссипативными структурами», противопоставляемые равновесным структурам. При небольшом отклонении системы от равновесного состояния в ней появляются термодинамические потоки энергии, вещества и пр. Если внешние условия не позволяют системе достичь состояния равновесия, и, при этом, неизменны во времени, то система переходит в стационарное состояние с минимально возможным производством энтропии в данных условиях. В таком стационарном состоянии действует теорема Пригожина, согласно которой потоки нефиксированных термодинамических сил в стационарном состоянии с минимальным производством энтропии стремятся к нулю [84]. В системах, далеких от этого состояния, вследствие нелинейности и наличия более одного устойчивого состояния термодинамическое поведение может быть совершенно иным, нередко – прямо противоположным тому, которое предсказывается теоремой о минимуме производства энтропии. В качестве наиболее распространенных примеров самоорганизации приводят обычно ячейки Рэлея, ячейки Бенара и реакцию Белоусова-Жаботинского.

Идеи И. Пригожина легли в основу работ Л.И. Бершадского, который в своих исследованиях указывал на формирование вторичных структур при трении вследствие самоорганизации. При этом подчеркивалось, что искусственно такие структуры на поверхности получить невозможно, и единственная технология – это само трение. В результате самоорганизации такие пленки априори обладают хорошей адгезией, усталостной прочностью и прирабатываемостью, т.к. они формировались в условиях трения. Поверхностное распределение фаз также адаптировано к наилучшей диссипации энергии трения. Вторичные структуры представляют собой тонкие пленки от 100 Å до 1000 Å, являющиеся нестехиометрическими и метастабильными фазами [85-87].

Н.А. Буше в своих работах указывает на необходимость подбора пар трения с учетом совместимости трущихся поверхностей [11]. Существующее на тот момент понятие о совместимости, заключающееся в устойчивой работе материалов в условиях трения, отличного от жидкостного [88-90], было расширено. Согласно Н.А. Буше, совместимость трущихся поверхностей определяется также и реакцией на ужесточение трения, возникающего в результате изменяющихся условий работы сопряженных поверхностей. Закономерности образования совместимых трибосистем связаны с возникновением необратимых процессов, вследствие чего изменяется энтропия и происходит диссипативная самоорганизация такой системы. Образующиеся вторичные структуры обеспечивают снижение износа, температуры и трения.

Этот подход получил развитие в работах [91-98]. В них рассматривается трибосистема с позиции неравновесной термодинамики и теории самоорганизации. Основная идея состоит в уменьшении интенсивности изнашивания при прочих равных условиях со снижением производства энтропии. Заметное уменьшение производства энтропии может произойти при прохождении самоорганизации и образовании диссипативных структур. Это связано с тем, что после самоорганизации могут устойчиво протекать несамопроизвольные процессы, т.е. физико-химические процессы, сопровождающиеся увеличением свободной

энергии. До самоорганизации такие процессы могли существовать только в виде неустойчивых флуктуаций, причем в системе после самоорганизации производство энтропии меньше, чем при тех же условиях, но без самоорганизации. В работе [95] уточняется, что производство энтропии в системе описывается выражением (1):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_{eh}S}{dt} + \frac{d_{em}S}{dt} - \left| \frac{d_{ew}S}{dt} \right| + \frac{d_{ih}S}{dt} + \frac{d_{ie}S}{dt} \geq 0, \quad (1.1)$$

где $\frac{dS}{dt}$ - общее производство энтропии, которая, являясь аддитивной величиной, состоит из слагаемых: $\frac{d_{eh}S}{dt}$ - производство энтропии при протекании теплообменных процессов, $\frac{d_{em}S}{dt}$ - обусловлено массопереносом в систему, $\left| \frac{d_{ew}S}{dt} \right|$ - износом материала, $\frac{d_{ih}S}{dt}$ - деформацией материала, $\frac{d_{ie}S}{dt}$ - протеканием химических процессов.

В стационарном состоянии при $\frac{dS}{dt} = 0$, выражение (1.1) приобретает вид (1.2):

$$\frac{d_{ew}S}{dt} = \frac{d_{eh}S}{dt} + \frac{d_{em}S}{dt} + \frac{d_{ih}S}{dt} + \frac{d_{ie}S}{dt} \quad (1.2)$$

Из выражения (2) следует, что уменьшение износа возможно при наименьшем значении всех слагаемых. Протекание трибохимических реакций способно проходить с отрицательным производством энтропии.

За рубежом первые работы по описанию процессов трения и износа с точки зрения неравновесной термодинамики проводил В. Клатески [99-101]. В них был сделан вывод, что процесс приработки стабилизируется в результате образования вторичных структур. Также отмечается, что энергия, постоянно сообщаемая телу при трении, рассеивается во избежание его разрушения. Этот процесс, в свою очередь, происходит за счет образования диссипативных структур, необходимым условием чего является превышение потока отрицательной энтропии над производством энтропии. Если ресурсы для диссипации подводимой энергии

исчезают, то тело либо разрушается, либо в нем происходят неравновесные фазовые переходы с образованием вторичных структур.

М. Nosonovsky в своих работах предлагает термодинамический критерий протекания самоорганизации, вызванной трением, когда самоорганизация на макроуровне является следствием повсеместного износа на микроуровне. [102-105]. В этой связи им классифицируются эффекты от самоорганизации трибосистемы, для которых приведены механизмы протекания, необходимые для этого условия и результирующий эффект. Так, формирование трибопленок связывается с протеканием химических реакций, что ведет к снижению износа и коэффициента трения.

Обобщенно все эти исследования сходятся в том, что подшипник скольжения после завершающей технологической операции его изготовления является лишь заготовкой, окончательная «доработка» которого происходит на этапе приработки путем образования вторичных структур вследствие самоорганизации. При этом большинство работ носят фундаментальный характер и в них отсутствуют рекомендации по подбору антифрикционных материалов, способствующих возникновению наиболее выгодных структур на поверхности трения.

1.4 Постановка задачи

Из приведенного обзора можно сделать вывод, что алюминиевые сплавы могут обладать хорошими антифрикционными свойствами даже в условиях трения, отличного от гидродинамического. Хорошая прирабатываемость, теплопроводность и сопротивление коррозии в маслах в сочетании с невысокой стоимостью делают алюминий одним из наиболее востребованных материалов для подшипников скольжения. Ограничение его применения связано, в основном, с механическими свойствами, уступающими антифрикционным бронзам и латуням, вследствие чего алюминий мало применяется для изготовления монометаллических подшипников скольжения.

Проблема может быть решена путем комплексного легирования алюминиевых сплавов для повышения прочности и вероятности протекания процессов самоорганизации при трении [94]. Это необходимо для увеличения степеней свободы протекания, в частности, трибохимических реакций, способных идти с отрицательным производством энтропии в открытой системе, что существенно снижает износ материала. Во-вторых, такой подход позволит добиться увеличения несущей способности сплавов, что сделает возможным заменить часть бронзовых монометаллических подшипников алюминиевыми. В результате, компромисс между антифрикционными и механическими свойствами станет более приемлемым.

Наиболее перспективной системой сплавов является Al-Sn-Cu-Si-Pb-Zn-Mg-Ti [106, 107]. В алюминиевой матрице по границам зерен располагаются мягкие включения олова и свинца, которые должны реализовывать механизм «твердой смазки» при трении. Сама матрица представляет собой твердый раствор меди, цинка, магния и кремния в алюминии, что упрочняет ее, а кремний, в свою очередь, определяет хорошие литейные свойства материала. Кроме того, в микроструктуре будут образовываться твердые включения на основе θ -фазы (CuAl_2) и кремния, которая при изнашивании сплава будет реализовывать правило Шарпи.

Протекание процессов самоорганизации накладывает ограничения на условия проведения испытаний. Так как самоорганизация является ответом трибосистемы на конкретные условия трения, то приработка должна проходить в условиях, наиболее приближенным к реальным.

В настоящее время основная часть литых монометаллических подшипников скольжения изготавливается из бронз различных марок. На железнодорожном транспорте расход бронзы и латуни на эти цели превышает 3 тысячи тонн в год. Более половины из этого объема приходится на бронзу БрО4Ц4С17, которая выбрана в качестве сравнительного сплава в работе для оценки свойств полученных алюминиевых сплавов.

Таким образом, основной целью настоящей диссертационной работы является выявление на основе исследования вторичных структур основных закономерностей их образования, способствующих снижению износа в процессе трения, для разработки новых антифрикционных материалов на основе алюминия.

В соответствии с этой целью необходимо решить следующие задачи:

1. Определить и обосновать номенклатуру легирующих компонентов для экспериментальных сплавов на основе алюминия и их концентрацию на основе выбранной теоретической концепции.
2. Изготовить опытные образцы подшипников скольжения и исследовать их исходную микроструктуру, механические и трибологические свойства в условиях, приближенных к эксплуатационным.
3. Изучить влияние легирующих компонентов на трибологические свойства алюминиевых сплавов.
4. Исследовать вторичные структуры, образованные на поверхности трения алюминиевых сплавов после испытаний, и установить закономерности их образования и влияние на трибологические свойства исследуемых сплавов.

2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Экспериментальные сплавы

Для исследования изначально было выплавлено 4 экспериментальных алюминиевых сплава системы Al-Sn-Pb-Si-Cu-Zn-Mg. В сплавах варьировалась концентрация олова от 11 % до 8,7 % для определения минимально возможного содержания этого металла без ухудшения свойств. Состав сплавов приведен в таблице 2.1. Внешний вид изготовленных образцов приведен в приложении 2. После трибологических испытаний был проведен анализ вторичных структур на поверхности трения, а полученные данные были использованы для корректировки составов экспериментальных антифрикционных алюминиевых сплавов во второй серии плавок.

Таблица 2.1. Состав экспериментальных алюминиевых сплавов первой серии плавок

№ п/п	Марка сплава	Содержание элементов, % масс.								Примеси, % масс.
		Sn	Pb	Cu	Zn	Mg	Si	Al	Ti	Fe
1	АО-11	11,0	2,6	3,9	2,6	0,0	0,1	ост.	0,04	0,2
2	АО-9,8	9,8	2,5	4,5	2,4	1,2	0,6	ост.	0,03	0,3
3	АО-9,6	9,6	3,2	4,9	4,4	0,3	0,1	ост.	0,02	0,3
4	АО-8,7	8,7	3,2	3,4	2,9	0,4	0,5	ост.	0,03	0,1

Свинец, ввиду ограниченного его растворения, склонности к ликвации в алюминии и преимущественного образования легкоплавкой эвтектики с оловом, вводился в количестве от 2,5-3,2 %. Также ограниченное количество меди входит в твердый раствор с алюминием (0,4-0,6 % Cu), а остальная часть меди из-за неравновесной кристаллизации дает выделения фазы CuAl_2 . Для оценки влияния меди на механические и антифрикционные свойства данный элемент присутствовал в сплавах от 3,4 % до 4,9 %. Цинк, присутствуя как в алюминиевой матрице (0,20-0,25 % Zn), так и в легкоплавкой эвтектике (< 1,0 % Zn), вводился в количестве от 2,4 % до 4,4 %, для оценки его влияния на механические и антифрикционные свойства. Содержание магния в сплавах не превышало 1,2 % для

обеспечения его полного растворения в алюминии. Кремний улучшает литейные свойства сплавов, также небольшое количество кремния повышает задиростойкость и износостойкость материала, но с повышением концентрации растет износ стального контртела и ухудшается прирабатываемость. В связи с этим, влияние кремния на работоспособность сплавов оценивалось в пределах его содержания 0,1 – 0,6 % Si. Наличие титана (0,02-0,04) в сплаве обусловлено количеством введенного дегазатора-модификатора при выплавке для предупреждения газонасыщения и уменьшения размера зерен алюминия. Вследствие применения чугунных кокилей и наличия примесей в шихте содержание железа в алюминиевых сплавах достигает 0,3 %, но не превышает этого значения, что допускается при выплавке антифрикционных сплавов [108].

2.2 Контроль химического состава

Содержание основных компонентов и примесей в объеме сплавов определялось с помощью оптического эмиссионного спектрометра «Spectrolab – S» (Австрия). Объектами исследований являлись образцы, вырезанные из середины литых пластин. Толщина образцов составляла 15 мм, длина 100 мм и ширина 50 мм. Не ранее чем за 1 час до химического анализа на установке «Spectrolab-S» одна из плоскостей шлифа протачивалась на глубину 2-3 мм для снятия литейной корки и получения ювенильной поверхности.

На обработанной поверхности проводилось 4 теста диаметром 10 мм, на равных расстояниях между краями образца и между местами исследования. Полученные в каждой точке результаты содержания элементов автоматически усреднялись программным обеспечением. Полученное среднее значение принималось за значение содержания каждого анализируемого элемента.

2.3 Определение механических свойств

Образцы для механических испытаний вырезали из плоских слитков, отлитых при каждой плавке. Слиток из сплава разрезался на пластинки снизу до

верха отливки таким образом, чтобы получалось три образца – по одному из нижней, средней и верхней частей отливки. Перед этим прибыльная часть, в которой концентрируются литейные дефекты, удалялась. Пластины для определения твердости вырезались из средней части слитка, после чего на них удалялся литейный поверхностный слой.

Твердость сплавов определялась на твердомере ZHU 250 topline (Zwick/Roell, Германия) по Бринеллю по ГОСТ 9012-59 на оптической системе измерения твердости по ГОСТ 23677-79 (рисунок 2.1 а) В качестве образцов применялись плоские пластины толщиной не менее 10 мм и размером не менее 50×50 мм, обработанные на фрезерном станке. В качестве индентора применялся стальной шарик диаметром 2,5 мм. Испытания проводились при усилении 306 Н с продолжительностью выдержки 30 с. Всего проводилось 3 измерения для каждого образца; за результат принималось среднее арифметическое значение всех измерений.

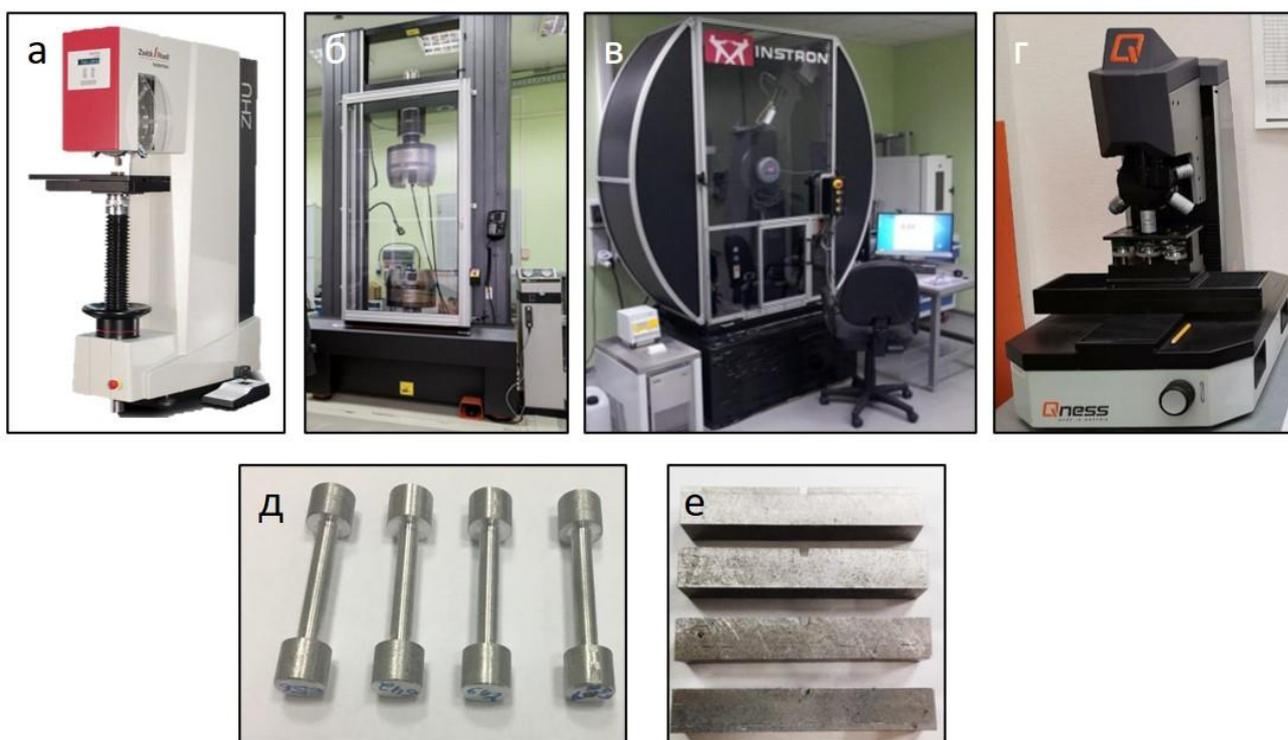


Рисунок 2.1. Оборудование и образцы для механических испытаний: твердомер ZHU 250 topline (а), электромеханическая машина Instron 5989 (б), маятниковый копер Instron MPX (в), микротвердомер Qness Q10 (г), изготовленные образцы на растяжение (д) и образцы на ударную вязкость (е).

Испытания на растяжение с определением предела прочности и относительного удлинения проводились по ГОСТ 1497-84 на электромеханической испытательной машине Instron 5989 (Instron, США, рисунок 2.1 б) на цилиндрических образцах диаметром $d_0=6$ мм и расчетной длиной $l_0=30$ мм, которые были изготовлены на токарном станке (рисунок 2.1 д). При определении предела прочности скорость деформирования составляла 10 мм/мин. Испытания проводились на трех образцах. За результат принималось среднее арифметическое значение всех измерений.

Испытания на ударную вязкость образцов проводились в соответствии с ГОСТ 9454-78 на образцах квадратного сечения $10 \times 10 \times 55$ мм с U-образным надрезом глубиной 2 мм, изготовленных на фрезерном станке (рисунок 2.1 е). Испытания проводили на маятниковом копре Instron MPX (Instron, США) с номинальной потенциальной энергией маятника 5 кДж (рисунок 2.1 в). Испытания проводились на трех образцах. За результат принималось среднее арифметическое значение всех измерений.

Результаты механических испытаний сплавов первой серии плавков в сравнении с бронзой БрО4Ц4С17 представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Механические свойства экспериментальных сплавов

№ п/п	Марка сплава	Механические свойства			
		Временное сопротивление при растяжении, σ_B , МПа	Твердость, НВ	Отн. удлинение, %	Ударная вязкость КСУ, кДж/м ²
1	АО-11	173	59	2,9	121
2	АО-9,8	163	74	0,3	21
3	АО-9,6	185	63	3,8	50
4	АО-8,7	168	60	5,5	83
5	БрО4Ц4С17	148	65	8,8	40

Микротвердость области сплава, подвергнутой влиянию трения, измерялась с помощью микротвердомера Qness Q10 по методу Виккерса с нагрузкой 10 граммов в течение 10 секунд (рисунок 2.1 г).

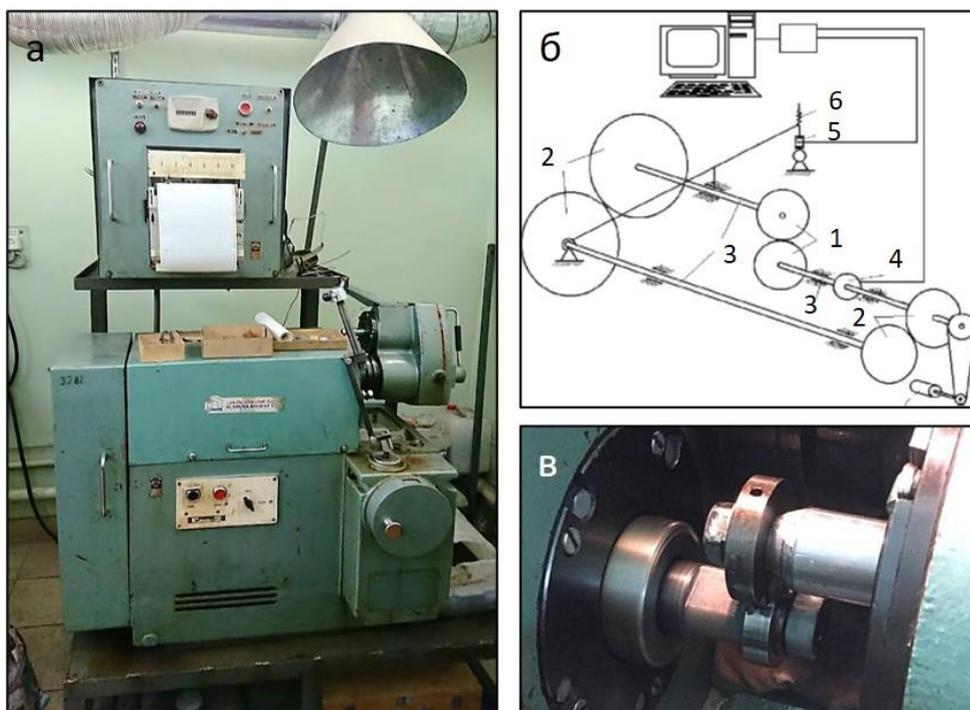
2.4 Трибологические испытания

Трибологические испытания экспериментальных сплавов проводились по кинематической схеме вал-плоскость на серийной машине СМЦ-2, имеющей нагружающее устройство, предварительно тарированное динамометром типа ДС-3 до максимальной нагрузки 2832 Н и устройство для измерения и записи момента трения возникающего между роликом и колодкой, типа КСП-2 (рисунок 2.2).

Образцы в виде звездочек для антифрикционных испытаний изготавливались механически из цилиндрических отливок экспериментальных сплавов (рисунок 2.3). Звездочки для проведения испытаний на прирабатываемость имели больший радиус скругления рабочей поверхности (радиус 22,5 мм), чем образцы на износостойкость и задиростойкость (радиус 20 мм). Шероховатость поверхности трения алюминиевых и стальных образцов перед трибологическими испытаниями составляла $Ra=0,6-0,8$ мкм и контролировалась профилографом-профилометром Hommelwerke T8000 (Hommelwerke GmbH, Швеннинген, Германия) с точностью до 40 нм. В качестве контртела использовались стальные ролики радиусом 20 мм из стали 38ХНЗМА, состав которой приведен в таблице 2.3. В качестве смазки использовалось масло М14В2.

Таблица 2.3. Химический состав стали 38ХНЗМА по ГОСТ 4543-71

38ХНЗМА	Содержание элементов, % масс.								
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	Cu
	0,33- 0,4	0,17- 0,37	0,25- 0,5	2,75- 3,25	<0.025	<0.025	0,8- 1,2	0,2- 0,3	<0.3



1 – узел трения, 2 – редуктор, 3 – вал, 4 – датчик момента трения, 5 – датчик нагрузки, 6 – нагружное устройство

Рисунок 2.2 Общий вид машины трения СМЦ-2 (а), кинематическая схема машины трения СМЦ-2 (б), узел трения СМЦ-2 (в).

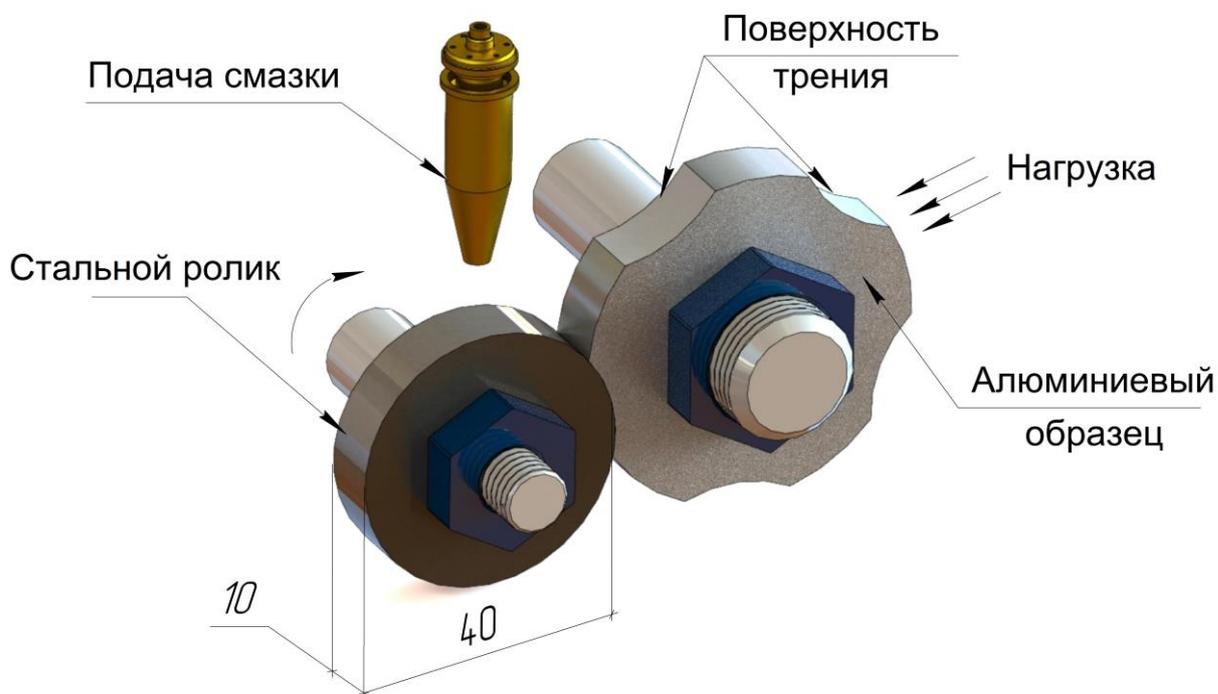


Рисунок 2.3. Кинематическая схема проведения трибологических испытаний

В ходе трибологических испытаний контролировались 6 характеристик:

- износ сплава, г.;
- износ стального контртела, г.;
- прирабатываемость (площадь контакта), мм²;
- задиростойкость (нагрузка задира), Н;
- коэффициент трения;
- температура поверхности стального ролика на выходе из зоны трения, °С.

После испытаний образцы снимались, промывались теплой водой для удаления основных остатков смазки и продуктов износа, обезжиривались тетрахлорметаном. Финальная очистка проходила в ультразвуковой ванне в среде химически чистого ацетона.

Аналогичным испытаниям подвергались образцы из бронзы БрО4Ц4С17, изготовленной по ГОСТ 4543-71, состав которой приведен в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Химический состав бронзы БрО4Ц4С17

БрО4Ц4С17	Содержание элементов, % масс.								
	Fe	Si	P	Al	Cu	Pb	Zn	Sb	Sn
	>0,4	>0,05	>0,1	>0,05	67,2-80,5	14-20	2-6	<0,5	3,5-5,5

2.4.1 Методика испытаний на прирабатываемость

Методика проведения испытаний на прирабатываемость заключалась в периодическом измерении фактической площади трения на поверхности образца в процессе при постепенном увеличении нагрузки. В процессе контролировались следующие основные показатели:

- фактическая площадь трения – $S_{пр}$, мм²;

- нагрузка приработки – $P_{пр}$, Н;
- удельная нагрузка – $P_{пр}/S_{пр}$, Н/мм² (МПа).

Колодка и ролик устанавливались на машину трения по схеме, показанной на рисунке 2.3. На рабочую поверхность стальных роликов подавался смазочный материал (масло марки М14В₂) капельным способом со скоростью 2 капли в минуту (0,02 литра в час), что обеспечивает граничные условия трения. Частота вращения роликов составляла 500 об/мин, что соответствует линейной скорости 1,05 м/с. При вращении ролика нагрузка на колодку ступенчато увеличивалась через каждые 10 минут на 137-187 Н. Начальная нагрузка составляла 304 Н. После испытаний на каждой нагрузке (через каждые 10 минут) машина останавливалась, каретка с колодкой поднималась, и производился замер ширины пятна контакта с помощью штангенциркуля (рисунок 2.4). Измерения проводились в двух местах по краям колодки. Испытания завершались при нагрузке 1058 Н.

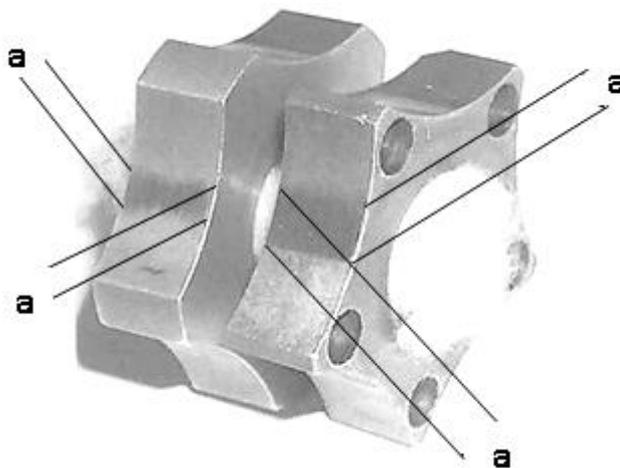


Рисунок 2.4 Схема измерения контурных площадей трения на образцах

Величина контурной площади трения $S_{тр}$ для каждого значения нагрузки рассчитывалась по формуле (2.1):

$$S_{тр} = 0,5(a_1 + a_2) \cdot L_k, \quad (2.1)$$

где L_k – ширина колодки, мм; a_1 и a_2 – ширина пятна контакта, мм.

Испытания для каждого материала повторялись не менее трех раз. За критерий лучшей способности к прирабатываемости было принято наибольшее среднее значение площади пятна контакта.

2.4.2 Методика испытаний на задиростойкость

Колодка и ролик устанавливались на машину трения по схеме, показанной на рисунке 2.3. На рабочую поверхность стальных роликов подавался смазочный материал (масло марки M14B₂) капельным способом со скоростью 2 капли в минуту (0,02 литра в час), что обеспечивает граничные условия трения. Частота вращения роликов составляла 500 об/мин. Перед началом испытания каждой пары трения каретку с колодкой опускали на ролик и нагружали образцы усилием 304 Н, для проверки увеличения момента трения по сравнению с «нулевым» значением. При данном усилии испытание проводилось в течение 10 минут после стабилизации момента трения. При вращении ролика нагрузку к колодке ступенчато через каждые 10 минут увеличивали на 97-147 Н. Испытание продолжались с длительностью на каждой ступени 10 минут, до нагрузки, при которой произойдет скачкообразное увеличение момента трения $M_{тр}$ или появление интенсивного дымления масла. Нагрузка, при которой наблюдается скачкообразное увеличение момента трения $M_{тр}$ (коэффициента трения $f_{тр}$) или дымление масла, свидетельствует о наступлении задира и считается критической ($P_{кр}$) и характеризует задиростойкость пары трения. Испытания для каждого материала повторялись три раза. За критическую нагрузку задира принималось среднее арифметическое значение трех нагрузок задира.

2.4.3 Методика испытаний на интенсивность изнашивания

Каждый образец проходил этап приработки в течение 30 минут при нагрузке 304 Н до достижения контурной площади не менее 90-95 % от номинальной. После приработки колодка и ролик снимались с испытательной машины, промывались, обезжиривались, сушились и взвешивались. Взвешивание выполнялось на электронных лабораторных весах GR-300 (A&D, Токио, Япония) с точностью при

взвешивании до 0,0001 г. После этого ролик с колодкой вновь устанавливались на машину трения СМЦ-2. Испытания проводились в течение 40 часов при постоянной скорости вращения 500 об/мин. Для всех образцов устанавливалась постоянная нагрузка, равная предыдущей ступени наименьшей для всех испытуемых материалов нагрузки задира – 617 Н. После 40-часовых испытаний колодка и ролик снимались с испытательной машины, промывались, обезжиривались, сушились и взвешивались. Массовый износ колодок из экспериментальных алюминиевых сплавов определялся по формуле (2.2):

$$I_k = M_{k.пр.} - M_k, \quad (2.2)$$

где: $M_{k.пр.}$ – масса колодки после приработки (г), M_k – масса колодки после испытаний (г).

Износ стальных роликов определялся по формуле (3):

$$I_p = M_{p.пр.} - M_p, \quad (2.3)$$

где: $M_{p.пр.}$ – масса ролика после приработки (г), M_p – масса ролика после испытаний (г).

Испытания проводились по 3 раза для всех материалов. За интенсивность изнашивания принималось среднее арифметическое значение всех рассчитанных показателей. По полученным данным рассчитывалось среднее квадратичное отклонение.

2.5 Исследование микроструктуры, химического и фазового состава объектов трения

2.5.1 ИК-Фурье спектроскопия

Для определения состава смазки и присадок, масло M14B2 было исследовано методом инфракрасной спектроскопии на оборудовании Vertex 70 (Bruker, Карлсруэ, Германия). Инфракрасный спектр смазки показан на рисунке 2.5. Видно, что сигнал имеет пики в области 800-1200 см⁻¹, что указывает на наличие

различных связей С-О: спирты, фенолы и эфиры. Основу смазки составляют углеводороды CH_2 . Элементы, входящие в состав смазки и присадок, приведены в таблице 2.5.

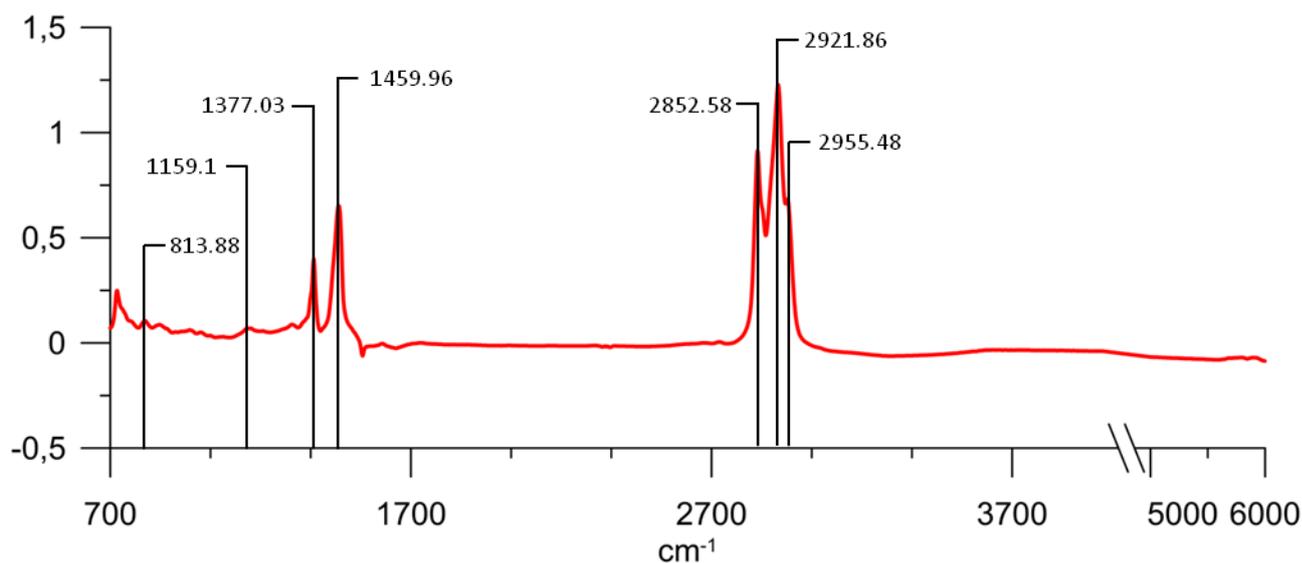


Рисунок 2.5. ИК-спектр масла M14B2 в исходном состоянии

Таблица 2.5. Элементный состав масла M14B2

CH_2	S	Ca	Al	Mg	Zn	Si	P	Mo	Fe	Cl
98,3 %	1,16 %	0,23 %	910 ppm	648 ppm	590 ppm	514 ppm	499 ppm	126 ppm	65 ppm	50 ppm

2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование исходной микроструктуры, поверхности трения и подповерхностного слоя образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega 3 (Tescan, Брно, Чешская Республика), оснащенном модулем для энергодисперсионного анализа (ЭДС) X-Act (Oxford Instruments, Абингтон, Великобритания) и программным обеспечением Aztec. Модуль позволяет определять элементный состав исследуемого участка с точностью до сотых долей процента. Все образцы исследовались на трех увеличениях: $\times 100$, $\times 500$, $\times 5000$, что соответствует видимым зонам $2,76 \times 2,76 \text{ мм}^2$, $0,553 \times 0,553 \text{ мм}^2$ и $55,4 \times 55,4 \text{ мкм}^2$ соответственно. На каждом участке получали изображения с помощью детектора вторичных электронов, который формирует топографический

контраст исследуемой поверхности, и с помощью детектора обратно-рассеянных электронов для формирования композиционного контраста. Энергодисперсионный анализ применялся для оценки элементного состава по всей площади видимой зоны и проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ для активации всех основных характеристических линий элементов. Также были получены карты распределения элементов с большим разрешением для оценки изменения исходной структуры на локальных участках. Более точный элементный состав конкретных локальных зон и включений определялся путем исследования единичных спектров на участках объемом $\sim 1 \text{ мкм}^3$. При исследовании подповерхностного слоя применялась также техника изменения относительного содержания элементов вдоль линии исследования для оценки изменения концентрации компонента в направлении к поверхности трения.

2.5.3 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Полученные образцы алюминиевых сплавов исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Thermo Scientific K-alfa (Thermo Fischer Scientific, Ист Гринстед, Великобритания) для подтверждения состава и установления образованных связей. Перед исследованием все образцы были предварительно очищены в ультразвуковой ванне химически чистым ацетоном, а перед накоплением спектров подвержены ионному травлению на глубину около 100 нм для устранения углеродного загрязнения. Таким образом были получены обзорные спектры, характеризующие наличие элементов на исследуемой поверхности и их количество, а также спектры высокого разрешения для всех найденных элементов. Спектры высокого разрешения подвергались деконволюции на гауссианы стандартными алгоритмами для определения конкретного состояния вещества. Полученные результаты исследования поверхностей трения образцов сравнивались с исходным состоянием материала. Также было исследовано содержание элементов по глубине путем постепенного травления на глубину 1000 нм с шагом 100 нм.

2.5.4 Рентгенодифракционный анализ

Исследование фазового состава проводилось на дифрактометре Bruker D8 Advance (Биллерика, Массачусетс, США) с применением монохроматического излучения Cu K_α по схеме Брэгга-Брентано. Таким образом были исследованы алюминиевые сплавы до и после трения. Глубина проникновения рентгеновского излучения определяется как типом и мощностью источника, так и атомным номером исследуемого материала. Для алюминия при мощности рентгеновского излучения Cu K_α 8 кэВ эффективная глубина анализа составляет около 150 мкм [109]. Учитывая присутствие в сплаве других элементов с большим атомным номером (олово, свинец, медь, цинк), а также наличие оксидной пленки, глубина проникновения рентгеновского излучения меньше и может составлять порядка 100 мкм.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПЕРВОЙ СЕРИИ ПЛАВОК

3.1 Трибологические свойства антифрикционных алюминиевых сплавов первой серии плавов

Для антифрикционных алюминиевых сплавов важен показатель прирабатываемости - способности материала пары трения уменьшать силу трения, температуру и интенсивность изнашивания в процессе приработки [110]. В промышленности, в частности на железнодорожном транспорте, после капитального ремонта дизелей отмечается в три раза больше случаев задира, когда не была проведена полноценная обкатка на специальных стендах.

Задачей проведенных испытаний являлось сравнение прирабатываемости лучшей из литейных бронз марки БрО4Ц4С17 с прирабатываемостью четырех опытных алюминиевых антифрикционных сплавов с различными химическими составами и комплексами механических свойств. В ходе испытаний все алюминиевые сплавы первой серии плавов показали лучшую среднюю прирабатываемость при нагрузке 1058 Н в сравнении с референсной бронзой БрО4Ц4С17 (таблица 3.1). Наилучшей прирабатываемостью обладал сплав АО-9,8, который, если принять значение прирабатываемости бронзы за 100 %, показал значение 147 %, или в 1,5 раза лучше. Наименьшая прирабатываемость была зафиксирована у сплава АО-9,6, составившая 108 % от значения БрО4Ц4С17.

Таблица 3.1 Прирабатываемость сплавов АО-11, АО-9,8, АО-9,6 и АО-8,7 в сравнении с бронзой БрО4Ц4С17

№ п/п	Сплав	Прирабатываемость, мм ²
1	АО-11	49,8 ± 4,8
2	АО-9,8	57,8 ± 6,5
3	АО-9,6	42,8 ± 5,8
4	АО-8,7	50,0 ± 5,1
5	БрО4Ц4С17	39,2 ± 4,0

Наиболее существенные повреждения антифрикционные материалы получают в ситуациях, приводящих к задиру. Вследствие этого сплавы, способные воспринимать более высокую нагрузку при трении без возникновения задира и схватывания, являются более предпочтительными для изготовления подшипников. В сравнении с бронзой БрО4Ц4С17 все сплавы характеризовались более высокими средними критическими нагрузками задира (таблица 3.2).

Таблица 3.2 Нагрузки задира сплавов АО-11, АО-9,8, АО-9,6 и АО-8,7

№ п/п	Сплав	Нагрузка задира, Н
1	АО-11	1650 ± 320
2	АО-9,8	2832 ± 250
3	АО-9,6	2107 ± 200
4	АО-8,7	2407 ± 200
5	БрО4Ц4С17	1081 ± 200

Лучшая задиростойкость была отмечена у сплава АО-9,8, который превзошел БрО4Ц4С17 по этому параметру в 2,6 раза. Наименее задиростойким сплавом оказался сплав АО-11, который тем не менее превзошел референсную бронзу в 1,6 раза. В среднем полученные экспериментальные алюминиевые сплавы показали до двух раз лучшую задиростойкость.

Одними из главных параметров, предъявляемых антифрикционным материалам, являются низкая интенсивность изнашивания, а также низкий износ контртела. Все алюминиевые сплавы показали достаточно невысокий массовый износ от 0,7 до 2,4 мг, в то время как у бронзы при тех же условиях испытаний этот параметр составил 2,7 мг (таблица 3.3). Однако, в силу разницы в плотности между алюминиевыми сплавами и бронзой, репрезентативным параметром для оценки износа является линейный износ, рассчитываемый по формуле (3.1) [111]:

$$\Delta J_l = \frac{G_H - G_K}{\rho A_a}, \quad (3.1)$$

где G_H – масса образца до испытания, G_K – масса образца после испытания, ρ – плотность материала, A_a – площадь поверхности трения.

Таблица 3.3 Износ-сплавов АО-11, АО-9,8, АО-9,6 и АО-8,7

№ п/п	Сплав	Износ материала, мг	Линейный износ материала, мм	Износ контртела, мг	Коэфф. трения
1	АО-11	$1,2 \pm 0,1$	$0,0025 \pm 0,0003$	$0,6 \pm 0,15$	$0,020 \pm 0,004$
2	АО-9,8	$0,7 \pm 0,05$	$0,0015 \pm 0,0002$	$0,7 \pm 0,15$	$0,015 \pm 0,003$
3	АО-9,6	$2,0 \pm 0,2$	$0,0042 \pm 0,0003$	$2,1 \pm 0,4$	$0,019 \pm 0,005$
4	АО-8,7	$2,4 \pm 0,2$	$0,0051 \pm 0,0003$	$0,8 \pm 0,15$	$0,022 \pm 0,005$
5	БрО4Ц4С17	$2,7 \pm 0,2$	$0,0017 \pm 0,0003$	$4,0 \pm 0,15$	$0,016 \pm 0,004$

В результате перерасчета видно, что лучшей износостойкостью из четырех алюминиевых сплавов первой серии плавков обладает сплав АО-9,8 (таблица 3.3). Однако его средний линейный износ 0,0015 мм лишь ненамного лучше бронзы БрО4Ц4С17 с показателем 0,0017 мм. Характерно, что для данного алюминиевого сплава характерен и наименьший коэффициент трения. Сплав АО-8,7 продемонстрировал худшую износостойкость за время испытаний на уровне 0,0051 мм, что в три раза выше, чем у сплава БрО4Ц4С17. В целом, трем из четырех сплавов не удалось превзойти референсный сплав по данному показателю. Коэффициенты трения этих сплавов также оказались выше, чем у бронзы (таблица 3.3).

При этом удалось достичь значительно меньшего износа контртела из стали 38ХНЗМА. При трении со сплавами АО-11, АО-9,8 и АО-8,7 износ стали составил 0,6 мг, 0,7 мг и 0,8 мг, что более чем в 5 раз ниже, чем у бронзы БрО4Ц4С17. Худший результат был зафиксирован у сплава АО-9,6 на уровне 2,1 мг, что, тем не менее, в два раза ниже, чем у материала сравнения.

3.2 Исследование поверхности трения экспериментальных алюминиевых сплавов первой серии плавок

Поверхность трения всех четырех алюминиевых сплавов после трения значительно отличается от исходной микроструктуры (рисунок 3.1). Для оценки вовлеченности компонентов алюминиевых сплавов в формирование вторичных структур поверхности трения были проанализированы также методом ЭДС. Средний состав элементов по участкам поверхностей трения, изображенным на рисунке 3.1, приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4. ЭДС-анализ поверхностей трения сплавов АО-11, АО-9,8, АО-9,6 и АО-8,7

№ п/п	Сплав	Элементный состав, % масс.														
		Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	S	Ca	K	Na	Cl
1	АО-11 до трения	77,1	5,8	3,7	4,5	0,2	0,5	0,0	4,3	3,9	-	-	-	-	-	-
	АО-11 после трения	60,2	2,7	0,9	4,7	0,3	2,0	0,1	17,0	11,4	0,3	0,1	0,1	0	0,1	0,1
2	АО-9,8 до трения	79,0	4,7	3,4	4,2	0,9	0,3	0,2	4,1	3,2	-	-	-	-	-	-
	АО-9,8 после трения	68,0	3,2	0,5	4,5	1,3	1,8	0,6	11,3	8,1	0,3	0	0	0	0	0
3	АО-9,6 до трения	78,6	4,8	3,5	4,2	0,3	0,8	0,1	4,3	3,4	-	-	-	-	-	-
	АО-9,6 после трения	56,9	2,2	0,7	3,6	0,2	3,4	0,2	18,1	13,6	0,4	0	0,1	0,1	0,3	0,2
4	АО-8,7 до трения	83,4	4,0	3,3	4,0	1,0	0,5	0,1	4,7	3,5	-	-	-	-	-	-
	АО-8,7 после трения	49,2	2,7	0,9	4,5	0,25	4,2	0,1	19,0	17,6	1,4	0	0,2	0,1	0,3	0,1

Из таблицы 3.4 видно, что до трения на поверхности всех четырех алюминиевых сплавов присутствует небольшое количество углерода из-за остаточных загрязнений, а также кислорода из-за контакта с атмосферой. Значительно изменилось содержание легирующих компонентов на поверхности трения сплавов. Так, после испытаний снизилось количество олова до уровня 1,9-3,2 %, что более чем в два раза меньше исходного состояния. Вместе с оловом

снизилась и концентрация свинца до 0,5-0,9 % при исходном содержании 3,3-3,7 %, то есть в 4-5 раз.

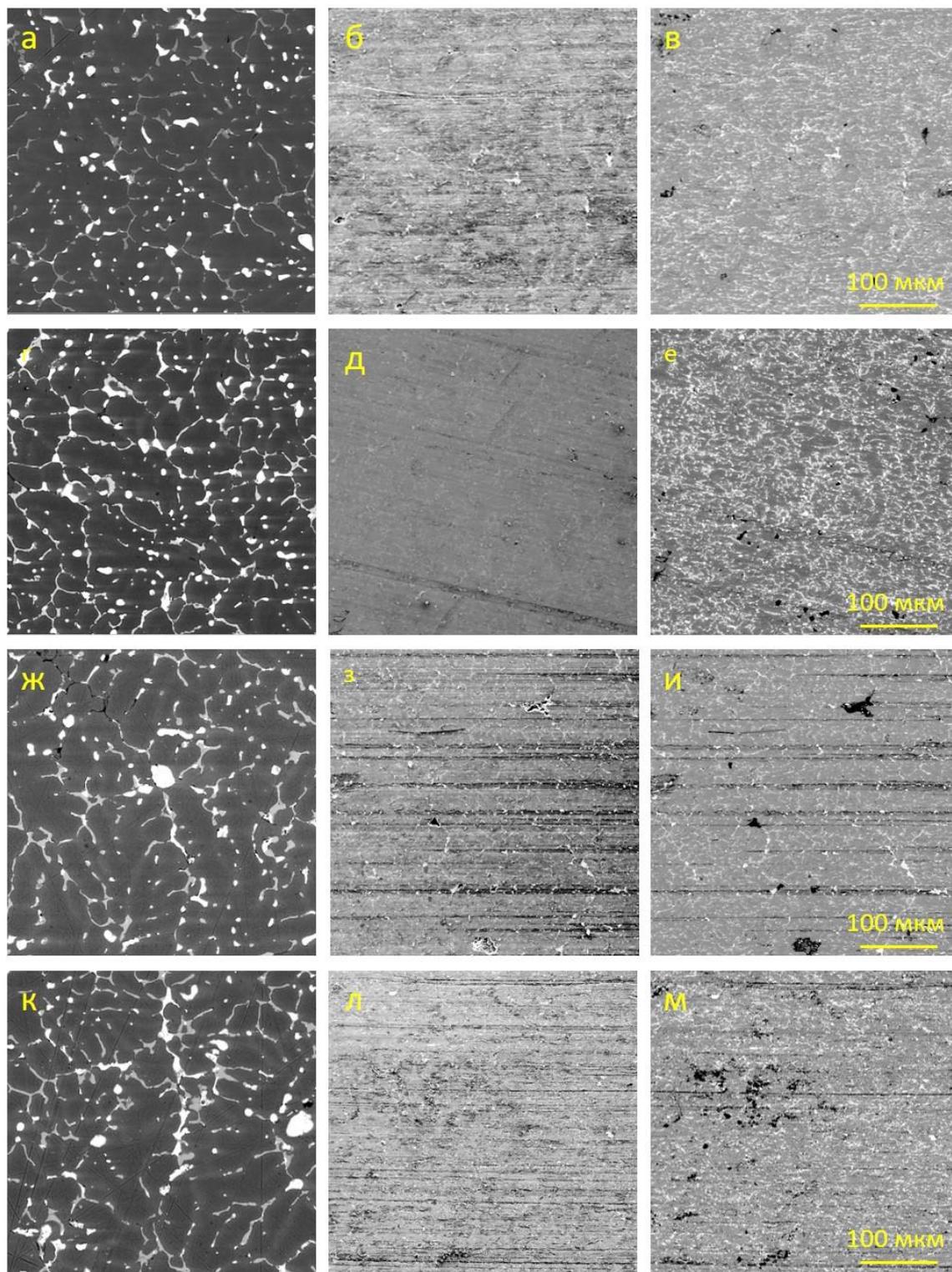


Рисунок 3.1. Исходная микроструктура сплавов АО-11 (а), АО-9,8 (г), АО-9,6 (ж) и АО-8,7 (к) и поверхность трения во вторичных и отраженных электронах сплавов АО-11 (б, в), АО-9,8 (д, е), АО-9,6 (з, и) и АО-8,7 (л, м)

Сплав АО-9,8 показал лучшие трибологические свойства по итогам испытаний и имеет поверхность с наибольшим содержанием олова, что подтверждается результатами анализа (таблица 3.4) и визуально (рисунок 3.1 е). Необходимо отметить, что сплавы АО-9,6 и АО-8,7, уступая сплаву АО-9,8 по антифрикционным свойствам, имеют меньше олова во вторичных структурах (таблица 3.4), а сама поверхность имеет характерные кратеры, по размерам совпадающие с исходными включениями МСС. Таким образом, можно предположить, что такой уровень легирования сплавов мягкими структурными составляющими, в частности оловом, является избыточным. Повышенный износ, в свою очередь, может быть обусловлен удалением «лишнего» количества олова с поверхности.

Все сплавы характеризуются повышением содержания цинка и магния на поверхности трения в сравнении с их содержанием в исходной микроструктуре. Содержание цинка на поверхности возрастает в 4-5 раз после испытаний, а магния – в 2-3 раза. Из этого можно сделать вывод об активной вовлеченности этих элементов в процессы образования вторичных структур при трении.

Для меди однозначную тенденцию установить сложно, так как ее содержание осталось практически на том же уровне, что и до испытаний. Концентрация кремния в трех из четырех случаев на поверхности увеличилась, что также может указывать на его позитивное влияние на трение. Ожидаемо было обнаружено значительное количество углерода и кислорода на поверхности трения. Кроме того, обнаружены элементы присадок масла M14B2.

3.3. Формулирование составов экспериментальных алюминиевых сплавов второй серии плавок

На основе полученных результатов о трибологических свойствах сплавов АО-11, АО-9,8, АО-9,6 и АО-8,7 и элементного состава их вторичных структур на поверхности трения было выплавлено еще 4 сплава той же системы, по аналогии с предыдущими получившие условные наименования АО-7,6, АО-6,4, АО-5,8 и АО-5,4. Данные сплавы были объединены в группу «низкооловянистые», в то время

как сплавы первой серии составили группу «среднеоловянистые» по отношению к уровню легирования оловом стандартного сплава АО20-1. Основным отличием стало содержание олова, которое варьировалось от 7,6 до 5,4 % масс (таблица 3.5). Содержание свинца осталось в прежних пределах. Все сплавы за исключением АО-7,6 были в большей степени легированы магнием и в меньшей – цинком. Содержание меди и кремния было оставлено в тех же пределах, что у сплавов первой серии плавов. Исключением стал сплав АО-5,8, который был легирован кремнием на уровне 1,5 %. Дополнительное легирование титаном не предпринималось, как и в первой серии он вводился в составе дегазатора-модификатора. Все сплавы показали удовлетворительные результаты при испытании их механических свойств, что является необходимым условием для перехода к трибологическим испытаниям (таблица 3.6). Внешний вид изготовленных образцов экспериментальных алюминиевых сплавов второй серии плавов приведен в приложении 2.

Таблица 3.5. Состав экспериментальных алюминиевых сплавов второй серии плавов

№ п/п	Марка сплава	Содержание элементов, % масс.								Примеси, % масс.
		Sn	Pb	Cu	Zn	Mg	Si	Al	Ti	Fe
1	АО-7,6	7,6	3,3	4,0	0,5	0,07	1,0	ост.	0,05	0,1
2	АО-6,4	6,4	3,0	4,1	1,9	1,4	0,9	ост.	0,03	0,2
3	АО-5,8	5,8	2,7	4,1	2,3	1,5	1,5	ост.	0,04	0,1
4	АО-5,4	5,4	2,6	3,5	2,3	1,7	0,8	ост.	0,04	0,1

Таблица 3.6. Механические свойства алюминиевых сплавов второй серии плавов

№ п/п	Марка сплава	Механические свойства			
		Временное сопротивление при растяжении, σ_b , МПа	Твердость, НВ	Отн. удлинение, %	Ударная вязкость КСУ, кДж/м ²
1	АО-7,6	159	50	4,0	45
2	АО-6,4	139	55	2,3	35
3	АО-5,8	140	55	1,9	24
4	АО-5,4	144	53	2,9	32
5	БрО4Ц4С17	148	65	8,8	40

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Сплавы первой серии плавков АО-11, АО-9,8, АО-9,6 и АО-8,7 превзошли бронзу БрО4Ц4С17 по задиростойкости, прирабатываемости и меньше изнашивали стальное контртело, а сплав АО-9,8 также продемонстрировал лучшую, чем бронзовый сплав, износостойкость.

2. Содержание олова на уровне 8,7-11,0 % в алюминиевых сплавах первой серии плавков избыточно, а их удаление при трении вносит основной вклад в массовый износ.

3. На основе трибологических испытаний и анализа вторичных структур на поверхности трения сплавов первой серии плавков были сформулированы скорректированные составы для четырех алюминиевых антифрикционных сплавов второй серии плавков с пониженным содержанием олова в составе не более 7,6 %.

4. Механические свойства второй серии плавков показали удовлетворительные значения для возможности их применения в качестве материалов монометаллических подшипников скольжения.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ВТОРОЙ СЕРИИ ПЛАВОК

4.1 Прирабатываемость экспериментальных алюминиевых сплавов

Трибологические свойства низкооловянистой группы алюминиевых сплавов были исследованы по методикам испытаний на машине трения СМЦ-2, представленным в главе 2. Задача данных тестов заключалась в проверке правильности внесенных в состав алюминиевых сплавов корректировок. Это должно быть выражено в улучшении трибологических характеристик как в сравнении с бронзой БрО4Ц4С17, так и со среднеоловянистыми сплавами.

Испытания на прирабатываемость показали, что все экспериментальные сплавы обладают лучшей прирабатываемостью при нагрузке 1058 Н, чем референсный сплав бронзы БрО4Ц4С17 (рисунок 4.1). Если значения бронзы принять за 100 %, то преимущество наименее прирабатываемого алюминиевого сплава АО-5,8 составило 1,2 %, а сплава АО-9,8, показавшего наилучший результат, - 47,4 %.

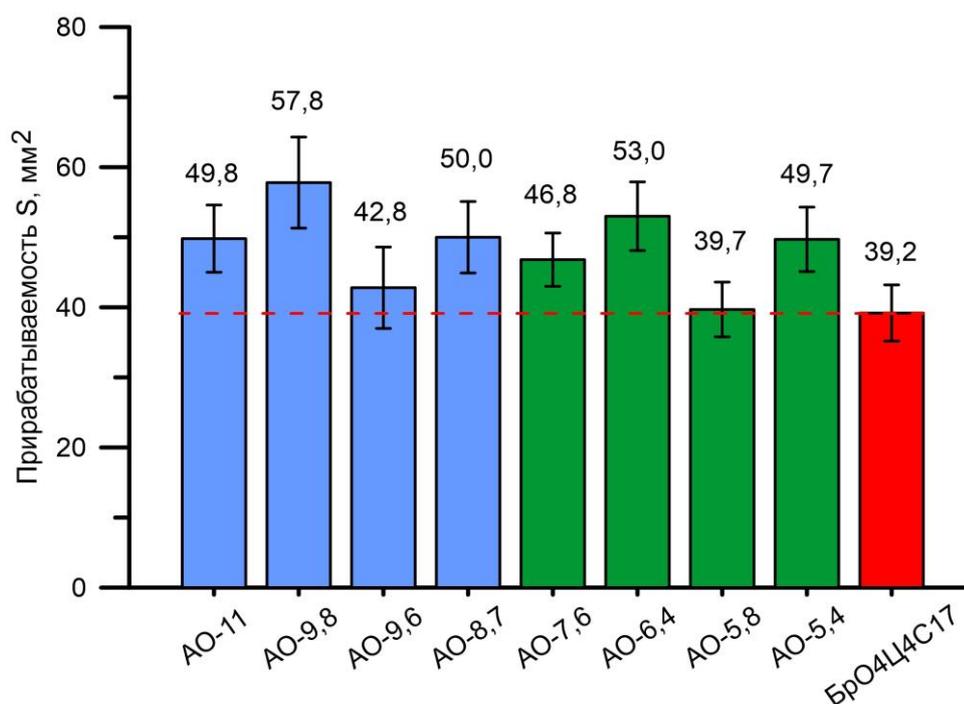


Рисунок 4.1. Прирабатываемость экспериментальных алюминиевых сплавов в сравнении с бронзой БрО4Ц4С17

Как правило, наилучшей прирабатываемостью обладают сплавы с наименьшей твердостью. Твердость сплавов, приведенная в таблице 2.2, является интегральной характеристикой и не дает очевидной корреляции с прирабатываемостью. Исследуемые многокомпонентные сплавы имеют гетерогенную структуру, где мягкие структурные составляющие (МСС) на основе олова и свинца равномерно распределены в легированной алюминиевой матрице. МСС обладают низкой твердостью, вследствие чего хорошо распределяются по поверхности, формируя пленку, способствующую приработке при трении. Таким образом, в данных сплавах присутствует корреляция не столько с общей твердостью сплавов, сколько с содержанием МСС (рисунок 4.2).

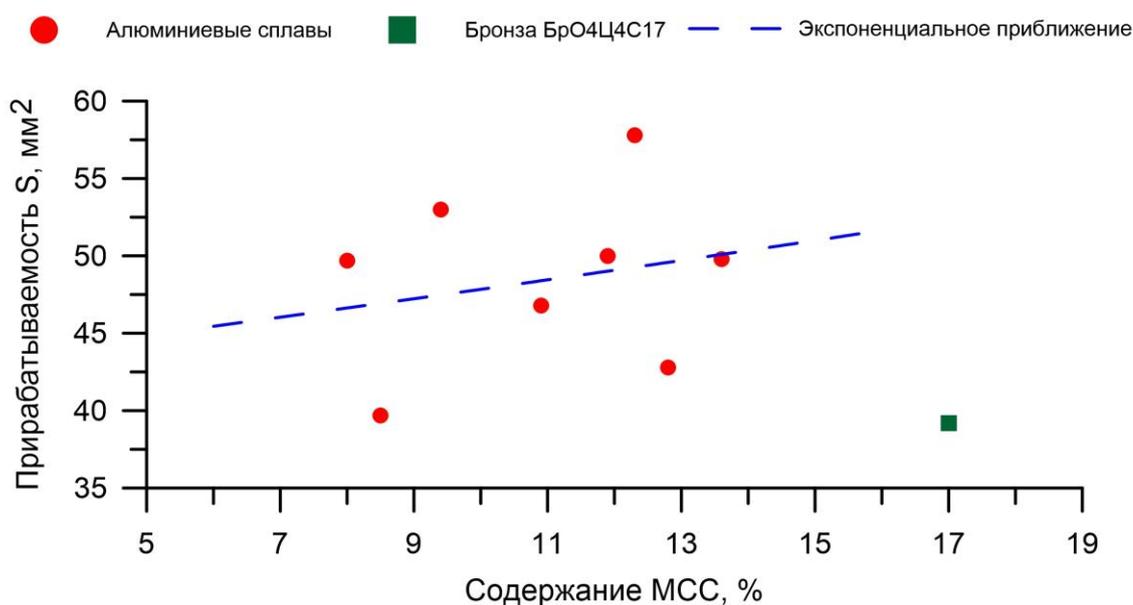


Рисунок 4.2. Влияние содержания мягких структурных составляющих в исходном состоянии сплавов на прирабатываемость

В отличие от образца АО-5,8, имевшего наименьшую площадь после приработки, сплав АО-9,8, характеризующийся наилучшей способностью к приработке, демонстрировал нетипичное для сплавов изменение момента трения и температуры при увеличении нагрузки (рисунок 4.3). Стабилизация момента трения обусловлена, во-первых, увеличением площади, воспринимающей нагрузку, во-вторых, формированием на поверхности трения «третьего тела», несклонного к адгезионному износу и эффективно противостоящему свободным

абразивным частицам. Для бронзового образца отмечено стабильное повышение момента трения на каждой ступени нагружения, хотя при нагрузке 951 Н температура поверхности стального ролика незначительно снизилась с 44 °С до 43 °С. У алюминиевого образца АО-5,8 на этих же нагрузках момент трения не изменился (0,741 Нм), температура снизилась сначала на 5 °С, а на следующей ступени еще на 14° С до 41 °С. Момент трения на последней ступени приработки оказался в 2,3 раза ниже, чем на предпоследней. Эти факты указывают на прохождение наиболее существенных изменений в данной паре трения, обусловившие эффект приработки, что подтверждается кривыми на рисунке 4.3 а. Протекающие в этот момент времени процессы привели к максимальному приросту площади контакта, обеспечив, таким образом, дальнейшую работоспособность алюминиевого сплава при повышенной нагрузке. Это объясняется комплексным легированием алюминиевых антифрикционных сплавов, что соответствует показателю самоорганизации – снижению коэффициента трения с увеличением нагрузки.

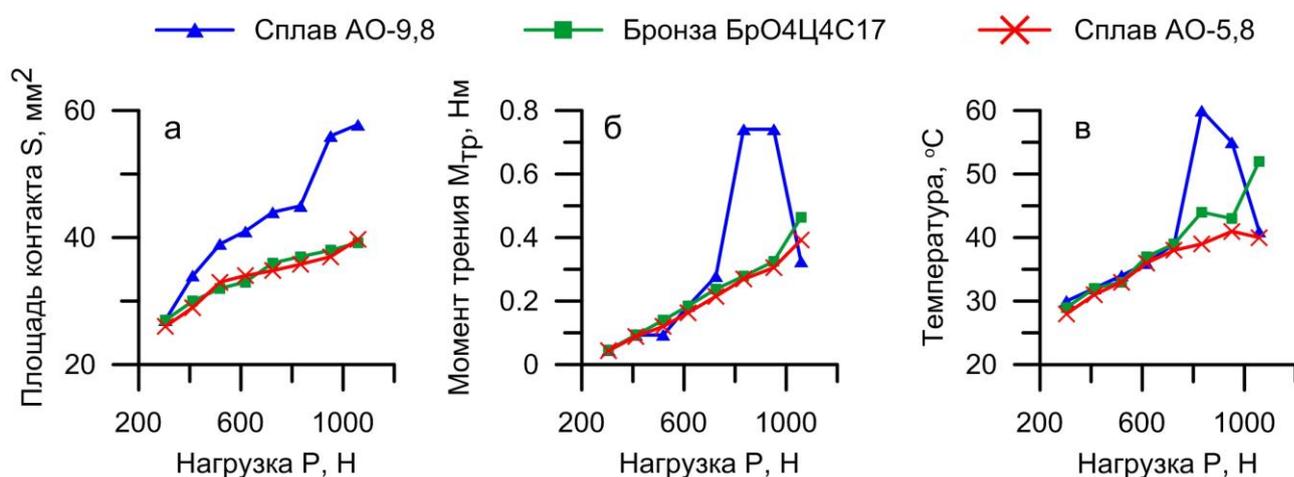


Рисунок 4.3. Зависимость изменения площади контакта (а), момента трения (б) и температуры образца (в) сплава АО-9,8, АО-5,8 и бронзы БрО4Ц4С17 от нагрузки приработки

4.2 Задиростойкость экспериментальных алюминиевых сплавов

Наиболее существенные повреждения антифрикционные материалы получают в ситуациях, приводящих к задире. Вследствие этого сплавы, способные воспринимать более высокую нагрузку при трении без возникновения задира и схватывания, являются более предпочтительными для изготовления подшипников. В сравнении с бронзой БрО4Ц4С17 все сплавы характеризовались более высокими критическими нагрузками задира (рисунок 4.4). Наиболее задиростойким оказался сплав АО-5,4 со значением 2845 Н, что составляет 262 % от показателя бронзового сплава. Сплав АО-11 показал наименьшую нагрузку задира на уровне 1650 Н, что составляет 152 % от значения референсной бронзы.

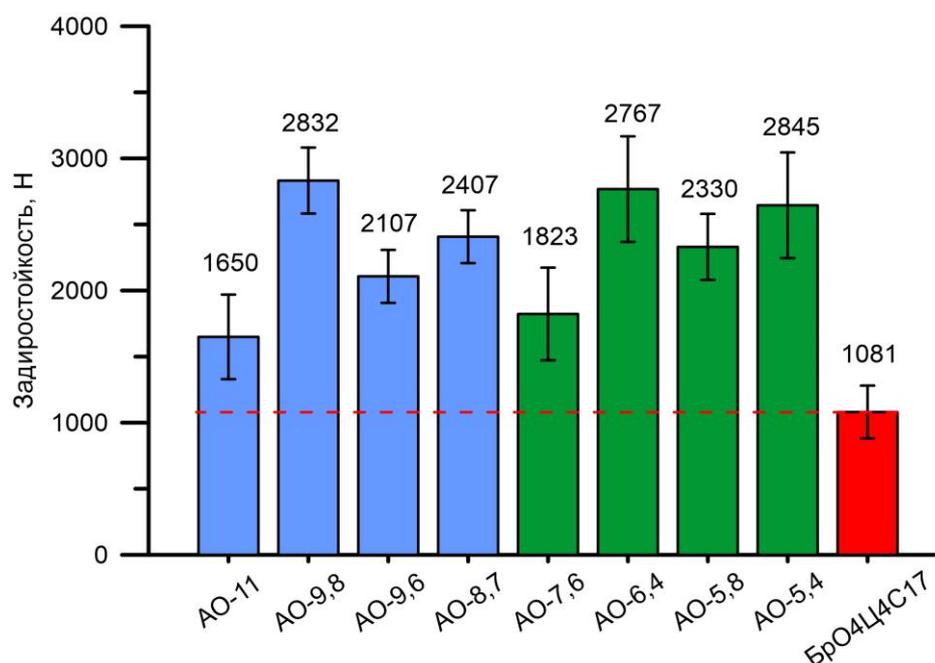


Рисунок 4.4. Задиростойкость экспериментальных алюминиевых сплавов в сравнении с бронзой БрО4Ц4С17

При такой критической нагрузке интенсифицируется деформация микронеровностей, что разрушает оксидную пленку алюминиевой матрицы и ведет к появлению участков ювенильной поверхности. Образовавшиеся участки склонны к схватыванию со стальным контртелом, что ведет к их отрыву, увеличивая количество свободных твердых частиц в паре трения. Таким образом, при достижении критической нагрузки возрастает как адгезионный, так и абразивный

износ тел, что приводит к росту температуры и задиру. При этом момент трения с повышением нагрузки повышается не пропорционально увеличению нагрузки, а значительно слабее. Так при увеличении нагрузки в два раза с 304 Н до 617 Н момент трения увеличился от 10 % до 50 % для различных образцов. Другой особенностью бронзы БрО4Ц4С17 являются сравнительно низкие значения момента трения при задирах, которые составили в данных экспериментах от 1,48 до 2,22 Нм, что соответствует коэффициенту трения от 0,076 до 0,086.

На рисунке 4.5 видно, что момент трения у бронзы БрО4Ц4С17 на всех трех образцах сначала незначительно снижается, а затем резко возрастает с увеличением нагрузки. Исключение составляет первый этап, когда происходит приработка трибопары, сопровождающаяся снижением коэффициента трения. Увеличение нагрузки с 984 Н до 1284 Н привело к резкому скачку момента трения, сопровождавшемуся также признаками задира в виде дымления масла.

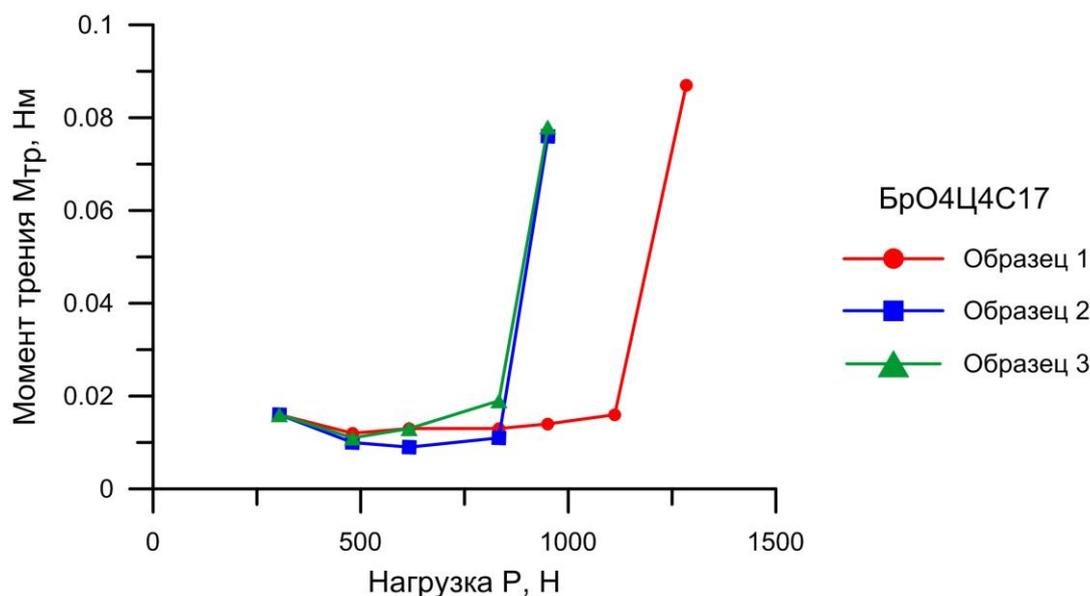


Рисунок 4.5. Результаты испытаний трех образцов сплава бронзы БрО4Ц4С17 на задиростойкость

Характер изменения момента трения в процессе испытаний алюминиевого сплава АО-11, характеризующегося наименьшей задиростойкостью среди экспериментальных сплавов, отличается от бронзы БрО4Ц4С17 (рисунок 4.6). С возрастанием нагрузки, стабильное увеличение момента трения не наблюдается.

Все три образца в интервале от 300 Н до 980 Н демонстрируют стабильные значения момента трения на уровне 0,016-0,017 Нм. В двух образцах дальнейшее увеличение нагрузки сопровождается снижением момента трения до 0,015 Нм, момент трения образца № 3 остается стабильным на уровне 0,017 Нм. Образцы № 1 и № 2 показали одинаковую нагрузку задира 1650 Н, причем постепенное увеличение момента трения перед задиром наблюдалось только у образца № 2. Критическая нагрузка для образца № 3 составила 1240 Н.

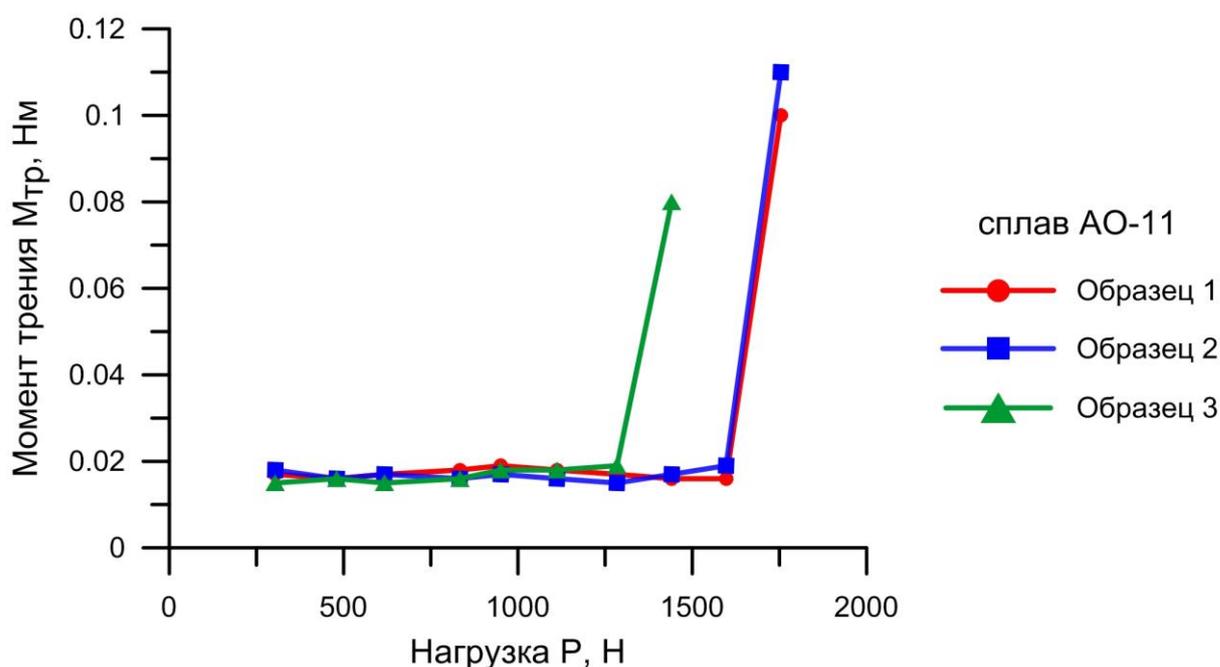


Рисунок 4.6. Результаты испытаний трех образцов сплава АО-11 на задиростойкость

Все испытанные образцы сплава АО-5,4 имели одинаковую нагрузку задира на уровне 2832 Н, при этом характер изменения момента трения отличался от сплава АО-11 (рисунок 4.7). В ходе увеличения нагрузки формируется устойчивая тенденция к постоянному снижению момента трения. При этом образец 1 характеризуется резким увеличением момента трения с 0,009 Нм до 0,019 Нм при нагрузке 951 Н с последующим плавным снижением до 0,017 Нм при 1441 Н, после чего следует резкий возврат на уровень 0,009 Нм при нагрузке 1597 Нм. Схожий характер изменения момента трения демонстрирует и образец № 2. Это указывает на протекание качественных изменений в трибопаре, способных существенно

снизить коэффициент трения и являющихся ответом на ужесточение условий трения. Это подтверждает повышенную способность сплава АО-5,4 к приспособляемости и к адаптации в ответ на ужесточение условий трения (в данном случае – повышение момента трения).

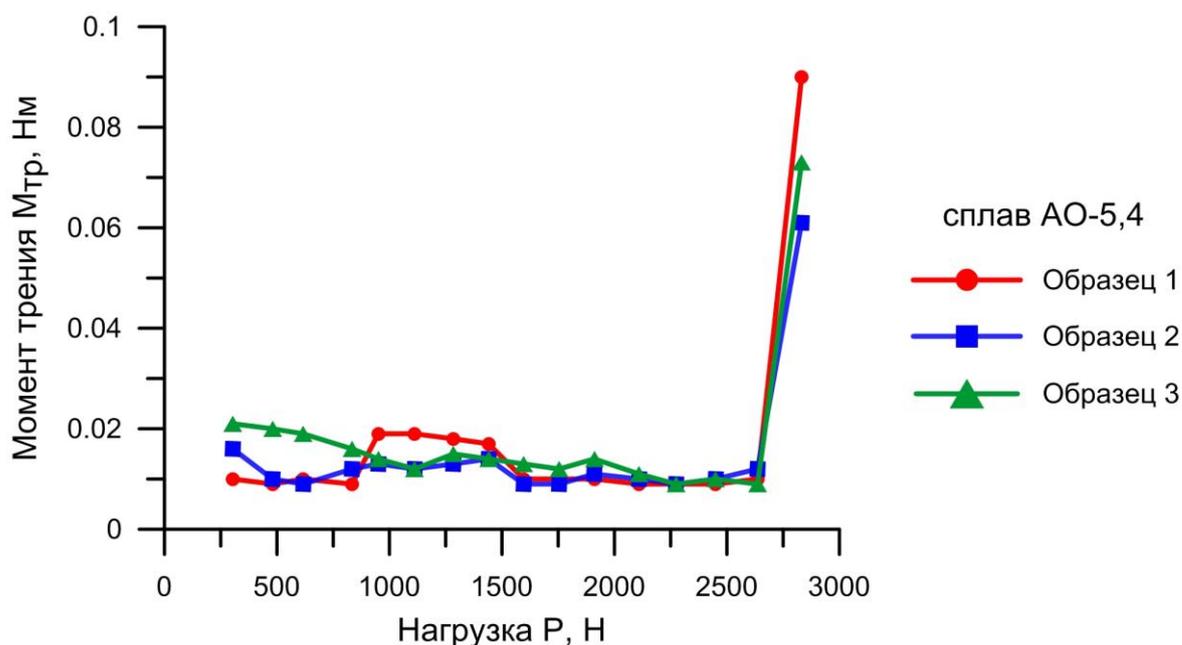


Рисунок 4.7. Результаты испытаний трех образцов сплава АО-5,4 на задиростойкость

Сплав АО-11, характеризующийся наименьшей задиростойкостью, является единственным сплавом, в котором отсутствует магний. Сплав АО-7,6, имеющий нагрузку задира 1823 Н, что на 10,5 % выше, чем у бронзы, содержит 0,07 % магния. Наиболее задиростойкие сплавы легированы магнием на уровне 1,2-1,7 %. Таким образом, задиростойкость экспериментальных алюминиевых сплавов имеет тенденцию к повышению с увеличением содержания магния. Ограничением для повышения его концентрации является вероятность образования интерметаллидной фазы Mg_5Al_8 по границам зерен при легировании магнием свыше 2 %. Это явление делает сплав восприимчивым к некоторым типам межзеренной коррозии, например, коррозия под напряжением, а также может ухудшать механические свойства в ходе эксплуатации.

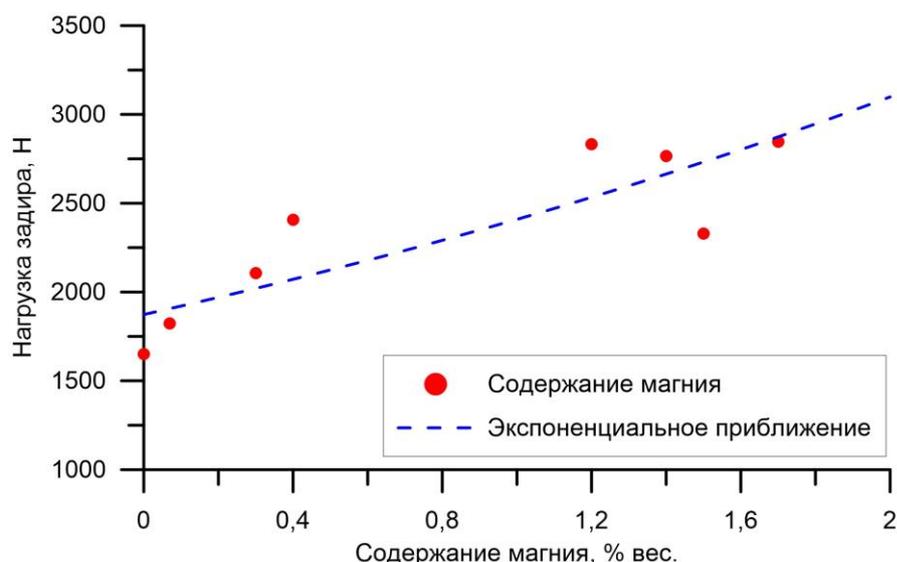


Рисунок 4.8. Влияние содержания магния в экспериментальных алюминиевых сплавах на задиростойкость

4.3 Износостойкость экспериментальных алюминиевых сплавов

Износостойкость определяет свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в условиях трения, что напрямую влияет на срок эксплуатации изделия. Основной функцией подшипника скольжения является обеспечение трения с наименьшим показателем коэффициента трения для снижения потерь энергии на его преодоление и минимальным износом трущихся тел для увеличения срока их эксплуатации и снижения затрат на межремонтное обслуживание. Вследствие этого, при оценке полученных данных необходимо также учитывать результаты износа контртела. Результаты весового износа после сорокачасовых испытаний в паре со сталью 38ХНЗМА экспериментальных алюминиевых сплавов и бронзы БрО4Ц4С17 представлены на рисунке 4.9. Наибольший средний износ на уровне 2,4 мг был выявлен у сплава АО-8,7. Наиболее износостойким оказался низкооловянистый сплав АО-5,8 (0,4 мг).

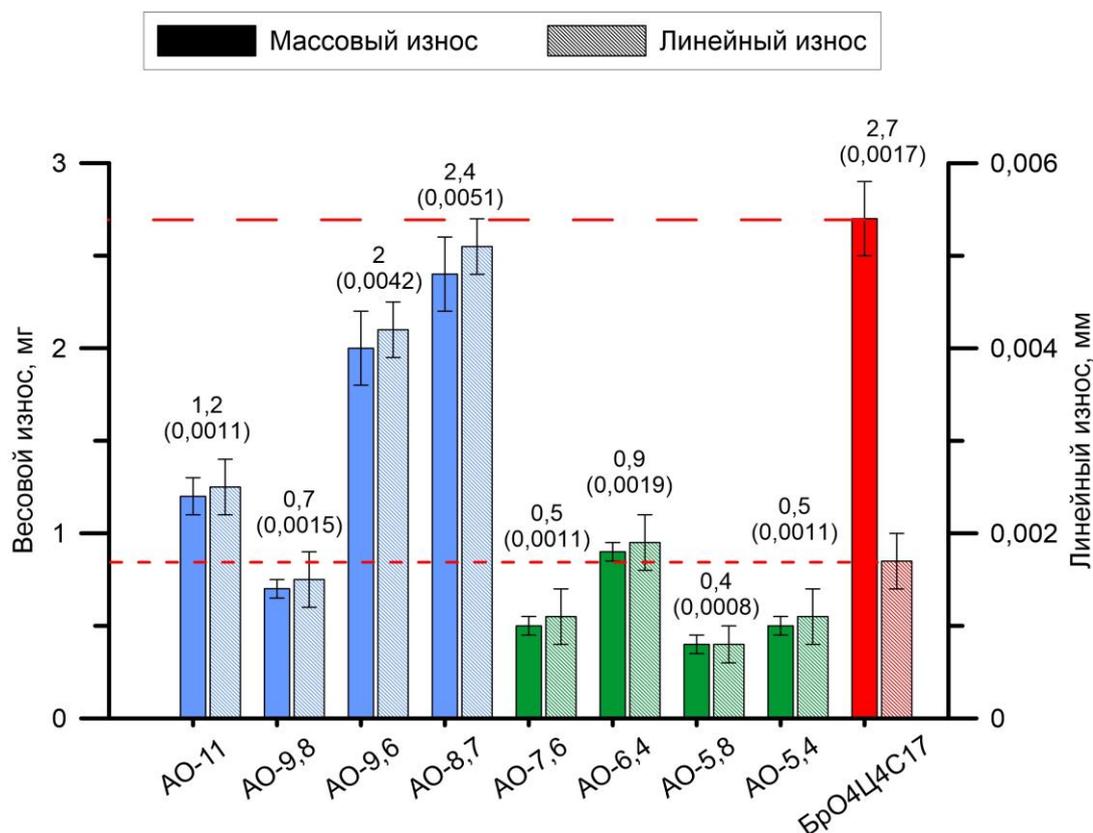


Рисунок 4.9. Средние значения весового и линейного износа экспериментальных алюминиевых сплавов и бронзы BrO4Ц4С17 при трении со сталью 38ХНЗМА

Также по формуле 3.1 для всех сплавов был рассчитан линейный износ. Полученные значения линейного износа приведены на рисунке 4.9 и в таблице 4.1. Исходя из рассчитанных значений видно, что низкооловянистые сплавы, в целом, обладают лучшей износостойкостью, чем бронза BrO4Ц4С17. Интенсивность изнашивания наиболее износостойкого сплава АО-5,8 на 50,6 % ниже, сплавы АО-7,6 и АО-5,4 изнашивались на 38,3 % меньше, а сплав АО-6,4 превысил показатель бронзы на 11,1 %. Среди среднеоловянистых сплавов, наоборот, три из четырех сплавов показали более высокие значения износа по сравнению с бронзой. Сплав АО-8,7 характеризуется худшей износостойкостью, его интенсивность изнашивания составляет 196,3 % от показателя бронзы. По итогам испытаний среднеоловянистой группы, только сплав АО-9,8 продемонстрировал линейный износ на 13,6 % меньше относительно бронзы. Это указывает на вторичность влияния содержания олова и свинца в сплаве на износостойкость, которая

определяется в большей степени образуемыми в процессе трения вторичными структурами.

Таблица 4.1. Линейный износ алюминиевых сплавов

№ п/п	Сплав	Плотность, мг/мм ³	Весовой износ, мг	Линейный износ, мм	Отн. разница с БрО4Ц4С17 $\Delta P_{ст}$, %
1	АО-11	2,7	1,2	0,0025	+48,1
2	АО-9,8		0,7	0,0015	-13,6
3	АО-9,6		2,0	0,0042	+146,9
4	АО-8,7		2,4	0,0051	+196,3
5	АО-7,6		0,5	0,0011	-38,3
6	АО-6,4		0,9	0,0019	+11,1
7	АО-5,8		0,4	0,0008	-50,6
8	АО-5,4		0,5	0,0011	-38,3
9	БрО4Ц4С17	9,0	2,7	0,0017	-

Значения износа, в целом, коррелируют с содержанием МСС, указывая на основной механизм изнашивания – расходование олова и свинца, составляющих мягкие включения (рисунок 4.10 а). Медь и кремний, образующие твердые включения, обладают большей твердостью в сравнении с другими компонентами сплава, вследствие чего увеличение их содержания в составе сплава повышает износостойкость (рисунок 4.10 б). С увеличением содержания магния в составе сплавов также имеется тенденция к снижению износа (рисунок 4.10 в). Среднеоловянистые сплавы показали значительный разброс результатов и в среднем больший износ, чем низкооловянистые сплавы. Это указывает на тот факт, что максимальная износостойкость связана не столько со способностью выдавливать и распределять МСС по поверхности трения, сколько с образованием вторичных структур и происходящими в них при трении качественными изменениями. При этом какая-либо зависимость износостойкости от механических свойств и, в частности от твердости сплава, не прослеживается.

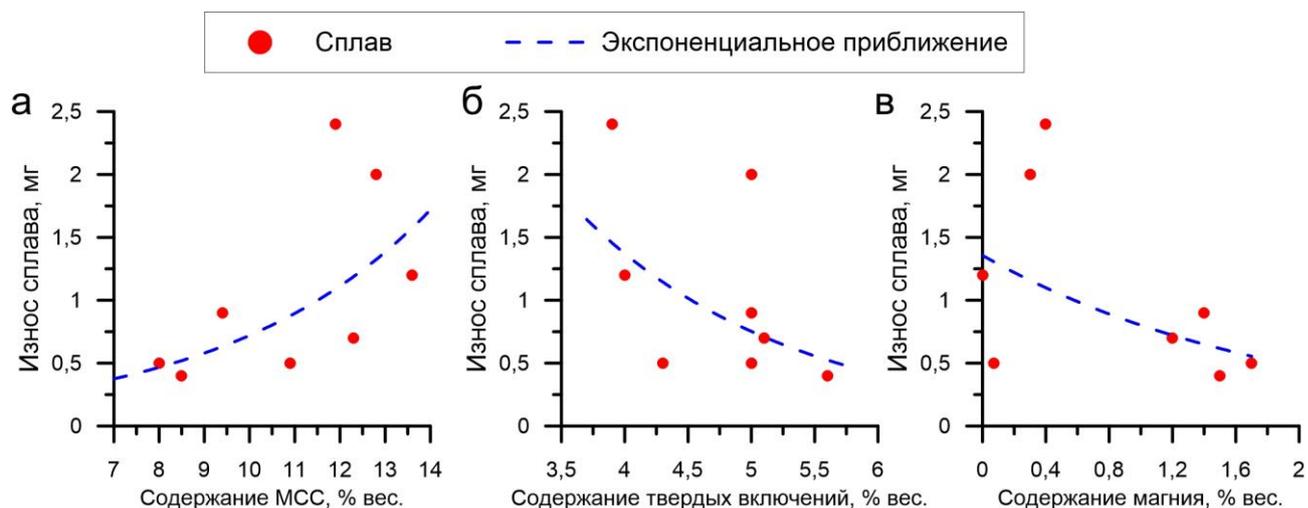


Рисунок 4.10 Зависимость износостойкости экспериментальных алюминиевых сплавов от исходного содержания мягких структурных составляющих (а), твердых включений (б) и магния (в)

В процессе длительных испытаний все образцы экспериментальных алюминиевых сплавов существенно меньше, чем бронза БрО4Ц4С17, изнашивали стальное контртело (рисунок 4.11). Этот показатель является критерием целесообразности применения сплавов в паре со стальными валами узлов трения в машинах. Наименее износостойкий сплав АО-9,6 изнашивал стальное контртело в 1,9 раза меньше, а наиболее износостойкие сплавы АО-5,8 и АО-11 - в 6,7 раза меньше по сравнению с бронзой. При этом явных корреляций износа стали с элементным исходным составом сплавов не прослеживается.

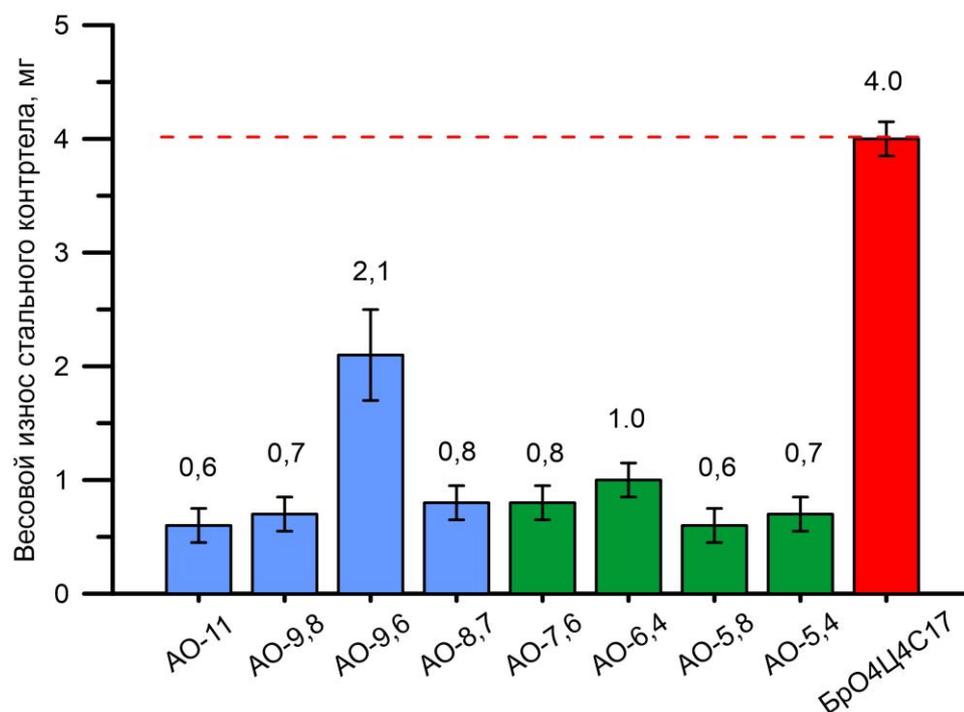


Рисунок 4.11. Средние значения весового износа стального контртела при трении с экспериментальными алюминиевыми сплавами и бронзой BrO4Ц4С17

Полученные данные трибологических испытаний показывают, что многокомпонентные сплавы в большинстве случаев превосходят эталонный сплав бронзы BrO4Ц4С17 (таблица 4.2). При этом путем варьирования содержания легирующих компонентов можно влиять на комплекс трибологических свойств алюминиевых сплавов. Очевидно, что заключительные этапы технологического процесса изготовления подшипника скольжения не являются окончательными и лишь предшествуют непосредственному его доведению до оптимального состояния, которое получается на этапе приработки путем формирования вторичных структур.

На основе полученных результатов были изготовлены опытные монометаллические подшипники скольжения из сплава на основе АО-5,8 для стендовых испытаний в составе серийного турбокомпрессора ТК33Н-02 на базе ОАО «СКБТ» (г. Пенза). В результате успешных испытаний подшипники были рекомендованы для дальнейших эксплуатационных испытаний (приложение 3). Испытания проводились в сравнении с бронзовым подшипником из бронзы марки BrO4Ц4С17, в ходе которых фиксировалось изменение внутреннего диаметра

втулок опорного и опорно-упорного подшипника по сравнению с исходным состоянием, характеризующее износостойкость. Результаты приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.2. Трибологические свойства алюминиевых сплавов

№ п/п	Марка сплава	Трибологические свойства					
		Задиростойкость, Н	Прирабатываемость, мм ²	Износ материала, мг	Износ стали, мг	Кoeff. трения	Температура образца t, °С
1	БрО4Ц4С17	1081	39,2	2,7	4,0	0,016	38
Среднеоловянистые сплавы							
2	АО-11	1650	49,8	1,2	0,6	0,020	33
3	АО-9,8	2832	57,8	0,7	0,7	0,015	31
4	АО-9,6	2107	42,8	2,0	2,1	0,019	37
5	АО-8,7	2407	50,0	2,4	0,8	0,022	32
Низкооловянистые сплавы							
6	АО-7,6	1823	46,8	0,5	0,8	0,026	42
7	АО-6,4	2767	53,0	0,9	1,0	0,014	38
8	АО-5,8	2330	39,7	0,4	0,6	0,018	40
9	АО-5,4	2845	49,7	0,5	0,7	0,017	36

Таблица 4.3. Результаты стендовых испытаний

Материал подшипника	Объект испытаний	Диаметр втулки исходный, мм	Диаметр втулки после испытаний, мм	Износ, мм
АО-5,8	Опорный подшипник	38,020	38,025	0,005
	Опорно-упорный подшипник	38,020	38,030	0,010
БрО4Ц4С17	Опорный подшипник	38,020	38,028	0,008
	Опорно-упорный подшипник	38,020	38,032	0,012

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Трибологические испытания показали, что все экспериментальные алюминиевые сплавы превзошли бронзу БрО4Ц4С17 по прирабатываемости, задиростойкости и в меньшей степени изнашивали стальное контртело. Четыре сплава, включая три низкооловянистых, обладают до двух раз лучшей линейной износостойкостью, чем бронза.

2. Реакция алюминиевых сплавов на увеличение нагрузки при трибологических испытаниях отличается от реакции бронзы, характеризуется наличием резких увеличений и снижений момента трения, указывая на протекание процессов, влияющих на работу трибосистемы.

3. В многокомпонентных алюминиевых сплавах на трибологические свойства оказывает влияние не только содержание мягких структурных составляющих, но и синергетическое действие других легирующих элементов. В частности, обнаружено позитивное влияние магния на износостойкость, прирабатываемость и задиростойкость сплавов.

4. Алюминиевые сплавы, в зависимости от содержания легирующих элементов, обладают различным набором трибологических свойств, что указывает на формирование разных типов вторичных структур, оказывающих влияние на трение.

5. Содержание основных легирующих элементов (олово, свинец) оказывает влияние на трибологические характеристики до определенного предела. Дальнейшее увеличение содержания этих элементов не приводит к улучшению трибологических характеристик.

6. Изготовлена опытная партия монометаллических подшипников скольжения из разработанного сплава на основе АО-5,8. Были проведены успешные стендовые испытания данных подшипников на стенде ОАО «СКБТ» (г. Пенза) в составе серийного турбокомпрессора ТК33Н-02 и получена рекомендация к проведению эксплуатационных испытаний.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Для выявления процессов, способствующих формированию выгодных для трибологических свойств сплавов вторичных структур, были исследованы два сплава, обладающие, соответственно, лучшими и худшими трибологическими характеристиками. Исходя из экономической целесообразности и учитывая, что задиростойкость всех алюминиевых сплавов существенно выше задиростойкости бронзы, за критерий оптимальности были выбраны показатели износа сплава и износа стального контртела. В промышленности предпочтительнее использовать подшипники, которые наименее подвержены износу и наименьшим образом изнашивают стальной вал.

Критерий износа стального контртела имеет большее значение, чем критерий износа антифрикционного материала. При этом необходимо учитывать, что наблюдаются случаи, когда после испытаний на трение стальное контртело может не только не терять вес, а даже увеличивать его. Этот эффект наблюдается при значительном массопереносе антифрикционного материала на сталь. В этом случае вторичные структуры на стальной поверхности состоят преимущественно из элементов антифрикционного материала.

В силу необходимости совместного учета двух характеристик для выбора конкретных сплавов по критериям, была введена интегральная оценка, учитывающая как износостойкость сплавов, так и степень изнашивания стального ролика относительно референсной бронзы БрО4Ц4С17 по формуле (5.1):

$$R = \Delta P_{\text{ст}} + \left(100 / \left(\frac{J_{\text{стБ}}}{J_{\text{стА}}} \right) - 100 \right), \quad (5.1)$$

где $\Delta P_{\text{ст}}$ - относительная разница показателей линейного износа сплавов в сравнении с бронзой БрО4Ц4С17 (таблица 4.1), $J_{\text{стБ}}$ - показатель износа стального контртела при трении с бронзой БрО4Ц4С17, $J_{\text{стА}}$ - показатель износа стального контртела при трении с соответствующим алюминиевым сплавом.

В сущности, такой критерий показывает на сколько процентов совокупный износ был меньше (в случае отрицательного значения) или больше (в случае положительного значения), чем показатели референсной бронзы. Результаты расчета интегральных оценок приведены в таблице 5.1, исходя из которых сплав АО-5,8 был выбран в качестве лучшего, а сплав АО-8,7 – худшего.

Таблица 5.1. Интегральная оценка трибологических свойств алюминиевых сплавов

№ п/п	Сплав	Относительная разница показателей линейного износа сплавов с бронзой БрО4Ц4С17 $\Delta P_{ст}$, %	Относительная разница показателей износа сплавов с бронзой БрО4Ц4С17 ΔP_A , %	Интегральная оценка после испытаний на износостойкость R, %
1	АО-11	48,1	-85	-36,90
2	АО-9,8	-13,6	-82,5	-96,10
3	АО-9,6	146,9	-47,5	99,40
4	АО-8,7	196,3	-80	116,30
5	АО-7,6	-38,3	-80	-118,30
6	АО-6,4	11,1	-75	-63,90
7	АО-5,8	-50,6	-85	-135,60
8	АО-5,4	-38,3	-82,5	-120,80

5.1 Исследование исходной микроструктуры алюминиевых сплавов

Экспериментальные алюминиевые антифрикционные сплавы были получены методом литья с последующим отжигом, за счет чего находились в равновесном состоянии в соответствии с диаграммами состояний. Материалы АО-5,8 и АО-8,7 имеют один набор легирующих компонентов, который включает в себя олово, свинец, магний, цинк, медь, кремний и титан. Данные элементы присутствуют в сплаве в различных концентрациях. Микроструктура сплавов после термообработки представлена на рисунке 5.1. Основу сплавов составляет алюминиевая матрица, в которой присутствуют различные включения. Все составляющие распределены в сплаве равномерно, значительные дефекты микроструктуры отсутствуют. Включения, располагающиеся по границам

равноосных зерен алюминиевой матрицы, позволяют определить средний размер зерен, который составил 30-80 мкм благодаря применению модификатора на основе титана в процессе выплавки. Цинк и магний, необходимые для упрочнения матрицы, обладают хорошей растворимостью в алюминии, а также в мягких структурных составляющих. Вследствие этого эти элементы распределены равномерно, отдельных включений и зон повышенной концентрации не образуют (рисунок 5.2, 5.3).

На количественном уровне, вследствие изначального различного содержания легирующих компонентов, матрица сплава АО-5,8 отличается от матрицы сплава АО-8,7. Элементный анализ по всей наблюдаемой зоне участка и в трех точках матрицы, расположение которых приведено на рисунках 5.2 и 5.3, представлен в таблице 5.2. В матрице сплава АО-5,8 содержится больше кремния и магния, в то время как матрица сплава АО-8,7 более обогащена медью и цинком. На поверхности шлифов также присутствуют углерод, образовавшийся в процессе приготовления образца и условий хранения, а также кислород из-за формирования оксидной пленки.

Таблица 5.2. ЭДС-анализ участков сплавов АО-5,8 и АО-8,7

Объект анализа	Содержание элементов, % масс.								
	Al	Sn	Pb	Cu	Zn	Si	Mg	C	O
Сплав АО-5,8									
Видимая зона	77,7	3,7	2,1	2,9	2,2	1,8	0,3	5,1	3,9
Спектр 1	86,5	0,0	0,0	2,6	2,3	0,9	0,2	4,2	3,3
Спектр 2	86,3	0,0	0,0	2,5	2,1	0,9	0,1	4,4	3,8
Спектр 3	86,6	0,0	0,0	2,5	2,2	0,6	0,2	4,2	3,7
Сплав АО-8,7									
Видимая зона	83,4	4,0	3,3	4,0	0,5	1,0	0,1	4,7	3,5
Спектр 1	86,2	0,0	0,0	2,3	2,8	0,6	0,0	3,9	4,2
Спектр 2	86,1	0,0	0,0	2,8	2,7	0,5	0,0	4,0	3,8
Спектр 3	85,8	0,0	0,0	2,8	2,5	0,5	0,0	4,3	4,1

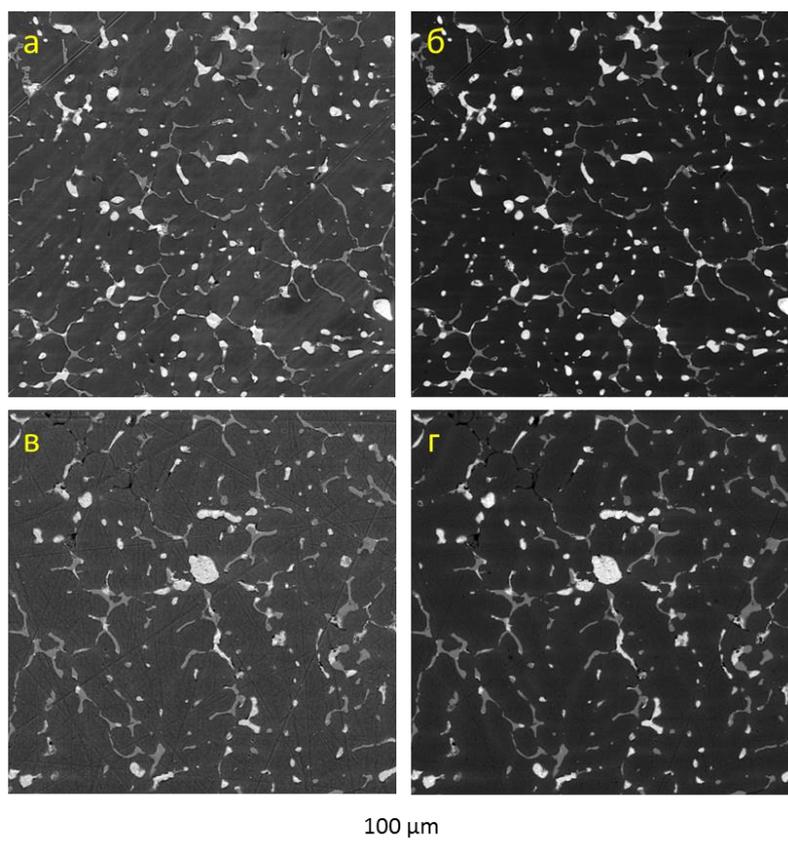


Рисунок 5.1. Исходная микроструктура сплава АО-5,8 во вторичных (а) и отраженных электронах (б); исходная микроструктура сплава АО-8,7 во вторичных (в) и отраженных электронах (г)

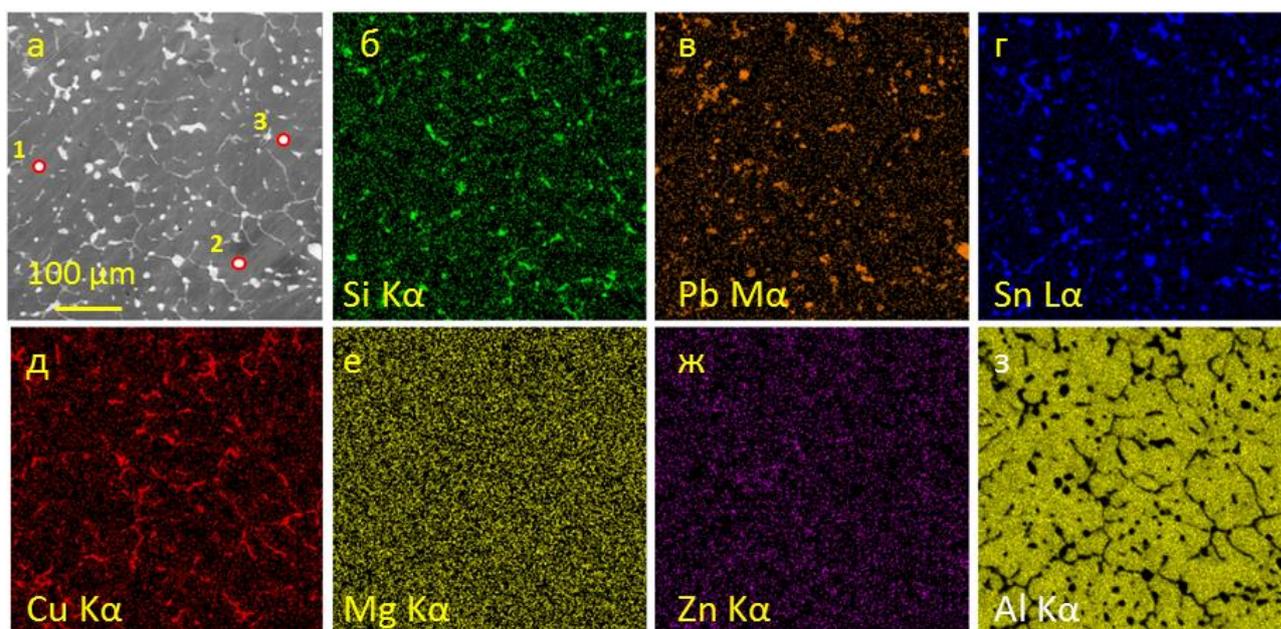


Рисунок 5.2. Участок сплава АО-5,8 (а) и карты распределения элементов кремния (б), свинца (в), олова (г), меди (д), магния (е), цинка (ж), алюминия (з)

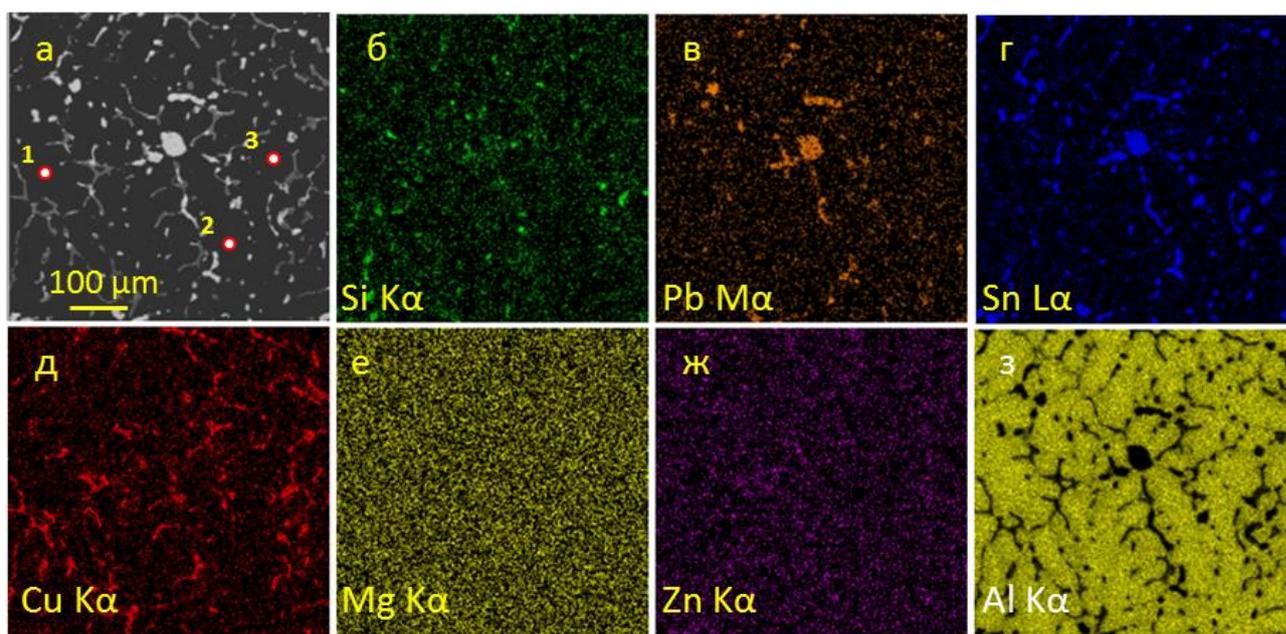


Рисунок 5.3. Участок сплава АО-8,7 (а) и карты распределения элементов кремния (б), свинца (в), олова (г), меди (д), магния (е), цинка (ж), алюминия (з)

Процесс трения на микроуровне можно представить как трение множества отдельных локальных участков, различных по механическим и химическим свойствам [112-114]. Таким образом, локально обеспечиваются различные условия для формирования вторичных структур, и, как следствие, их состав может существенно отличаться от одной структурной зоны к другой. В связи с этим были отдельно проанализированы все типы включений.

Олово, согласно диаграмме состояния, в алюминии растворяется незначительно (0,011-0,014 % ат.), вследствие чего после термообработки образует отдельные включения преимущественно округлой формы в виде глобулей размером 5-60 мкм, либо в виде вытянутых включений по границам зерен алюминия. Свинец также практически нерастворим в алюминии (0,025 % ат.) и в многокомпонентных алюминиевых сплавах задерживается при кристаллизации в междендритных пространствах и по границам зерен. В результате не только уменьшается ликвация свинца, но и в структуре появляется большое количество мелких включений на его основе, относительно равномерно распределенных по всему сплаву. Такое распределение мягкой фазы наиболее благоприятно для высоких показателей трибологических характеристик антифрикционных сплавов,

так как обуславливает своевременную подачу МСС на участки интенсивного трения по всей поверхности. При этом в процессе изготовления сплавов олово и свинец могут образовывать также α -твердый раствор олова в свинце, β -твердый раствор свинца в олове и эвтектику, состоящую из 62 % олова и 38 % свинца. Таким образом, мягкие структурные составляющие в сплаве образованы оловом, свинцом и твердыми растворами на их основе, причем как с преобладанием олова, так и с преобладанием свинца (рисунок 5.4). Часто такие включения располагаются в межузлиях на стыке фаз на основе меди. Элементный анализ в единичных локальных спектрах показал значительный разброс элементов даже в пределах одного включения (таблица 5.3). Каждый такой участок по своей структуре является сложным объектом, состоящим из многих более мелких зон с различным соотношением олова и свинца и наличием других легирующих компонентов. В сплаве АО-5,8 отмечается наличие магния во включениях, локально достигая значений 0,4 %. Также в таких включениях способен концентрироваться цинк, максимальное содержание которого было обнаружено на уровне 8,2 % и 7,3 % для сплавов АО-5,8 и АО-8,7 соответственно.

Таблица 5.3. ЭДС-анализ мягких структурных составляющих

Объект анализа	Содержание элементов, % масс.						
	Al	Sn	Pb	Cu	Zn	Si	Mg
Сплав АО-5,8							
Спектр 1	0,0	1,7	98,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Спектр 2	9,2	85,7	1,6	1,6	0,9	0,5	0,4
Спектр 3	0,4	69,9	20,4	1,1	8,2	0,0	0,1
Сплав АО-8,7							
Спектр 1	0,5	73,0	23,5	0,0	2,9	0,0	0,1
Спектр 2	0,4	61,9	29,6	0,72	7,4	0,0	0,0
Спектр 3	0,4	5,4	94,2	0,0	0,0	0,0	0,0

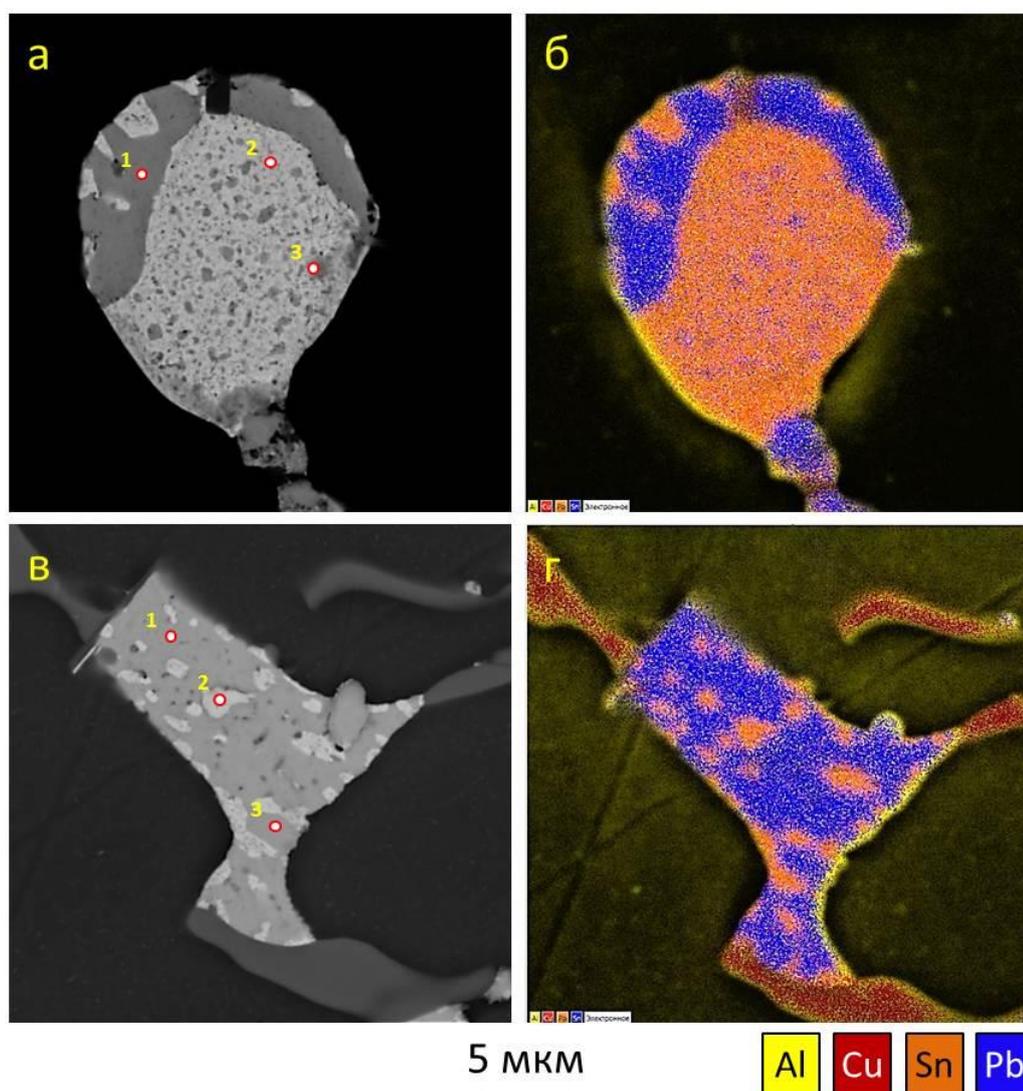


Рисунок 5.4. Мягкие структурные составляющие на основе олова сплава АО-5,8 (а) и свинца сплава АО-8,7 (в) и карты распределения элементов на этих участках (б, г)

Кремний в количестве до 1,5 % присутствует в сплаве в качестве добавки, повышающей литейные свойства. При 200 °С кремний растворяется в алюминии всего до 0,05 %, вследствие чего избыточная часть кремния присутствует в виде иглообразных кристаллов отдельных включений хрупкого твердого раствора с алюминием, в том числе вытянутой формы, размером от 5 до 20 мкм и, как правило, в структуре сплава находится рядом с медными компонентами (рисунок 5.5). В исследуемом сплаве АО-5,8 твердый раствор пересыщен и содержит не 0,05 %, а 0,2-0,6 % кремния (таблица 5.4).

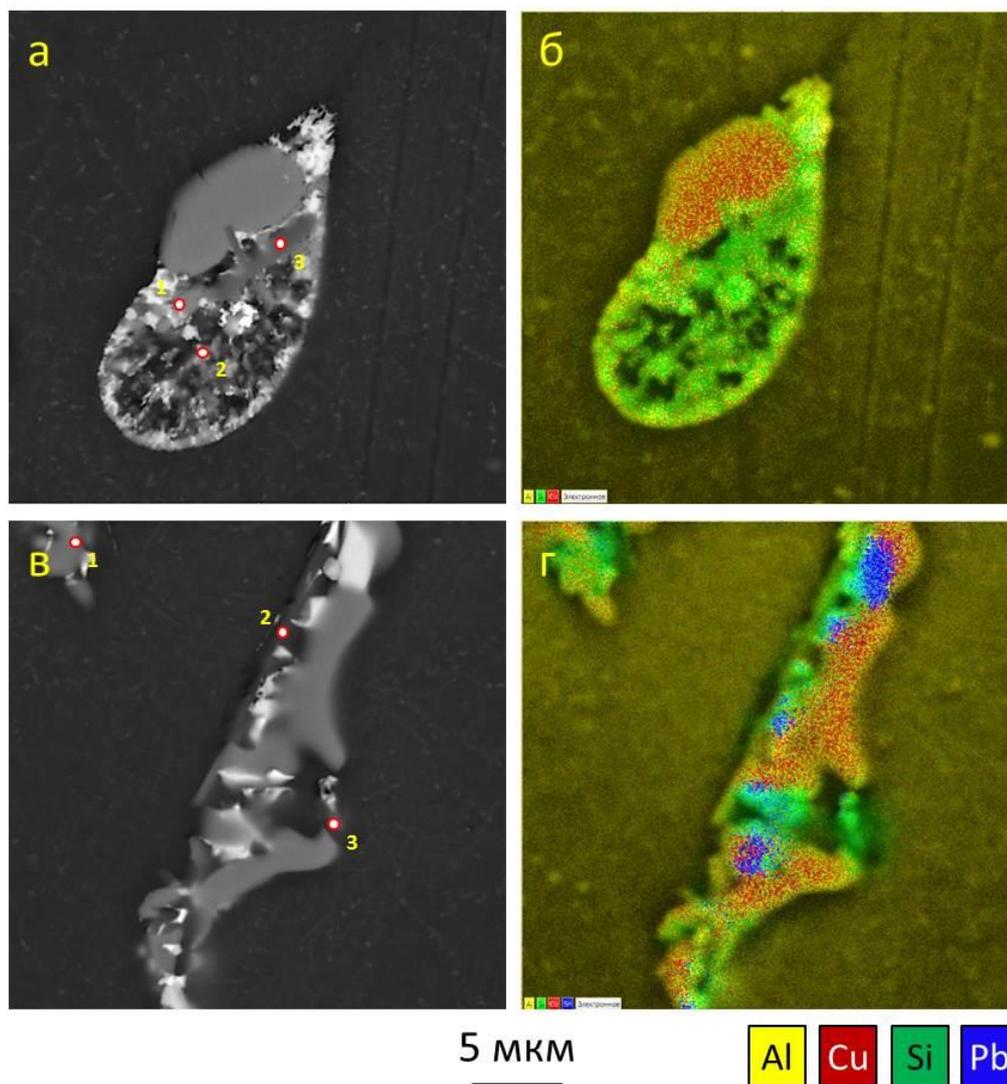


Рисунок 5.5. Кремниевое включение сплава АО-5,8 (а) и его карта распределения элементов (б); кремниевое включение сплава АО-8,7 (в) и его карта распределения элементов (г)

Таблица 5.4. ЭДС-анализ включений на основе кремния

Объект анализа	Содержание элементов, % масс.						
	Al	Sn	Pb	Cu	Zn	Si	Mg
Сплав АО-5,8							
Спектр 1	33,2	12,1	8,31	10,3	1,6	34,4	0,0
Спектр 2	39,5	11,1	6,5	21,0	1,4	22,6	0,0
Спектр 3	53,8	7,3	0,0	12,0	2,6	23,5	0,8
Сплав АО-8,7							
Спектр 1	42,0	9,7	17,5	6,8	2,9	21,1	0,0
Спектр 2	44,0	3,2	5,4	13,8	1,9	31,7	0,0
Спектр 3	41,0	3,2	13,7	4,1	1,8	36,2	0,0

Все исследованные алюминиевые сплавы легированы кремнием не более 1,5 %, вследствие чего в микроструктуре преобладает столбчатая структура включений, состоящая из колоний кремниевых частиц. Сплав АО-5,8 обладает большим количеством меди, что способствовало сфероидизации некоторых включений. В зонах, обогащенных кремнием, присутствуют также и другие легирующие компоненты. Исключение составляет магний, который в сплаве АО-5,8 был обнаружен только в одном спектре, а в сплаве АО-8,7 обнаружен не был ввиду исходного малого содержания.

Медь в сплаве необходима для повышения прочности, что достигается за счет легирования твердого раствора и за счет дисперсионного твердения. Медь, в основном, входит в твердый раствор с алюминием (0,4-0,6 % Cu), а остальная часть меди из-за неравновесной кристаллизации входит в состав эвтектики и содержит смесь кристаллов α -фазы и θ -фазы – химического соединения CuAl_2 . Эти фазы располагаются по границе зерен в виде ограниченной объемной сетки (рисунок 5.6). Соединения меди и кремния вместе обладают высокой твердостью и прочностью, и образуют совокупность твердых включений в сплаве. В соответствии с правилом Шарпи, их наличие придает сплаву лучшие антифрикционные свойства: вследствие меньшей, чем у матрицы, интенсивности изнашивания они воспринимают нагрузку и создают маслоудерживающий рельеф при трении.

Включения на основе меди обоих сплавов практически не отличаются и представляют собой θ -фазу CuAl_2 , на что указывает соотношение меди и алюминия в их составе (таблица 5.5). Кроме того, твердые включения дополнительно легированы кремнием на уровне ~ 1 %, что увеличивает их прочность. В отличие от сплава АО-5,8 θ -фаза сплава АО-8,7 дополнительно содержит незначительное количество цинка, вероятно, благодаря большему легированию этим металлом при изготовлении сплава. Магний во включениях обнаружен не был, вследствие чего можно утверждать, что он присутствует только в алюминиевой матрице и мягких структурных составляющих.

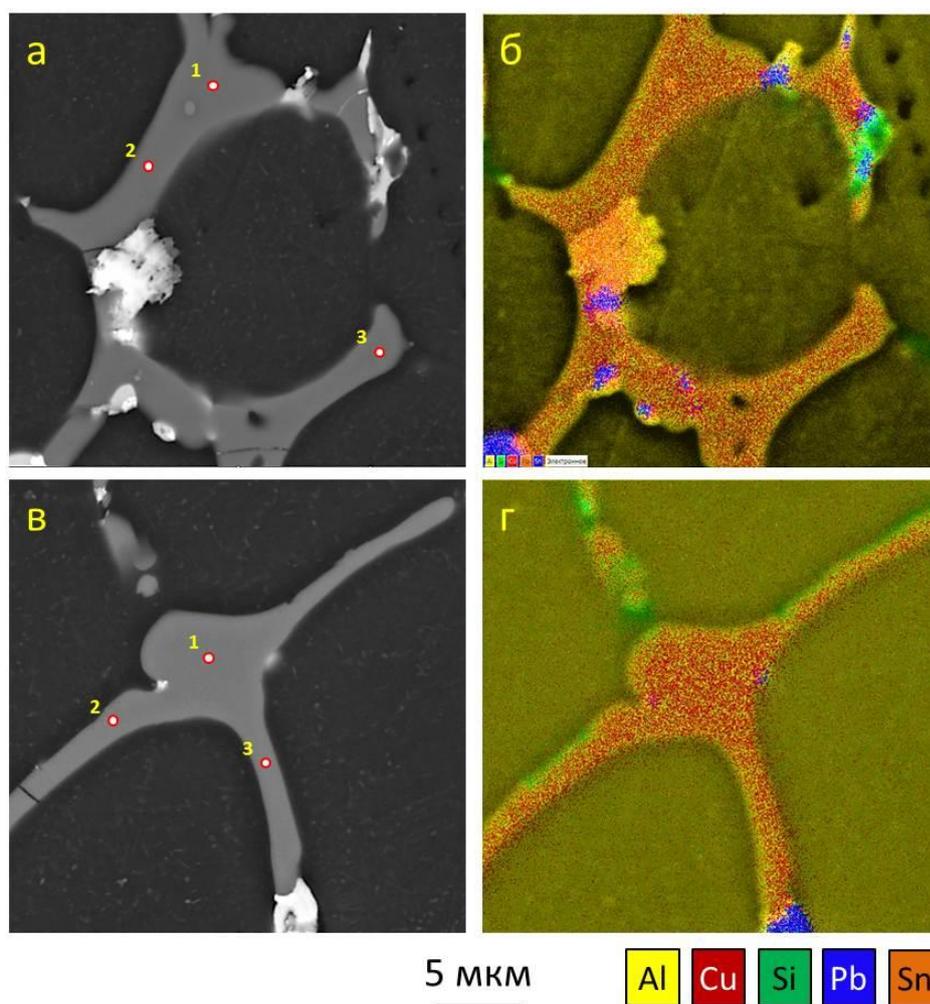


Рисунок 5.6. Включение на основе меди сплава АО-5,8 (а) и его карта распределения элементов (б); включение на основе меди сплава АО-8,7 (в) и его карта распределения элементов (г)

Таблица 5.5. ЭДС-анализ включений на основе меди

Объект анализа	Содержание элементов, % масс.						
	Al	Sn	Pb	Cu	Zn	Si	Mg
Сплав АО-5,8							
Спектр 1	50,9	0,0	0,0	48,1	0,0	1,0	0,0
Спектр 2	48,8	0,0	0,0	50,3	0,0	0,9	0,0
Спектр 3	55,9	0,0	0,0	43,3	0,0	0,8	0,0
Сплав АО-8,7							
Спектр 1	51,6	0,0	0,0	46,5	0,6	1,3	0,0
Спектр 2	49,6	0,0	0,0	49,5	0,0	0,9	0,0
Спектр 3	49,2	0,0	0,0	49,6	0,2	1,0	0,0

Наличие обнаруженных методом СЭМ элементов микроструктуры было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 5.7). Оба сплава, имея один набор легирующих компонентов, характеризуются аналогичными дифрактограммами. Согласно этим данным, всего в сплаве в исходном состоянии есть 5 видов фаз: твердый раствор на основе алюминия, θ -фаза CuAl_2 , олово и твердые растворы на его основе, свинец и твердые растворы на его основе и кремний. Это доказывает также, что цинк и магний не образуют отдельных включений, а полностью находятся в составе твердых растворов других элементов.

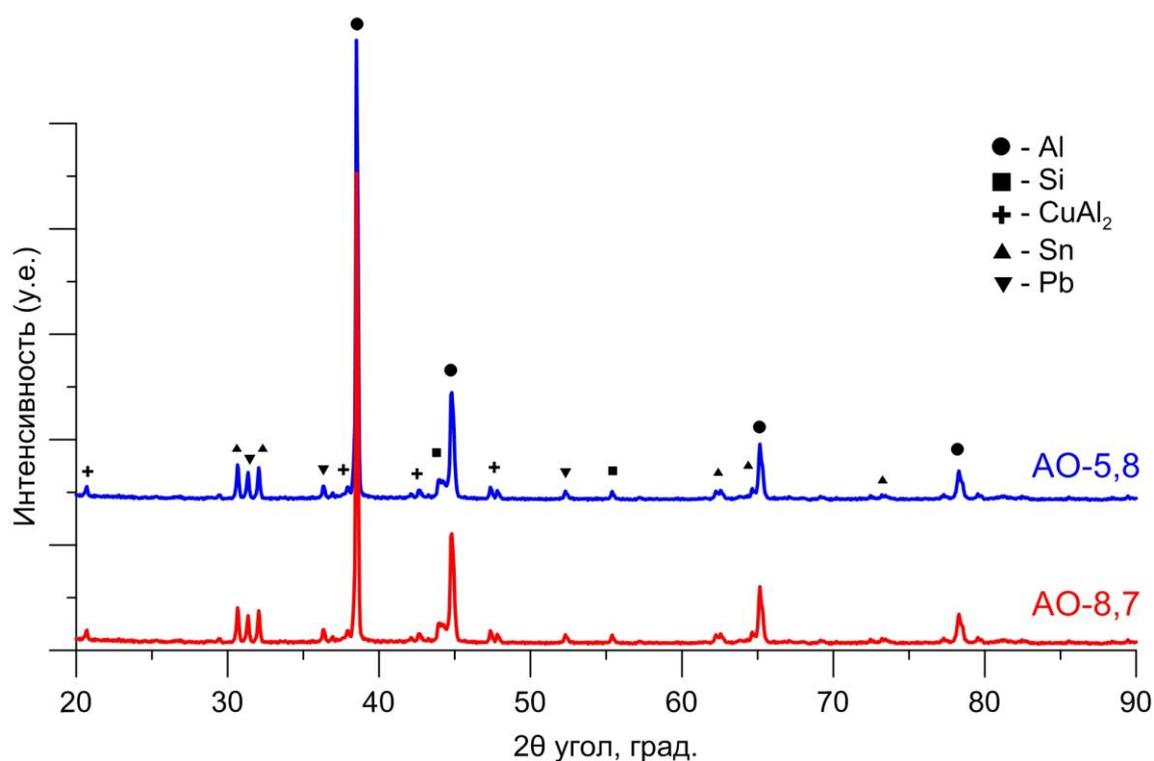


Рисунок 5.7. Фазовый состав сплавов АО-5,8 и АО-8,7

Таким образом, при легировании алюминия оловом, свинцом, медью, магнием, кремнием и цинком структура литых сплавов обычно состоит из зерен алюминиевого твердого раствора, по границам которых располагается ограниченная сетка включений на основе меди и кремния. Чем ниже содержание меди, и выше скорость охлаждения, тем более мелкодисперсны включения. При высоком содержании железа могут появляться первичные кристаллы соединений

этого металла, чего в данной микроструктуре обнаружено не было. Следовательно, содержание железа в сплавах не превышает 0,3 %.

Мягкие структурные составляющие, располагающиеся в пространстве между зернами алюминия, имеют разнообразный состав, как на качественном (наличие или отсутствие магния), так и на количественном (различное соотношение олова и свинца) уровне. Это определяет разнообразие их свойств и расширяет диапазон температур плавления МСС, что предотвращает материал от заедания при возникновении нагрева при металлическом контакте.

Качественно микроструктуры сплавов АО-5,8 и АО-8,7 аналогичны, основное отличие заключается в легировании магнием и цинком. Увеличение содержания магния в составе алюминиевого сплава приводит к дополнительному легированию кроме матрицы также мягких включений, делая МСС сплава АО-5,8 более вариативными по составу. Повышение содержания цинка в сплаве не сказывается на составе МСС, однако приводит к его обнаружению в твердых включениях на основе меди и кремния.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

1. Изготовленные алюминиевые сплавы обладают однотипной микроструктурой: зерна алюминиевой матрицы, легированные магнием, цинком, медью и кремнием, в которой по границам зерен присутствуют мягкие включения олова и свинца, твердые включения θ -фазы и кремния. Сплавы отличаются количественным содержанием легирующих компонентов.

2. Все алюминиевые сплавы находятся в равновесном состоянии и соответствуют двойным диаграммам состояния.

3. Мягкие структурные составляющие характеризуются значительным разнообразием соотношений олова и свинца, а также локальным присутствием магния и цинка.

4. Цинк и магний преимущественно присутствуют в твердом растворе алюминия и отдельных включений не образуют. В сплаве АО-5,8 магний также входит в состав мягких структурных составляющих.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Поверхность алюминиевых сплавов АО-5,8 и АО-8,7 в результате сорокачасовых испытаний на износ претерпела значительные изменения (рисунок 6.1). Исследуемые поверхности сплавов были получены фрезерованием и перед трением имели характерную структуру со средней шероховатостью $R_a=0,7$ мкм (рисунок 6.1 а). После приработки в процессе трибологических испытаний шероховатость поверхности трения снизилась в 5-6 раз до $R_a=0,128$ мкм и $R_a=0,159$ мкм для сплавов АО-5,8 и АО-8,7 соответственно в виду сглаживания всех значительных выступов. На обоих образцах хорошо прослеживается направление трения: сплав АО-5,8, в отличие от АО-8,7 имеет ярко выраженное распределение МСС по направлению скольжения (рисунок 6.1 б). На направление трения в сплаве АО-8,7 указывает расположение царапин (рисунок 6.1 в).

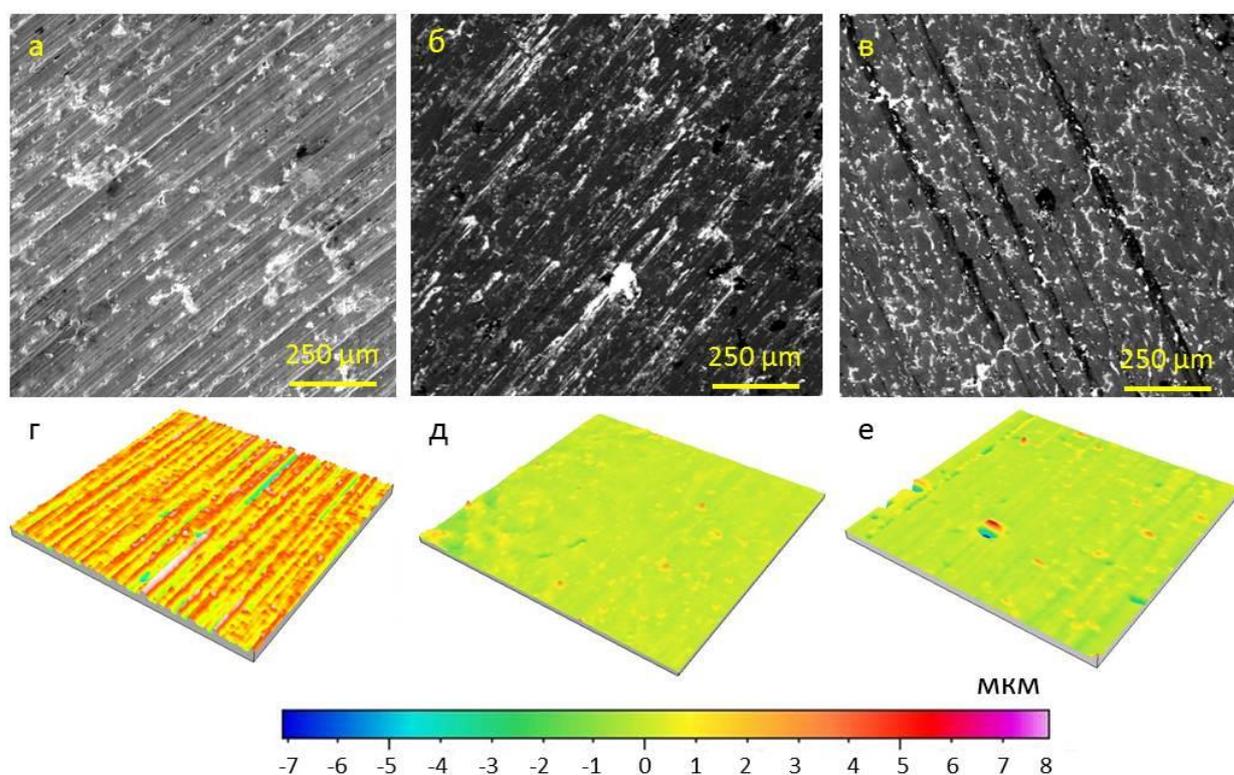


Рисунок 6.1 Шероховатость сплавов до трения (а, г) и шероховатость поверхностей трения сплавов АО-5,8 (б, д) и АО-8,7 (в, е) после трибологических испытаний

6.1 Исследование вторичных структур на поверхности трения сплава АО-5,8

Одним из основных механизмов обеспечения антифрикционных свойств в условиях смешанного трения сплава АО-5,8 при работе в паре трения является создание на поверхности участков, покрытых тонким слоем, содержащим олово и свинец (рисунок 6.2). Такая пленка также переносится на стальное контртело, что локально сводит трение к контакту между оловянно-свинцовыми фазами, предотвращая прямой металлический контакт между основами трущихся материалов [115]. Оба этих металла характеризуются низкой твердостью и пределом прочности на сдвиг, что затрудняет схватывание. Площадь, занимаемая такой пленкой, и ее толщина, а, следовательно, и эффективность мягких структурных составляющих как твердой смазки, определяется интенсивностью трения и по мере ее возрастания увеличивается.

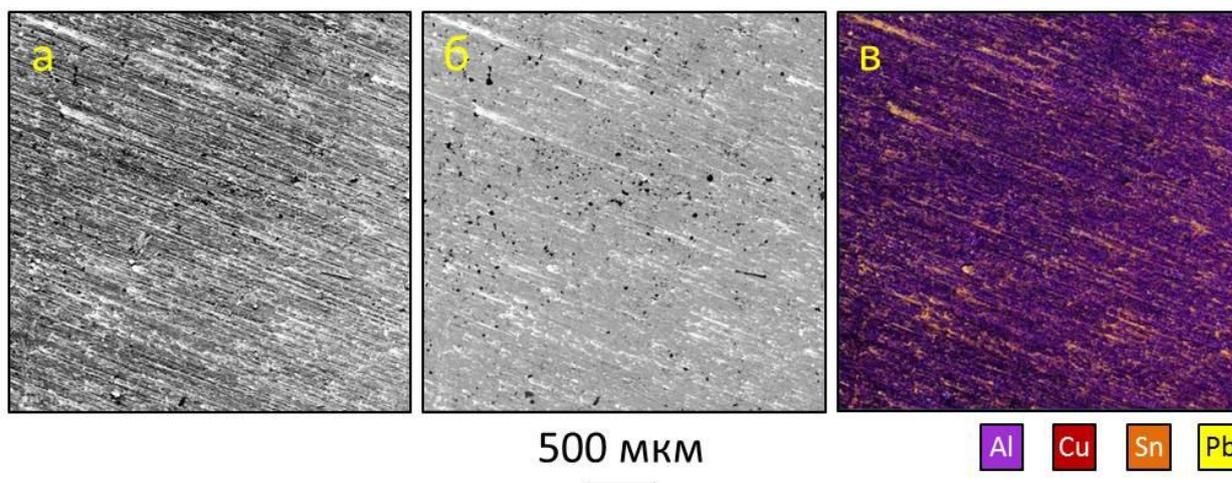


Рисунок 6.2 Поверхность трения сплава АО-5,8 при увеличении $\times 100$ крат, полученная в режиме вторичных электронов (а), отраженных электронов (б), и карта распределения элементов на данном участке (в)

Изменения структуры поверхности трения сопровождаются также изменениями в элементном составе (таблица 6.1). Небольшое проникновение электронов в материал при исследовании на сканирующем электронном микроскопе (1-2 мкм), позволяет проводить анализ поверхности трения, с

минимальным влиянием нижележащих слоев, не подвергнутых влиянию трения. Обильное распределение МСС, перенос углерода, кислорода и окисление поверхности привело к относительному снижению содержания алюминия в общем спектре практически в два раза с 77,7 % до 39,4 % (таблица 6.1). Снижение содержания твердых включений на основе меди и кремния с 2,9 % и 1,8 % до 1,9 % и 0,5 % соответственно также продиктовано не только износом, но и блокировкой сигнала оловянно-свинцовой пленкой и полимеризованной смазкой на поверхности. В свою очередь содержание олова, не смотря на обильное распределение по поверхности, незначительно снизилось. Это указывает на его активное участие в массопереносе на стальное контртело, а также на расходование в результате схватывания и отрыва от алюминиевого сплава [116]. Количество свинца, напротив, возросло – на рисунке 6.1 видно, что этот элемент преобладает в образуемой пленке твердой смазки. Значительное покрытие пленкой вторичных структур алюминиевой матрицы соответственно привело к снижению содержания цинка с 2,2 % до 1,4 %. Магний, который содержался как в матрице, так и в МСС, увеличил свою концентрацию в наблюдаемой области с 0,3 % до 0,6 %.

Кроме исходных компонентов сплава были также обнаружены элементы смазки и стального контртела. Содержание углерода ожидаемо резко возросло в 7 раз с 5,1 % до 34,6 % (таблица 6.1). Учитывая, что сплав проходил многоступенчатую очистку от остатков смазки, обнаруженный углерод присутствует не столько в виде отдельных загрязнений, сколько в виде устойчивых соединений с другими элементами. Концентрация кислорода также значительно возросла с 3,9 % до 15,1 % в виду значительного окисления и полимеризации поверхности трения. В частности, на этапе приработки происходит деформация неровностей, схватывание и локальный отрыв участков материала от основы, что сопровождается разрушением оксидной пленки и образованием ювенильной поверхности, которая быстро окисляется благодаря контакту с воздушной средой. Обнаружение 0,1 % железа на поверхности алюминиевого сплава объясняется массопереносом образовавшихся в результате схватывания свободных стальных частиц контртела. Сера и кальций во вторичных структурах являются результатом

длительного взаимодействия подшипника со смазкой в условиях граничного трения.

Таблица 6.1. Элементный состав поверхности трения сплава АО-5,8 при увеличении $\times 100$ крат

№ п/п	Объект исследования	Элементный состав, % масс.											
		Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	S	Ca
1	Поверхность до трения	77,7	3,7	2,1	2,9	1,8	2,2	0,3	5,1	3,9	-	-	-
2	Поверхность после трения	39,4	3,2	2,6	1,8	0,5	1,4	0,6	34,6	15,1	0,1	0,2	0,2
3	Относительное изменение содержания, %	50,6	86,5	123,8	65,5	27,7	63,6	200	678,4	387,2	-	-	-

Для более детального изучения и установления закономерностей нанесения и распределения обнаруженных элементов во вторичных структурах сплава, был изучен участок с большим разрешением при увеличении $\times 500$ крат (рисунок 6.3). На данном участке присутствуют все исходные структурные составляющие, а также борозды, натирь, налипы и каверны, образовавшиеся в результате трения (рисунок 6.3 в). Средний состав вторичных структур по всей видимой зоне 553×553 мкм представлен в таблице 6.2.

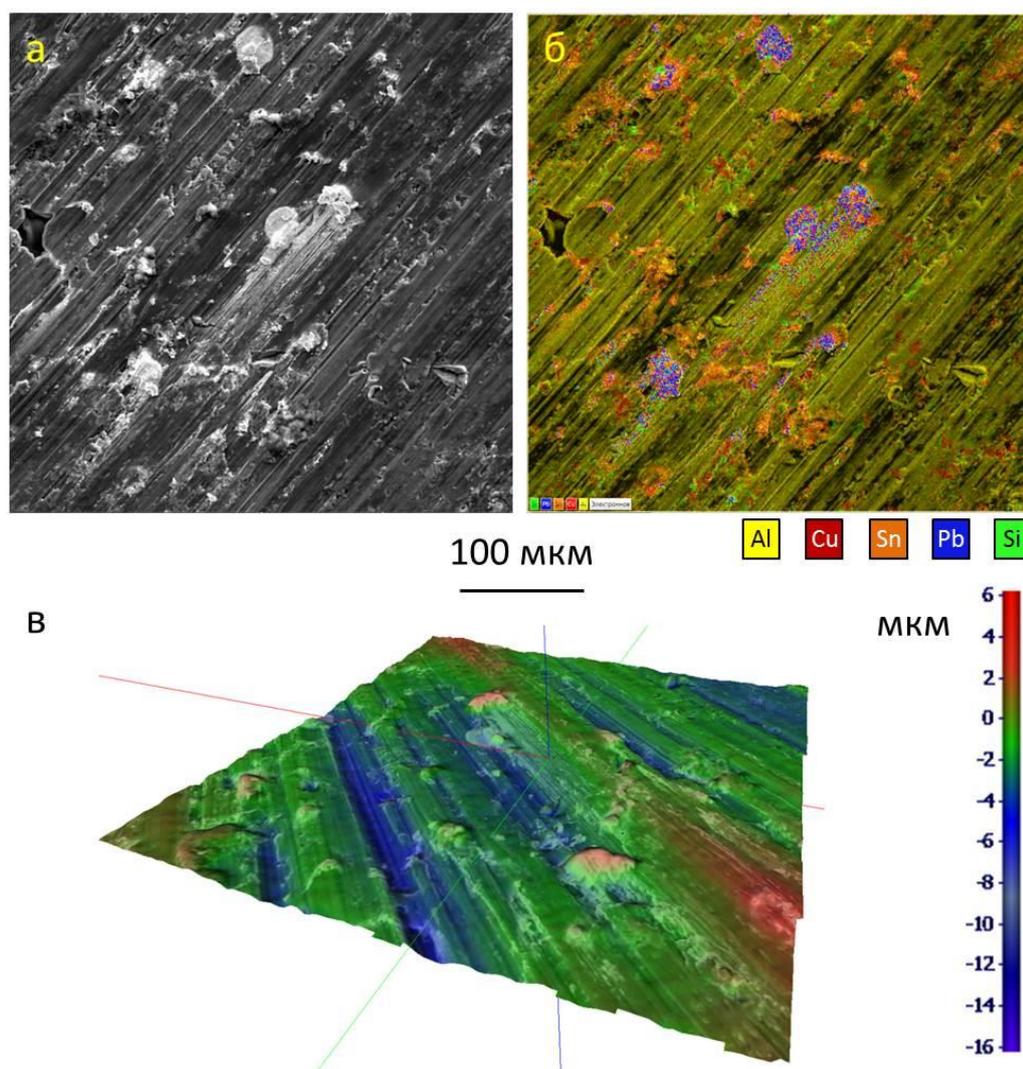


Рисунок 6.3. Характерный участок поверхности трения сплава АО-5,8 при увеличении $\times 500$ крат (а), карта распределения элементов (б) и топографическая карта участка (в)

Таблица 6.2. Элементный состав поверхности трения сплава АО-5,8 при увеличении $\times 500$ крат

№ п/п	Объект исследования	Элементный состав, % масс.											
		Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	S	Ca
1	Поверхность до трения	77,7	3,7	2,1	2,9	1,8	2,2	0,3	5,1	3,9	-	-	-
2	Поверхность после трения	39,5	3,9	4,7	2,0	0,4	1,5	0,6	31,3	15,5	0,2	0,3	0,1
3	Относительное изменение содержания, %	50,8	105,4	223,8	69,0	22,2	68,2	200	611,8	397,4	-	-	-

Состав элементов во вторичных структурах сплава на данном участке, в целом, коррелирует с общей картиной на более крупном участке поверхности трения: содержание алюминия, меди цинка и магния находится в тех же пределах с разницей 5–10 %. Содержание углерода и кислорода, равно как и элементов смазки и стального контртела на поверхности также сопоставимо с участком большей площади. Это указывает на то, что процессы, происходившие в данной области, характерны для всего пятна контакта образца. Исключение составляют МСС, содержание которых значительно больше. На рисунке 6.2 видно, что пленка, которую образуют олово и свинец, распределена неравномерно и на поверхности присутствуют участки, где она практически отсутствует. Для детального исследования был выбран участок, где визуально наблюдается большее количество МСС.

Для выявления закономерностей образования вторичных структур на данном участке были получены карты распределения обнаруженных элементов (рисунок 6.4), где видно, что в ряде случаев распределение носит неслучайный характер. Так, карта кальция практически полностью совпадает с распределением олова (рисунок 6.4 в, г). Схожее взаимодействие демонстрируют и свинец с серой (рисунок 6.4 и, к). Во втором случае видно, что практически каждое включение свинца крупнее 10 мкм обогащено серой. Это указывает на способность отдельных структурных составляющих реагировать с элементами смазки для образования новых композиций.

По сравнению с исходным состоянием, отчетливо видно выделение магния, который до этого находился в матрице и МСС примерно в равном количестве и зон повышенной концентрации не образовывал (рисунок 6.4 д). Все выделения магния, как видно на рисунках 6.4 е, ж, независимо от размера одновременно обогащены углеродом и кислородом. Углерод, в свою очередь, присутствует практически на всей поверхности сплава, однако его концентрация не постоянна и отличается в локальных участках. Карта распределения кислорода имеет ярко выраженную направленность и, в основном, повторяет расположение образовавшихся борозд. Наиболее вероятный механизм насыщения их кислородом связан с постоянным

разрушением и новообразованием оксидных пленок на более развитой поверхности. Увеличение площади ювенильной поверхности приводит к увеличению содержания кислорода. Его источником в трибосистеме является не только окружающая воздушная среда, но и С-О соединения, присутствующие в смазке. Окислены, в основном, магний и алюминий, что с точки зрения термодинамики естественно, т.к. алюминий и магний имеют наибольшее из рассматриваемых элементов сродство к кислороду.

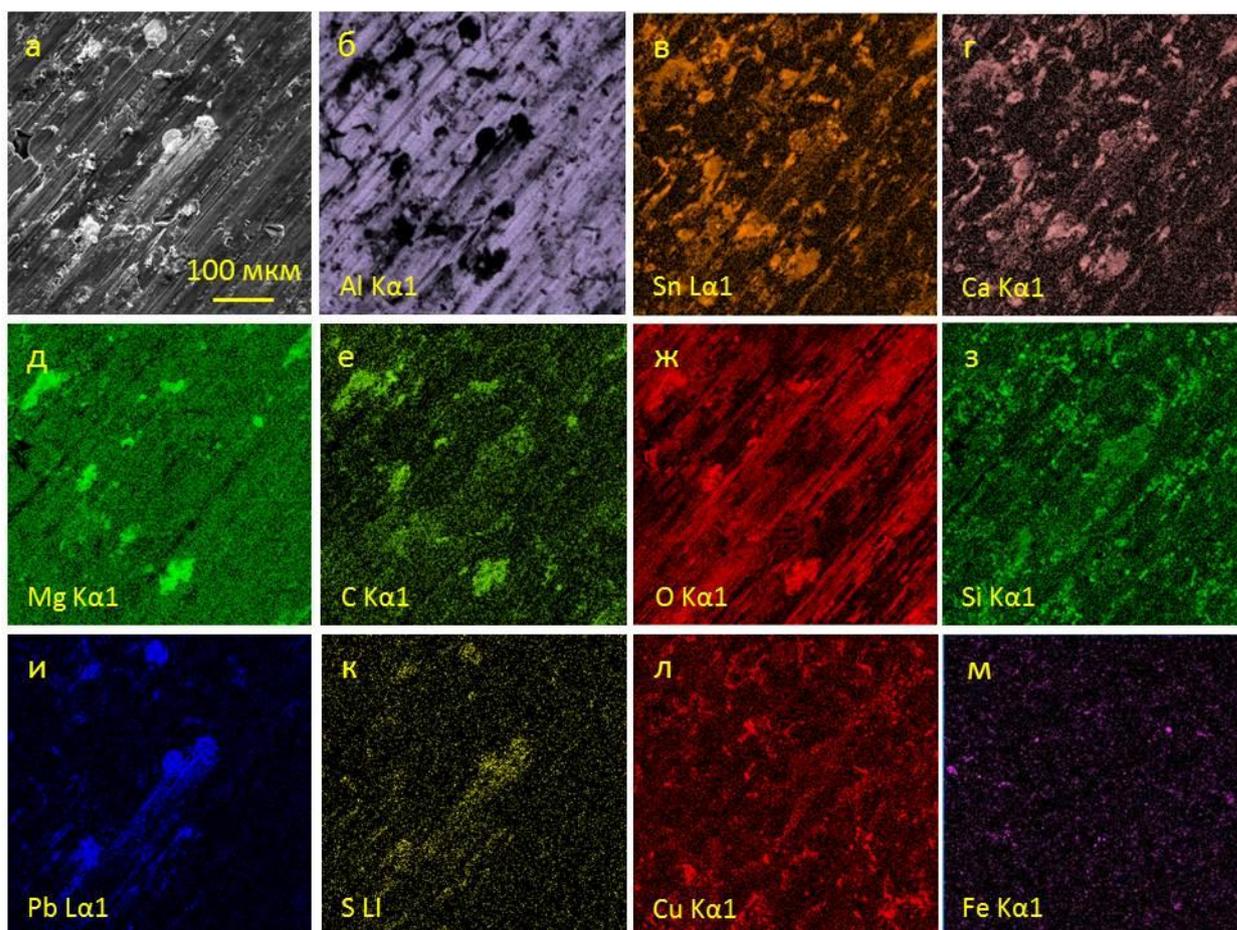


Рисунок 6.4. Снимок участка сплава АО-5,8 во вторичных электронах при увеличении $\times 500$ крат (а) и карты распределения алюминия (б), олова (в), кальция (г), магния (д), углерода (е), кислорода (ж), кремния (з), свинца (и), серы (к), меди (л) и железа (м) на данном участке

Структура меди, в целом, сохранилась: на рисунке 6.4 л видна ограниченная сетка из интерметаллида θ -фазы. При этом, кроме отдельных включений, видны также области, насыщенные медью более других участков матрицы, что указывает на возможность ее перераспределения по поверхности при трении. Единственный элемент, распределение которого осталось неизменным – цинк. Другой исходный элемент сплава – кремний – в ходе трибологических испытаний значительно перераспределился по поверхности, образовав зоны повышенной концентрации. На рисунке 6.4 з видно, что кремний на поверхности трения присутствует не только в виде отдельных мелких включений, но, как и медь, в виде совокупности тонких ограниченных в размере непрерывных пленок. Достижение такого эффекта возможно при наличии мелкодисперсных субмикронных частиц твердых включений в трибосистеме, которые распределились по поверхности сплава с помощью жидкой смазки, кратковременно образуя высокодисперсную коллоидную систему. Факт обнаружения таких областей, дополнительно обогащенных углеродом и кислородом, после удаления остатков смазки и промывки чистящими агентами, указывает на полимеризацию масла. Образование субмикронных частиц твердых включений происходит за счет эрозии более крупных, на что также тратится энергия трения. Таким образом, вторичные структуры на сплаве АО-5,8 представляют собой металлополимерную пленку. В статьях отмечается позитивное влияние на трение подобных полимерных покрытий [117-119].

Железо присутствует на поверхности трения в виде мелких частиц размером до 20 мкм, которые отделились от стального ролика на этапе приработки либо схватывания и износа. Такие продукты износа задерживаются, как правило, мягкими включениями (рисунок 6.5).

По причине большого количества различных типов образовавшихся вторичных структур был проведен локальный анализ единичных спектров согласно схеме на рисунке 6.6. В данном случае обрабатывается сигнал с области размером $\sim 1 \text{ мкм}^3$, что позволяет анализировать конкретный состав определенного участка

вторичных структур вместо усреднения по видимой зоне. Результаты анализа представлены в таблице 5.3.

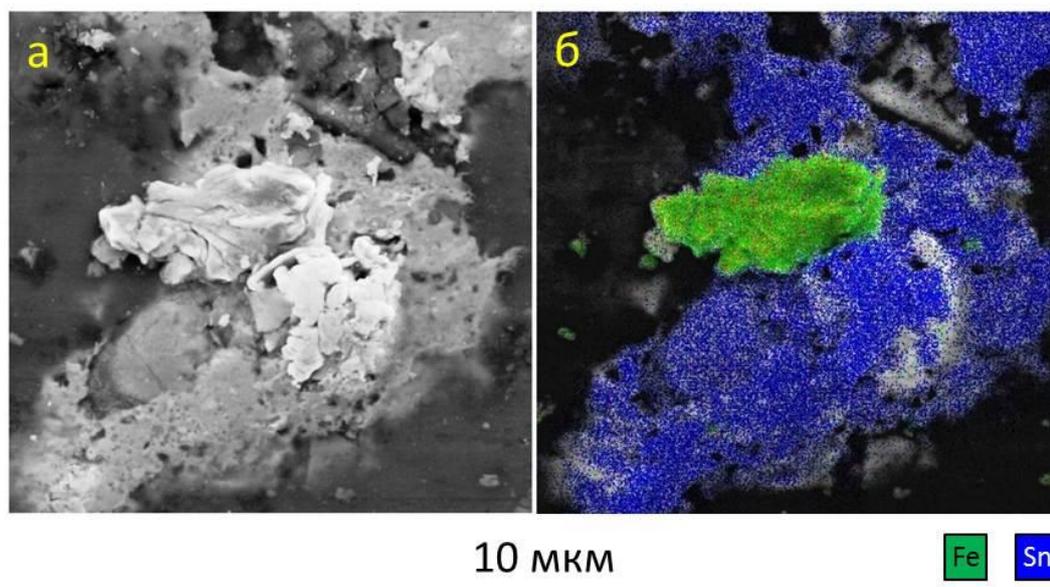


Рисунок 6.5 Участок захвата стальной частицы включением на основе олова (а) и карта распределения элементов участка (б)

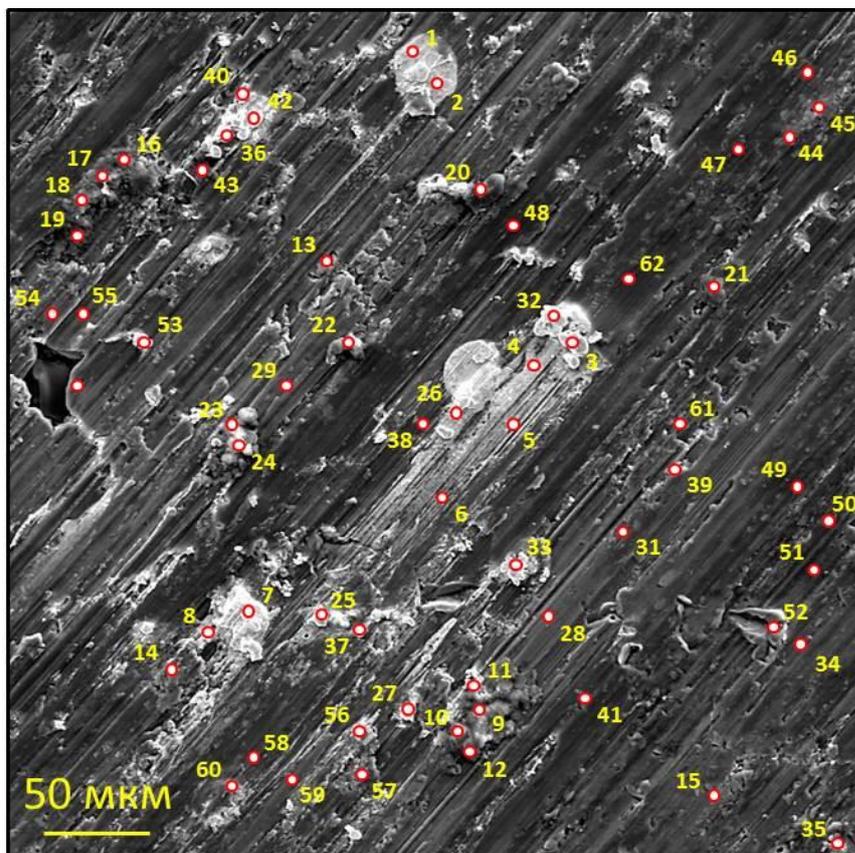


Рисунок 6.6. Схема расположения единичных спектров на участке поверхности трения сплава АО-5,8

Таблица 6.3. Элементный состав единичных спектров участка поверхности трения сплава АО-5,8

№	Элементный состав, % масс.														
	Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	S	Ca	K	Na	Cl
1	0	4,11	94,76	0	0	0	0	0	0	0	1,13	0	0	0	0
2	0,53	4,72	84,76	0	0	0	0	7,09	2,03	0	0,87	0	0	0	0
3	0,30	1,11	69,07	0,45	0,21	0,6	0	16,62	11,0	0	0,62	0	0	0	0
4	6,79	7,57	82,40	1,14	0	1,19	0	0	0	0	0,92	0	0	0	0
5	56,83	1,41	22,92	1,09	0,22	1,99	0,13	9,16	6	0	0,24	0	0	0	0
6	66,79	1,03	16,73	1,14	0,24	1,77	0,2	6,78	4,8	0	0,15	0	0	0,20	0
7	0,81	1,86	86,61	0,38	0,12	0,44	0	6,24	2,68	0	0,87	0	0	0	0
8	10,03	3,82	71,73	1,03	0,12	1,24	0,24	6,81	4,16	0	0,83	0	0	0	0
9	0,41	25,10	0,90	0,16	0,12	0,29	12,18	14,14	45,96	0	0,10	0,2	0,11	0	0,13
10	7,1	12,08	0,89	0,38	0,16	0,75	13,11	21,45	43,74	0	0,10	0,1	0	0	0,13
11	15,21	13,05	0,97	0,35	0,24	0,53	8,57	20,04	40,9	0	0	0	0	0,09	0,06
12	7,47	12,24	1,36	0,32	0,16	0,58	11,21	21,49	44,6	0,26	0,12	0	0	0,10	0,08
13	37,94	0,30	0	43,56	0,9	0,93	0,19	11,77	2,26	0,21	0	0	0	0	0
14	34,36	4,23	1,48	24,12	0,27	0,71	0,26	6,8	26,49	0	0	0	0	0	0,23
15	46,35	0,25	0	39,06	0,55	0,8	0,15	8,93	2,13	0,17	0	0	0	0	0
16	3,49	27,36	0,61	0,54	0,11	0,83	12,17	15,2	38,76	0	0,17	0,21	0,20	0,10	0,23
17	1,11	20,43	2,46	0,93	0,91	0,6	11,66	22,92	36,31	1,7	0,25	0,3	0,13	0,17	0,11
18	4,56	6,85	0,93	0,59	1,93	0,94	12,44	26,38	41,54	1,5	0,4	1,13	0,51	0,30	0
19	4,84	16,8	0,57	3,36	1,44	0,69	10,7	19,84	41,35	0	0,13	0	0	0	0,16
20	12,55	30,16	1,59	0,4	0,18	0,71	6,69	8,81	38,51	0	0	0,16	0,24	0	0
21	10,39	13,12	1,31	0,42	2,03	0,62	9,19	17,38	45,24	0	0	0,11	0,10	0	0,08
22	2,11	0,81	1,22	0,18	0,51	0,26	12,48	21,74	45,39	1,21	1,24	9,06	1,77	0,63	0,22
23	4,86	24,04	1,46	0,28	3,58	0,36	9,6	17,33	37,99	0	0,09	0,12	0,09	0,11	0,09
24	2,06	31,64	1,84	0,27	0,18	0,62	12,19	10,55	40,22	0	0,14	0,15	0	0	0,15
25	0,87	96,57	1,15	0,46	0	0,54	0	0	0	0	0	0,10	0,31	0	0
26	8,31	75,39	5,03	0,97	0,07	2,06	0,12	0	6,89	0	0	0,88	0,27	0	0
27	5,19	41,1	4,49	0,54	0,25	0,64	5,47	12,91	29,07	0	0	0,33	0	0	0
28	91,72	0	0	1	0,31	1,85	0,32	3,38	1,03	0	0	0	0	0,15	0
29	90,89	0	0	0,94	0,21	1,74	0,25	4,58	1,25	0	0	0	0	0	0
30	88,48	0	0	1,26	0,51	2,33	0,27	5,09	2,06	0	0	0	0	0	0
31	78,47	1,19	0	4,4	0,3	2,66	0	5,72	7,08	0	0	0	0	0,18	0
32	0,47	96,80	1,7	0,36	0	0	0	0	0	0	0	0,37	0,30	0	0
33	0,24	1,11	79,36	0	0	0	0	12,12	6,11	0	1,05	0	0	0	0
34	86,92	0	0	1,46	0,46	2,52	0,29	6,52	1,61	0	0	0	0	0	0
35	4,35	10,54	1,55	1,44	0,68	0,88	0,29	0	29,36	49,78	0	0,13	0	0,49	0

№	Элементный состав, % масс.														
	Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	S	Ca	K	Na	Cl
36	71,45	4,17	2,03	1,39	0,42	2,12	0,18	10,97	7,27	0	0	0	0	0	0
37	37,96	15,19	3,72	1,20	0,37	1,87	1,36	11,11	26,91	0	0	0	0,13	0	0,18
38	41,39	2,34	36,33	1,99	0,18	1,38	0	8,45	7,61	0	0,33	0	0	0	0
39	76,55	1,74	0	0,99	0,26	1,75	0,27	7,97	10,35	0	0	0	0	0	0
40	1,44	8,67	61,99	0,54	0,16	0,40	1,02	15,97	9,35	0	0,45	0	0	0	0
41	78,48	0	0	1,34	0,82	2,70	0,16	6,86	9,47	0	0	0	0	0,17	0
42	5,89	77,00	3,43	0,63	0	0,95	0,4	6,02	5,27	0	0	0,22	0,20	0	0
43	62,97	0,74	0,38	1,24	0,37	1,70	0,25	18,85	13,32	0	0	0	0	0,2	0
44	63,28	1,87	0	10,51	0,95	1,97	0,29	7,05	13,68	0	0	0	0	0	0
45	55,46	3,84	0,98	1,65	0,36	1,70	1,16	10,88	23,97	0	0	0	0	0	0
46	56,05	7,90	2,23	0,93	0,35	1,55	1,94	7,59	21,35	0	0,1	0	0	0	0
47	59,13	5,63	1,08	12,9	0,76	1,60	0	7,97	10,52	0	0	0	0	0	0
48	73,26	7,69	2,39	0,9	0,26	2,07	1,04	6,23	6,17	0	0	0	0	0	0
49	71,17	1,91	0,97	1,93	0,84	1,92	0,32	5,9	15,03	0	0	0	0	0	0
50	52,34	1,85	7,21	2,12	1,70	1,87	0,11	13,53	19,17	0	0,1	0	0	0	0
51	69,64	0,32	0	1,55	0,47	2,57	0,22	20,95	3,89	0,25	0	0	0	0	0
52	39,57	8,03	2,85	3,70	12,13	2,52	0,24	11,72	18,16	0,6	0	0,10	0	0	0
53	56,35	3,47	2,58	2,44	4,02	3,77	0,43	10,76	16,17	0	0	0	0	0	0
54	93,58	0	0	1,95	0	3,42	0,32		0,73	0	0	0	0	0	0
55	90,51	0	0	0,8	0,26	1,29	0,33	5,49	1,32	0	0	0	0	0	0
56	33,80	6,87	26,44	10,39	1,71	2,25	0,29	8,95	8,61	0	0,31	0	0	0	0
57	65,76	3,22	1,32	5,01	1,12	3,78	0,16	5,72	13,93	0	0	0	0	0	0
58	81,74	0	0,57	1,06	0,15	1,75	0,29	7,94	6,51	0	0	0	0	0	0
59	57,39	3,71	18,71	1,44	0,21	1,90	0,12	8,57	7,51	0	0,27	0	0	0,18	0
60	10,85	39,30	9,24	0,40	0,25	0,95	3,44	14,28	20,94	0	0	0,14	0,18	0	0
61	80,02	1,50	0	1,73	0,38	2,78	0,18	10,16	2,72	0	0	0	0	0,17	0
62	71,41	0	0	0,84	0,31	1,56	0,22	6,70	18,96	0	0	0	0	0	0

Сопоставление данных из таблицы 6.3 со снимком в топографическом контрасте участка сплава АО-5,8 (рисунок 6.6) позволяет определить участки, где произошла полимеризация сравнительного большого объема смазки. Такие области характеризуются большим количеством углерода (> 26 %) и кислорода (>45 %) и выглядят как массив аморфного материала. Такие участки (например, спектры № 16-19, № 22), как следствие, содержат все элементы, входящие в состав смазки (кальций, калий, хлор, сера), а также элементы сплава.

Мягкие структурные составляющие вследствие распределения по площади тонкой пленкой демонстрируют разные концентрации в локальных зонах. Содержание свинца на поверхности трения варьируется от 0,38 % (спектр № 43) до 94,76 % (спектр № 1). В большинстве включений, где свинца более 10 %, стабильно обнаруживается сера, что также соответствует картам распределения этих элементов (рисунок 6.4 и, к). Ее содержание в этом типе вторичных структур лежит в диапазоне от 0,09 % до 1,13 % и прямо пропорционально содержанию свинца (рисунок 6.7 а). Наибольшее содержание серы на уровне 1,22 % обнаружено в спектре № 22, который, однако, является полимеризовавшимся фрагментом смазки. Характерно, что количество серы, обнаруженное в этом фрагменте, соответствует концентрации серы в применяемом масле M14B2 (таблица 2.5). Постоянное присутствие серы в свинцовых образованиях указывает на формирование сульфида свинца путем трибохимической реакции с присадками на основе серы из смазки.

Кальций, также изначально присутствующий в смазке в ограниченном количестве, как правило, до 1 %, обнаруживается на участках с повышенным содержанием олова и, в целом, коррелирует с ним (рисунок 6.7 б). Максимальная концентрация кальция, как и в случае с серой, находится в спектре № 22. Другие компоненты смазки – калий, натрий и хлор – имеют спорадический характер присутствия.

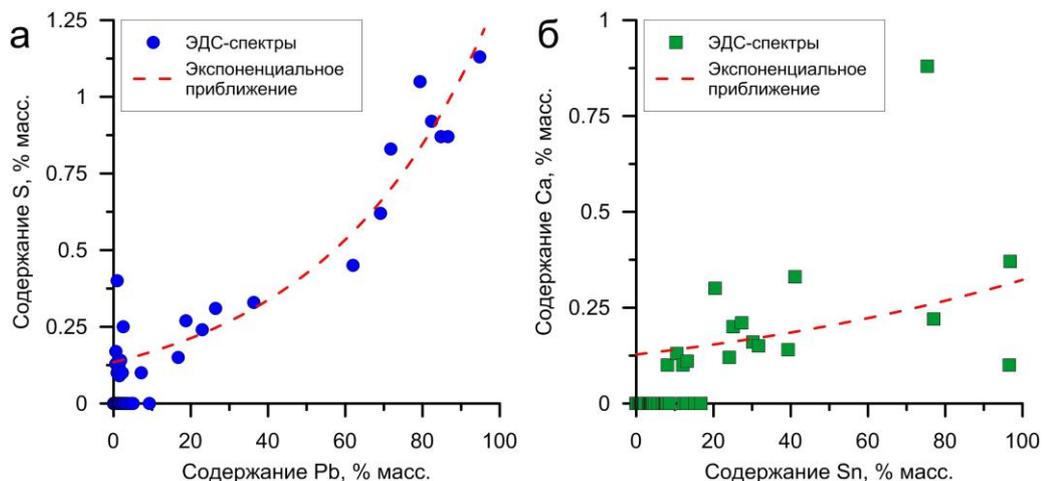


Рисунок 6.7. Содержание серы в свинцовых включениях (а) и содержание кальция в оловянных включениях (б)

Алюминиевая основа сплава повсеместно содержит значительное количество кислорода и покрыта углеродом. Среднее содержание углерода на участках матрицы (спектры с доминирующей долей алюминия) составляет $\sim 13\%$. В условиях квазинепрерывного контакта поверхности трения с условно бесконечным количеством смазки, очевидно, существует предел его адсорбции. Обнаруженное количество, следовательно, является достаточным для полимеризации и формирования выгодных вторичных структур. При трении такой слой способен разрушаться вследствие механического воздействия и образовываться вновь.

Кремний, в исходной микроструктуре образующий только отдельные включения, во вторичных структурах был обнаружен во всех спектрах, кроме исключительно свинцовых или оловянных фаз. Это указывает на наличие массопереноса этого элемента по трущемуся материалу.

На локальных спектрах заметно увеличение цинка преимущественно на участках алюминиевой матрицы. В исходном состоянии его содержание не превышало $2,3\%$, в то время как на поверхности трения обнаружены участки с концентрацией до $3,78\%$ Zn. В данном случае, возможно, происходит диффузионная подкачка этого элемента к поверхности сплава из нижележащих слоев для повышения его износостойкости на критических участках. Значительные, как в исходном состоянии, по размеру включения на основе меди встречаются реже. Во-первых, это связано с покрытием пленкой вторичных структур включений θ -фазы, блокирующих сигнал. Во-вторых, присутствует перенос отделившихся мелких частиц θ -фазы по поверхности трения.

Существенные изменения на поверхности трения связаны с магнием. В исходном состоянии его нормальная концентрация составляла менее $0,5\%$ в матрице или МСС. После трибологических испытаний были обнаружены значительные по площади участки с увеличенным содержанием магния до 13% . Это указывает на возможность магния выделяться из состава сплава с образованием зон повышенной концентрации. Аналогичное явление выделения меди из твердого раствора с оловом и сурьмой при трении описано в [121]. Этот процесс также сопровождается обогащением углеродом и кислородом.

6.2 Исследование подповерхностного слоя сплава АО-5,8

Произошедшие на поверхности сплава изменения указывают на их наличие также и в подповерхностном слое подшипника скольжения. На рисунке 6.8 а представлен участок выхода на поверхность мягкого оловянного включения, который может быть вызван двумя причинами. Во-первых, трение является причиной возникновения пластических деформаций в подповерхностном слое алюминиевой матрицы. Олово и свинец, обладающие более низким сопротивлением сжатию, выдавливаются на поверхность. Во-вторых, в зонах наиболее интенсивного трения происходит локальный разогрев поверхности и нижележащего слоя. В этом случае выделение МСС происходит за счет разницы в коэффициентах линейного расширения. Эти механизмы могут реализовываться при трении как одновременно, так и независимо друг от друга. В данном случае, вероятно, основной выдавливающей силой являлась пластическая деформация, на что указывает характерная форма каверны в межзеренном пространстве, где изначально находилось олово. Также практически все мягкие включения, имеющие сообщение с поверхностью, стабильно характеризуются отклонением центральной оси в направлении вектора трения, что также обусловлено деформацией подповерхностного слоя.

При этом, не смотря на направление выдавливания олова, было обнаружено наличие элементов смазки во всем объеме включения (рисунок 6.8 б, в). Как и на поверхности трения было обнаружено соответствие между распределениями свинца и серы. Для серы характерно ограниченное проникновение вглубь точно по карте распределения свинца на глубину ~20 мкм. Интенсивность сигнала, а, следовательно, и концентрация у поверхности выше. Отчасти это связано с концентрацией самого свинца на данном участке, с другой стороны ее содержание в подповерхностном слое ограничено скоростью диффузии и небольшим исходным содержанием в системе.

Проникновение кальция и калия характеризуется в большей степени распределением олова. Глубина проникновения этих элементов больше, чем у серы

и находится в пределах ~ 30 мкм. В малом оловянном включении, расположенном на данном участке ниже основного, следы кальция и калия отсутствуют (таблица 6.4) ввиду отсутствия контакта данного включения с поверхностью, что может указывать на диффузионный характер проникновения элементов с поверхности.

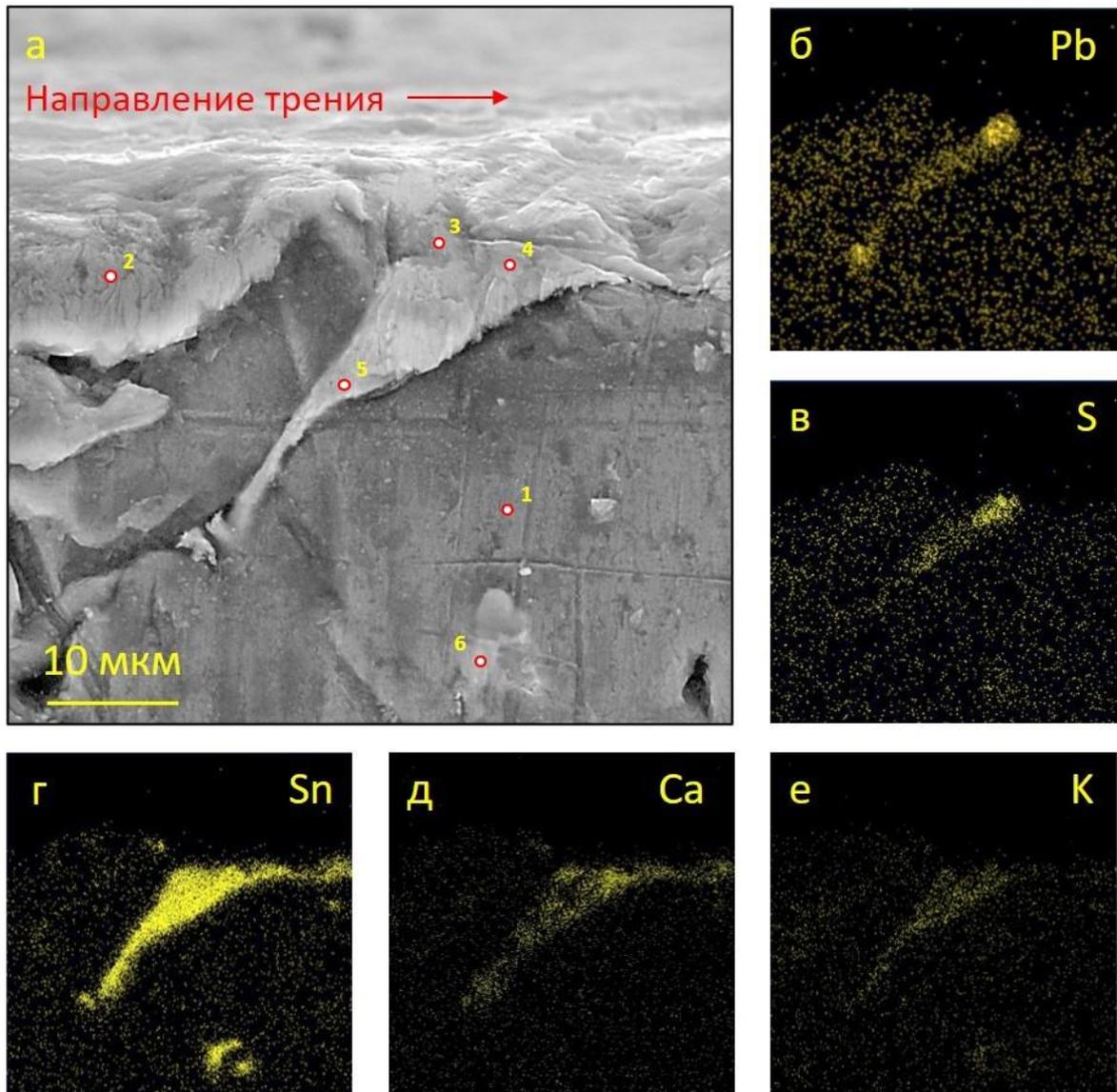


Рисунок 6.8. Участок выхода на поверхность мягкого включения на основе олова сплава АО-5,8 при увеличении $\times 5000$ крат (а) и карты распределения свинца (б), серы (в), олова (г), кальция (д) и калия (е) на этом участке

Таблица 6.4. Анализ локальных зон оловянного включения в подповерхностном слое сплава АО-5,8

Номер спектра	Элементный состав, % масс.												
	Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	K	S	Ca	Na
1	89,51	0	0	2,02	0,12	1,54	0	5,34	1,47	0	0	0	0
2	74,41	0	0	3,08	0,10	3,11	10,47	11,77	7,53	0	0	0	0
3	26,05	42,28	17,64	0,87	0,13	2,97	0	7,27	2,13	0	0,16	0	0,10
4	32,96	59,73	0	1,45	0	1,53	0	0,79	2,16	0,25	0	0,82	0,30
5	1,41	93,76	0	0	0,18	0	0	1,73	2,81	0,08	0	0,11	0
6	31,58	55,70		2,33	0	1,12	0	3,08	6,19	0	0	0	0

Анализ характерных участков показал также наличие небольшого количества натрия, который был найден исключительно в спектрах на поверхности трения и вглубь не переносится (таблица 6.4). Кальций присутствует в значительном количестве на поверхности в местах оловянных выделений (спектр 4). На его способность проникать по всему объему включения, контактирующего с зоной трения, указывает его наличие в спектре 5. Разница в концентрации составляет ~87 %, что согласуется с диффузионным характером проникновения. Калий демонстрирует аналогичный механизм распределения, отличаясь от кальция лишь содержанием во вторичных структурах.

Пластически деформированный участок алюминиевой матрицы (спектр 2) в отличие от исходного состояния характеризуется повышенным содержанием цинка (3,11 % Zn). При этом содержание цинка в спектре 1, который предположительно находится вне зоны влияния трения, наоборот, меньше, чем в исходном состоянии (1,53 % Zn), что указывает на наличие механизма подкачки данного металла из основы сплава к поверхности трения. Аналогичное явление отмечается для многокомпонентных материалов при сварке трением непосредственно в зоне наиболее интенсивного трения [121].

Таким образом, компоненты смазки участвуют не только в образовании вторичных структур на поверхности трения, но и способны проникать вглубь сплава. В результате на поверхность трения подается уже частично адаптированный к процессу материал.

Значительное содержание магния отмечено в спектре 2, т.е. в алюминиевой матрице около поверхности трения. Необходимо отметить практическое отсутствие магния в спектрах, снятых в местах, где основой является олово и в алюминиевой матрице в глубине (спектр 1). Это подтверждает высказанное выше предположение о преимущественном переносе магния на поверхность трения и о его положительном воздействии на трибологические характеристики. Содержание магния в спектре 2 превышает его растворимость в алюминии в твердом состоянии. Поэтому можно предположить, что большая часть магния выпала из твердого раствора на основе алюминия. Согласно диаграмме состояния Al-Mg в равновесном состоянии магний не может выпасть из твердого раствора при его содержании в сплаве 1,5 %. Следовательно, подобное содержание магния в данном спектре является следствием прохождения несамопроизвольного процесса при трении. Прохождение таких процессов протекает с отрицательным производством энтропии, снижая общее производство энтропии и снижая интенсивность изнашивания.

Другой характерный участок сплава АО-5,8 представлен на рисунке 6.9 а. Пластичная алюминиевая матрица также заметно деформирована в направлении трения, что привело к выдавливанию МСС. Наличие твердого интерметаллида CuAl_2 у поверхности способствовало ограничению пластической деформации, так как само включение на основе меди деформации не подверглось, несмотря на близкое расположение к поверхности трения. Тем не менее, возникающие сдвиговые напряжения привели к появлению трещин в хрупком включении θ -фазы.

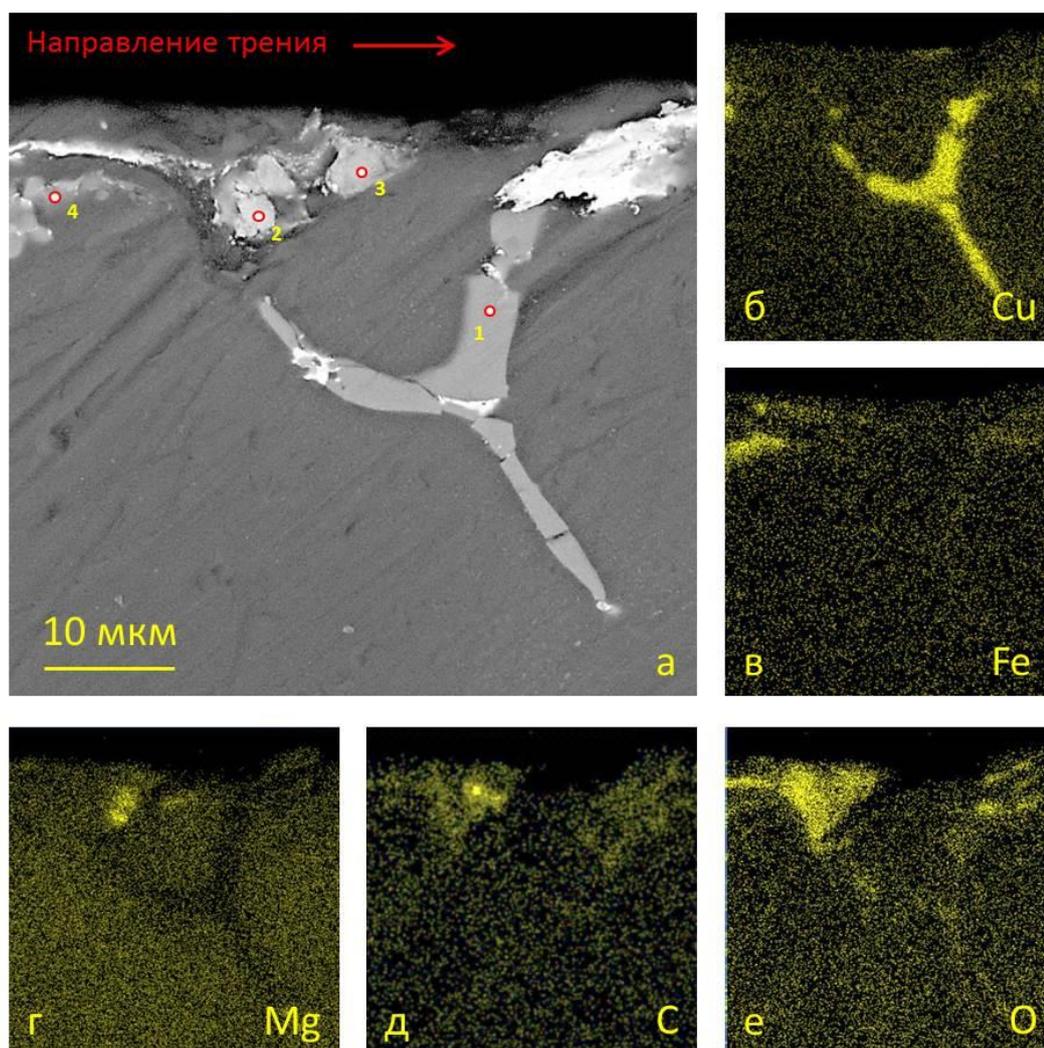


Рисунок 6.9. Участок выхода на поверхность мягкого включения на основе олова сплава АО-5,8 при увеличении $\times 5000$ крат (а) и карты распределения меди (б), железа (в), магния (г), углерода (д) и кислорода (е) на этом участке

Наличие следов стального контртела (рисунок 6.9 в) и отсутствие МСС в ранее заполненной ими области указывает на протекание жестких условий трения в данной локальной области. Об этом также свидетельствует значительное окисление участка и выделение магния (рисунок 6.9 г, е). Углерод также сконцентрирован на этом участке (рисунок 6.9 д), что коррелирует с данными, полученными при исследовании поверхности трения сплава.

ЭДС-анализ в локальных зонах описанных участков показал отсутствие какого-либо существенного изменения в элементном составе включения на основе меди (таблица 6.5). Наличие обнаруженных в небольших количествах углерода и

кислорода обусловлено пробоподготовкой. Следовательно, медь, в основном, влияет на образование вторичных структур механически, без образования новых соединений, а также обеспечивает благоприятные условия для трения по правилу Шарпи.

На основе магния образовался участок размером около 3-4 мкм². Новообразования подобного типа стабильно обогащены углеродом и кислородом на уровне ~20 % и ~40% соответственно. Необходимо отметить, что участки, обогащенные магнием на рисунках 6.8 и 6.9, характеризуются наибольшим содержанием углерода и кислорода. Это может служить показателем наиболее жестких условий трения на данном участке, что способствует прохождению не самопроизвольного процесса выделения магния из твердого раствора алюминия. В остальных участках сплава магний распределен практически равномерно.

Элементный состав спектра 3 (рисунок 6.9 а) характеризуется существенным количеством олова, что подтверждает его присутствие в данной полости в исходном состоянии и практически полное его расходование в процессе трения. Снижение количества МСС на данном участке увеличило контакт алюминиевой матрицы со сталью, в результате чего интенсифицировалось окисление алюминия.

Таблица 6.4. Анализ локальных зон около включения θ -фазы в подповерхностном слое сплава АО-5,8

Номер спектра	Элементный состав, % масс.												
	Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Cl	Fe	Ca	Na
1	50,39	0	0	48,71	1,10	0	0	3,37	1,12	0	0	0	0
2	15,57	6,39	0	3,05	0,11	0,44	12,7	21,8	39,4	0,10	0	0,21	0,23
3	37,50	33,67	1,13	0,87	0,13	2,97	0	9,67	14,82	0	0	0,24	0,0
4	69,58	4,28	0	2,81	0	3,04	0	8,18	10,13	0	1,81	0,0	0,17

Отличия по составу подповерхностного слоя и материала, неподверженного влиянию трения, продемонстрированы при исследовании изменения концентрации вдоль линии (рисунок 6.10). На участке, где отсутствуют какие-либо включения,

видно, что содержание алюминия – основного компонента матрицы – постепенно снижается относительно исходного своего состояния. Обеднение происходит на расстоянии 4-6 мкм от поверхности трения. Такое изменение содержания алюминия обусловлено, во-первых, его постепенным изнашиванием в ходе испытаний, во-вторых, увеличением в исследуемом объеме материала доли других компонентов сплава, что показано соответствующими линиями на рисунке 6.10.

Медь непосредственно на границе анализируемого участка характеризуется резким увеличением содержания. Это вызвано распределением по поверхности трения субмикронных частиц, отделившихся от исходных крупных включений на основе меди в процессе трения (рисунок 6.9, 6.4). Во-вторых это может быть обусловлено различной скоростью изнашивания алюминия и медных соединений, обладающих большей прочностью: первый изнашивается быстрее из-за сравнительно небольшой твердости, увеличивая долю меди в общем объеме. Таким образом на поверхности трения естественным путем реализуется правило Шарпи.

Цинк и магний, не смотря на схожий характер изменения кривых, заключающийся в увеличении их содержания у поверхности, тем не менее имеют существенное отличие (рисунок 6.10). Резкому увеличению содержания предшествует участок, характеризующийся снижением содержания этих элементов относительно нормального состояния. Зона повышенного содержания для цинка начинается в 2-3 мкм от поверхности, а ее пик приходится непосредственно на поверхность трения. Снижение концентрации прослеживается на смежном участке длиной в 3-5 мкм. Для магния зона увеличенного содержания у поверхности и предшествующий обедненный участок примерно одинаковы по размеру и составляют 1-2 мкм в длину. Подобный профиль концентраций можно объяснить выделением магния из твердого раствора у поверхности трения. Как следствие снижается его концентрация в твердом растворе, что приводит к дальнейшей диффузии его и цинка к поверхности трения. Локальный минимум концентрации перед ее подъемом объясняется истощением магния в данном месте вследствие его диффузии к поверхности трения. Очевидно, диффузия из глубины материала к месту локального минимума концентрации в начальный период шла

медленнее, чем диффузия от места локального минимума к поверхности трения. Это может быть связано с более высокой температурой на участке от минимума концентрации до поверхности трения, чем на участке от глубины материала до минимума концентрации. Подобный характер изменения содержания указывает на модель насыщения поверхности трения магнием и цинком, в основе которого лежит их принудительный массоперенос из нижележащих объемов материала («подкачка»). Выпадение магния из твердого раствора является не самопроизвольным процессом, который сопровождается отрицательным производством энтропии.

Углерод и кислород обладают повышенной концентрацией у поверхности трения (рисунок 6.10). Постоянная деформация и абразивное влияние свободных частиц и контртела в результате привели к тому, что оксидированный слой достигает в глубину 3-4 мкм. Углерод, в основном, концентрируется на поверхности и в меньшей степени проникает вглубь сплава.

Таким образом, можно констатировать, что магний, цинк и медь активно участвуют в формировании выгодных вторичных структур.

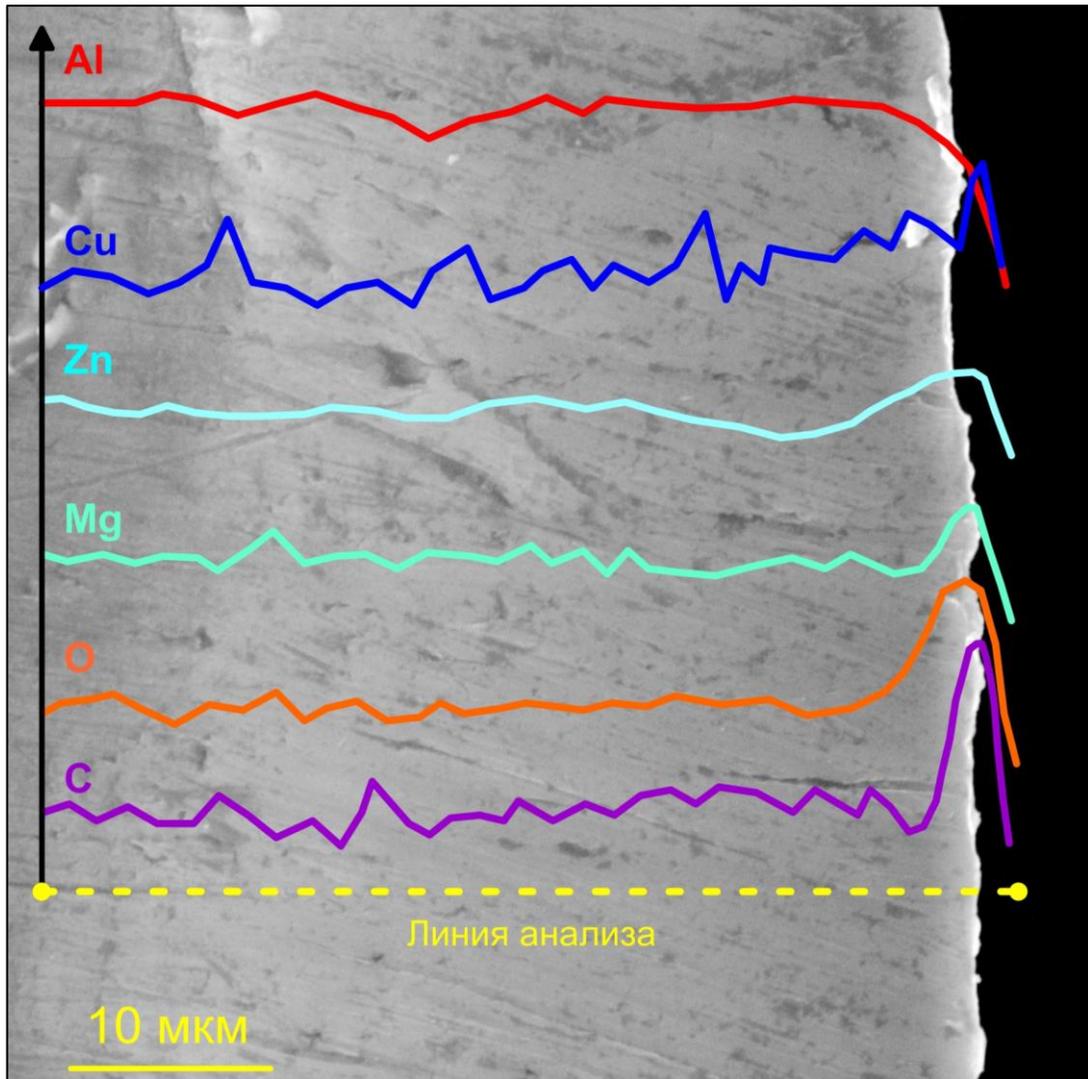


Рисунок 6.10. ЭДС-анализ изменения содержания углерода, кислорода, магния, цинка, меди и алюминия в подповерхностном слое матрицы сплава АО-5,8 вдоль линии после трения

6.3. Исследование вторичных структур на поверхности трения сплава АО-8,7

Поверхность трения сплава АО-8,7, обладающего наиболее низкой износостойкостью, отличается от поверхности трения сплава АО-5,8. Несмотря на большее содержание олова и свинца в исходном состоянии, после трибологических испытаний на поверхности МСС практически не обнаруживаются (рисунок 6.11). В основном на поверхности преобладают твердые включения на основе меди в алюминиевой матрице. Свинцовые и оловянные структурные составляющие представляют собой небольшие участки включений величиной до 50 мкм без

какого-либо упорядоченного распределения по поверхности трения (рисунок 6.11 в).

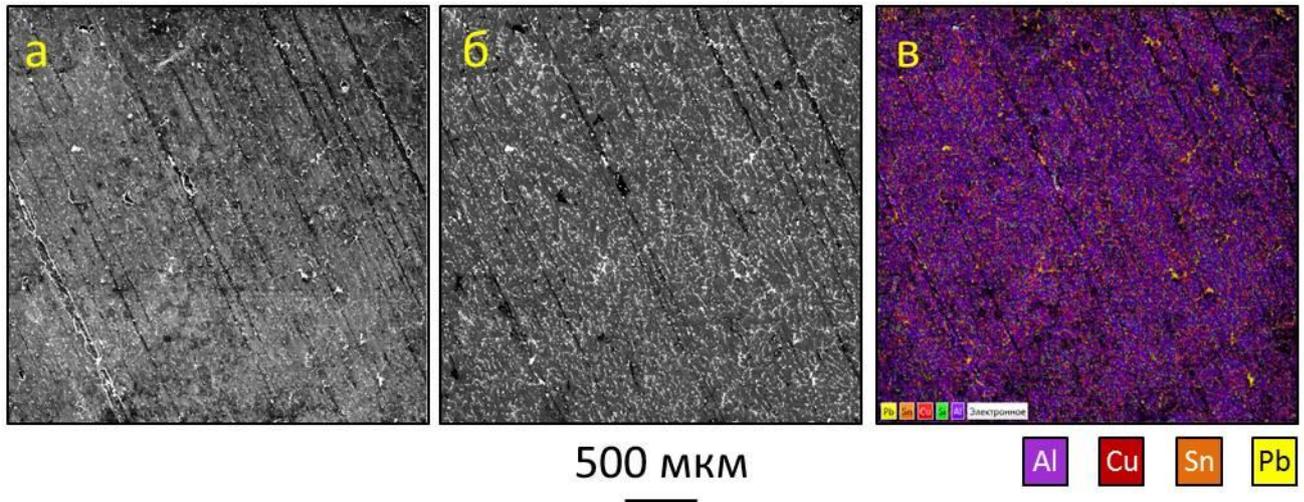


Рисунок 6.11. Поверхность трения сплава АО-8,7 при увеличении $\times 100$ крат, полученная в режиме вторичных электронов (а), отраженных электронов (б), и карта распределения элементов на данном участке (в)

Отсутствие пленки МСС на поверхности в результате привело к увеличению очагов схватывания и возникновению большего числа глубоких борозд. Вместе с этим образец характеризуется наличием достаточно большого количества полостей, которых на исследуемом участке было обнаружено сразу несколько. При исследовании исходного состояния подобные дефекты обнаружены не были, вследствие чего их можно считать новообразованиями в результате трения (рисунок 6.12 а). При детальном исследовании таких пор видно, что они ограничены зернами алюминиевой матрицы, имеющими правильную недеформированную форму, представляя собой, таким образом, исходную микроструктуру в трехмерном виде (рисунок 6.12 а). Такие каверны достигают размера до 100 мкм. В подобных полостях обнаруживаются следы присутствия олова и свинца. Такие же следы есть на поверхности трения у границы полости. Взаимное расположение такого участка и полости коррелирует с вектором трения. Таким образом, обнаруженные полости сформировались в результате истощения исследуемого объема в процессе трения оловом и свинцом, которые находились

там изначально. Как и в случае со сплавом АО-5,8, механизм подачи олова и свинца на поверхность трения обусловлен двумя аспектами: пластическая деформация и температура, которая в локальных участках сплава АО-8,7 могла быть гораздо большей и достаточной для увеличения пластичности вследствие большего числа очагов схватывания. Таким образом, расход МСС в процессе трения является главной составляющей массового износа сплава АО-8,7.

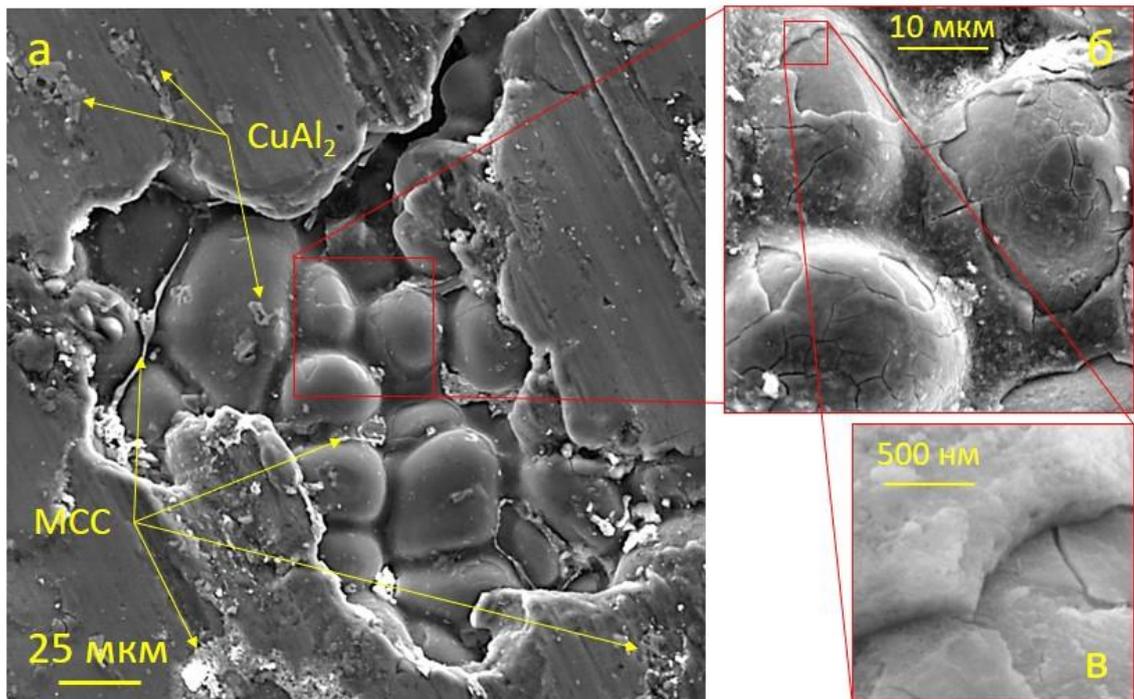


Рисунок 6.12. Полость, образованная в результате трения на поверхности сплава АО-8,7, при увеличении $\times 1000$ крат (а), $\times 3000$ крат (б), $\times 50000$ крат (в)

Ювенильные зерна поверхности благодаря более глубокому расположению не являются частью поверхности трения. В процессе трибологических испытаний они были подвержены только контакту со смазкой. Характерная структура поверхности зерен указывает на формирование хрупкой оксидной пленки, сопровождающееся значительным трещинообразованием. Насыщенный кислородом хрупкий слой составляет $\sim 100-200$ нм и периодически скалывается отдельными участками (рисунок 6.12 б, в). Этот процесс повторяется на вновь образующихся участках ювенильного алюминия. Такое состояние матрицы абсолютно нехарактерно для алюминия, непосредственно контактирующего с

контртелом при трении. Отсутствие трещин указывает на формирование более пластичных вторичных структур главным образом за счет полимеризации.

Для подобных полостей также характерно отсутствие смазки внутри объема, хотя такая конфигурация должна способствовать ее значительному накоплению. Вероятно, из-за отсутствия контакта со стальным контртелом масло не подвергалось полимеризации, оставалось в жидком состоянии и было удалено при пробоподготовке чистящими агентами.

Для более детального изучения вторичных структур сплава АО-8,7 был выбран характерный участок (рисунок 6.13). Средний состав вторичных структур по всей видимой зоне представлен в таблице 6.5. Общей чертой образцов сплавов АО-5,8 и АО-8,7 является увеличение содержания углерода и кислорода на поверхности. В сплаве АО-5,8 среднее содержание углерода на поверхности составляет 31 %, в то время как в сплаве АО-8,7 – только 18 %. Такой разброс обусловлен наличием в первом случае участков полимеризовавшейся смазки, что в значительной степени составляет указанное значение. На поверхности сплава АО-8,7 таких участков обнаружено не было из-за более жестких условий трения, при которых все налипы и частицы со слабой адгезией к поверхности трения алюминиевого сплава отделялись и уносились. Концентрация алюминия и кислорода на поверхности трения сплава АО-8,7 соизмерима со сплавом АО-5,8.

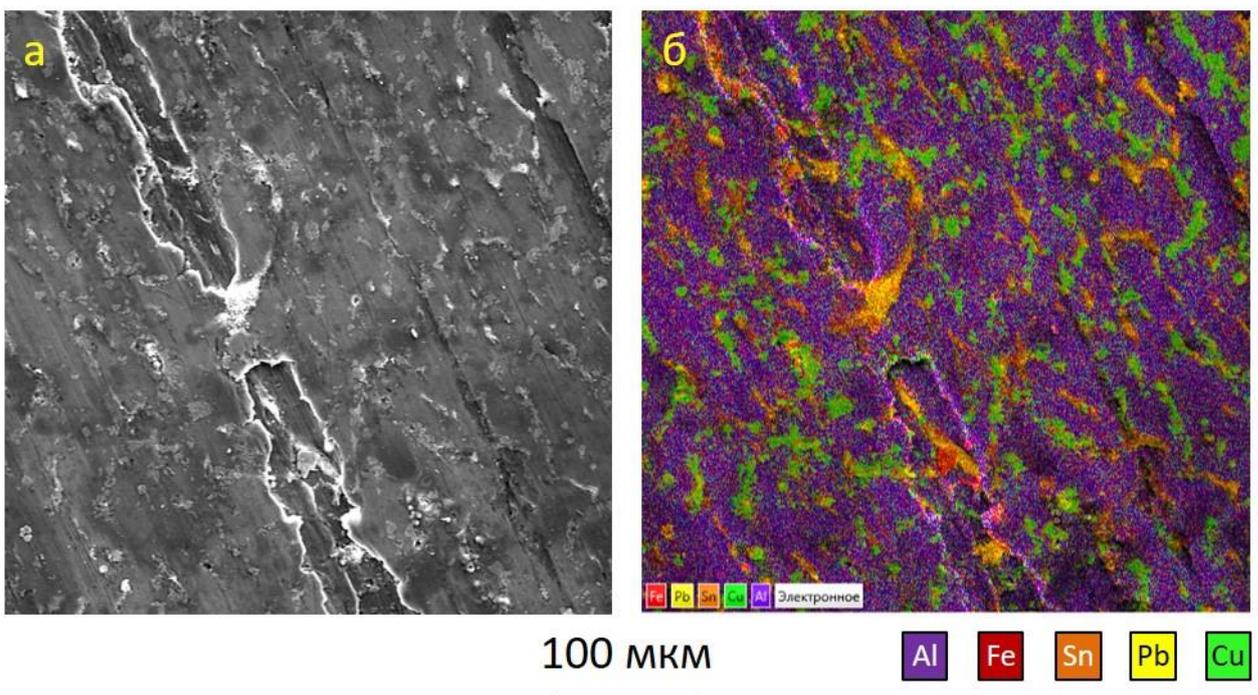


Рисунок 6.13. Характерный участок поверхности трения сплава АО-8,7 при увеличении $\times 500$ крат (а) и карта распределения элементов на этом участке (б)

Таблица 6.5. Элементный состав поверхности трения сплава АО-8,7 при увеличении $\times 500$ крат

№ п/п	Объект исследования	Элементный состав, % масс.											
		Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	S	Ca
1	Поверхность до трения	83,4	4,0	3,3	4,0	1,0	0,5	0,1	4,7	3,53	-	-	-
2	Поверхность после трения	49,2	2,7	0,9	4,5	0,25	4,2	0,1	19,0	17,6	1,4	0	0,2
3	Относительное изменение содержания, %	59,0	67,5	27,7	112,5	25	840	100	404,3	498,6	-	-	-

Полученные данные свидетельствуют также о существенных отличиях в образовании вторичных структур на поверхности. Содержание олова и свинца снизилось на 32,5 % и 72,3 % соответственно, в то время как в сплаве АО-5,8 на поверхности было обнаружено на 5 % и 123 % больше этих металлов по сравнению с исходным значением. Содержание меди в сплаве АО-8,7 после испытаний повысилось примерно на 12 %. Визуально включений θ -фазы на единицу площади больше, чем в сплаве АО-5,8, где снижение этого элемента составило 31 % против увеличения 12 % в сплаве АО-8,7. Кремний в обоих сплавах изнашивался практически одинаково: снижение составило 78 % и 75 % для сплавов АО-5,8 и АО-8,7 соответственно. Учитывая, что в последнем сплаве его было в 1,8 раза больше, можно утверждать, что характер расходования кремния в обоих случаях одинаков и сводится к механическому удалению с поверхности в виде свободных частиц износа.

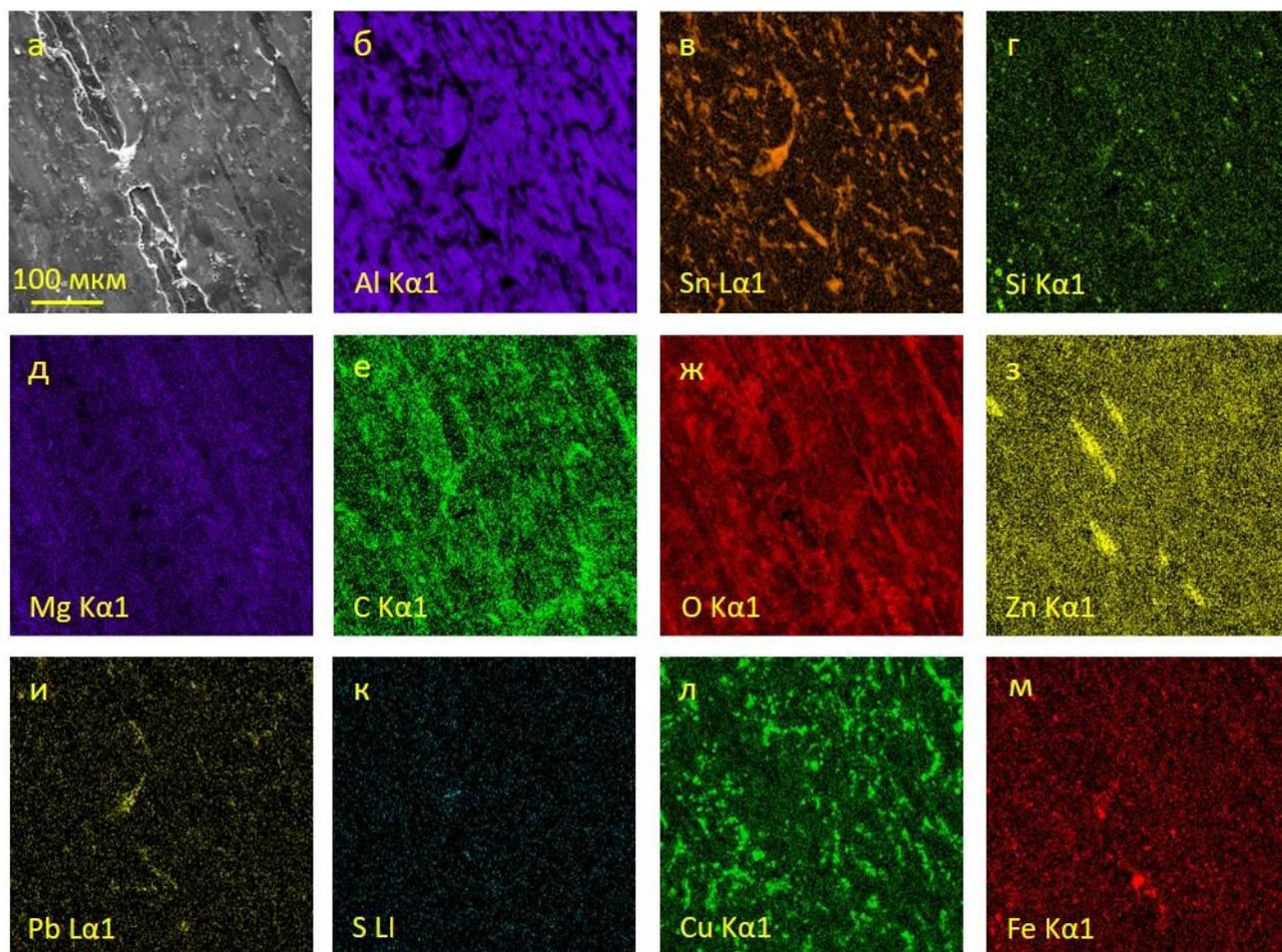


Рисунок 6.14. Характерный участок сплава АО-8,7 при увеличении $\times 500$ крат (а) и карты распределения алюминия (б), олова (в), кремния (г), магния (д), углерода (е), кислорода (ж), цинка (з), свинца (и), серы (к), меди (л) и железа (м) на данном участке

Закономерности образования вторичных структур, характерные для сплава АО-5,8, оказались неприменимы для сплава АО-8,7. Во-первых, при исследовании поверхности практически не было обнаружено выделений магния из твердого раствора с алюминием и тем более из мягких включений, не смотря на соразмерное исходное содержание (рисунок 6.14 д). Углерод и кислород в разной концентрации покрывают всю площадь, но в большей степени присутствуют в образовавшихся бороздах (рисунок 6.14 е, ж). Отмечается также заметное уменьшение количества кремния, который в отличие от сплава АО-5,8, представлен только отдельными частицами на поверхности (рисунок 6.14 г). Свинец присутствует на поверхности в ограниченном количестве (рисунок 6.14 и). Единственное значительное

включение свинца, содержащее также олово и достигающее 30 мкм, находится на линии широкой царапины, образовавшейся в результате трения. Царапина прерывается непосредственно в месте этой МСС и через 50 мкм продолжается вновь. Это указывает на реализацию механизма твердой смазки в данном конкретном участке. Большое количество продолжительных борозд на поверхности трения и малое количество МСС указывает на то, что механизм твердой смазки в процессе был исчерпан с расходом олова и свинца, в результате чего изменились и условия образования вторичных структур на поверхности. Как следствие, следы серы на сплаве АО-8,7 практически отсутствуют (рисунок 6.14 к). Олово присутствует на поверхности трения в концентрированном виде, без распределения и, как и в случае со сплавом АО-5,8, в нем есть следы кальция (рисунок 6.14 в). Значительную часть поверхности представляют собой включения θ -фазы ввиду своей большой твердости и износостойкости по сравнению с другими компонентами сплава (рисунок 6.14 л). Многочисленные включения θ -фазы на поверхности трения (рис. 6.13 б, 6.14 л) образуют ячеистую структуру, равномерно распределенную по всей поверхности трения. С учетом высокой твердости включений θ -фазы по сравнению с матрицей можно предположить, что таким образом трибосистема пытается уменьшить износ созданием структуры по правилу Шарпи. Это связано с истощением МСС. Железо, ввиду большей интенсивности трения, также было обнаружено в большем количестве и преимущественно во включениях олова. При этом характерен перенос более крупных фрагментов стального контртела (рисунок 6.14 м). Одно из основных отличий в образовании вторичных структур сплавов АО-5,8 и АО-8,7 заключается в формировании зон повышенной концентрации цинка, который в исходном состоянии отсутствовали, а в случае со сплавом АО-5,8 не были обнаружены и на поверхности трения. У сплава АО-8,7 зоны концентрации были выявлены, в основном, на границе образовавшихся борозд (рисунок 6.14 з). Учитывая размер царапин, их образование длилось на протяжении всего цикла испытаний и носит накопительный характер. Таким образом, можно предположить, что на данном участке, а именно на границе этой царапины, были наиболее интенсивные условия трения, а образование

обогащенных цинком зон алюминиевой матрицы явилось реакцией системы на такое трение. Это может быть связано с тем, что исходное содержание магния в сплаве АО-8,7 в 4 раза меньше, чем в сплаве АО-5,8. При недостатке магния несамопроизвольный процесс выделения из твердого раствора алюминия главным образом происходит с цинком. По-видимому, отрицательное производство энтропии по абсолютной величине при этом меньше, чем при выделении магния.

Для сравнения составов вторичных структур различных зон были исследованы локальные участки поверхности трения сплава АО-8,7 согласно схеме, представленной на рисунке 6.15. Результаты ЭДС-анализа представлены в таблице 6.6.

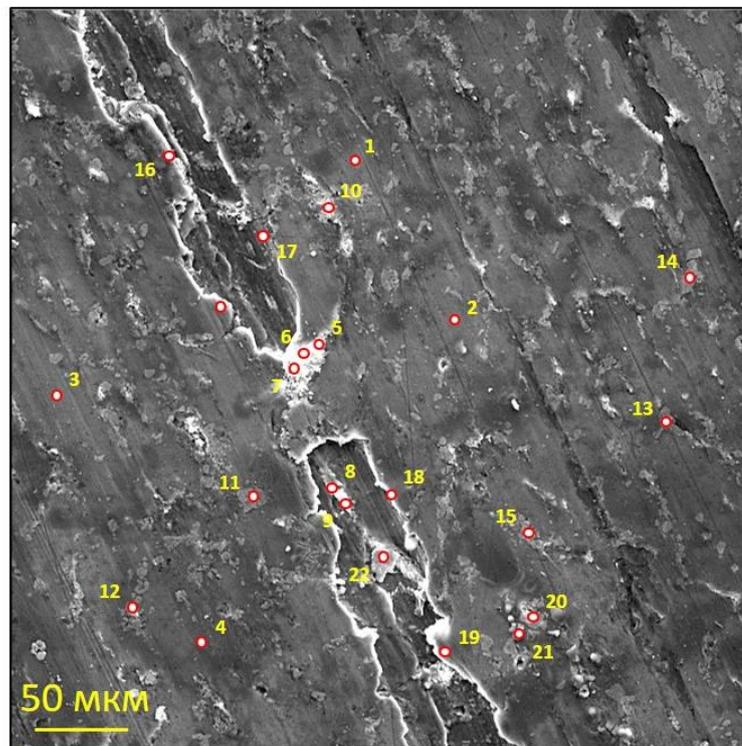


Рисунок 6.15. Схема исследования локальных спектров на участке поверхности трения сплава АО-8,7

Таблица 6.6. Элементный анализ вторичных структур на поверхности трения участка сплава АО-8,7

№	Элементный состав, % масс.														
	Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	S	Ca	K	Na	Cl
1	69,07	0,17	0,25	1,72	0,09	3,75	1,05	12,82	10,45	0,22	0	0	0	0,29	0
2	70,68	0	0,50	1,56	0	3,31	0	13,01	10,59	0	0	0	0	0,34	0

№	Элементный состав, % масс.														
	Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	S	Ca	K	Na	Cl
3	66,89	0,31	0,55	1,26	0	2,98	0,46	8,97	18,23	0	0	0	0	0,35	0
4	78,27	0	0	1,58	0,11	4,89	0,11	6,4	8,23	0	0	0	0	0,28	0
5	1,05	73,37	2,26	0,53	0,11	1,16	0,51	8,55	11,19	0	0,38	0,74	0	0,32	0
6	0,43	10,92	71,94	0,63	0,13	1,02	0	9,07	5,18	0,3	0,26	0	0	0	0
7	0,63	53,62	20	0,34	0,14	1,5	0,33	9,86	11,49	0	0	0,3	0	0,43	1,10
8	23,81	24,03	10,79	1,04	0,15	3,52	0,39	12,35	21,03	0	0	0,24	0,17	0,52	1,96
9	1,97	24,36	33,4	0,83	0	2,29	0,23	13,50	17,18	0,26	0	0,27	0,33	0,74	4,26
10	3,58	50,57	11,1	0,58	0	5,38	0,22	7,04	19,88	0,34	0	0	0	0,82	0,48
11	24,51	0,56	1,27	16,54	0,15	6,26	0,39	12,35	21,03	0	0	0	0,13	0,52	1,26
12	32,64	0,67	0	32,91	0	2,66	0	10,09	18,88	0,72	0	0	0	0,63	0,80
13	33,38	15,13	0,31	33,59	0,22	2,34	0	4,31	8,91	1,60	0	0	0	0	0,21
14	36,94	8,12	0,52	33,81	0,15	3,55	0	6,89	9,34	0,42	0	0	0	0,18	0,24
15	35,64	9,17	0,65	30,16	0,13	4,81	0	8,54	10,34	0,11	0	0	0	0,32	0,13
16	64,53	2,15	0	1,23	0,12	8,77	0,31	12,87	10,12	0	0	0	0	0,21	0
17	63,15	1,08	0	1,64	0	8,75	0,24	13,71	11,43	0	0	0	0	0	0
18	68,20	1,73	0	1,54	0	7,92	0,14	9,76	13,36	0	0	0	0	0	0
19	67,16	3,62	0,43	1,33	0,1	7,15	0	8,21	14,87	0	0	0	0	0	0
20	61,94	0,29	0,38	2,34	0,17	3,79	0,35	14,11	16,04	0	0	0	0	0,37	0,23
21	33,38	15,13	0,31	33,59	0,22	2,34	0	4,31	8,91	1,3	0	0	0	0	0,21
22	2,28	2,9	1,0	0,65	0,38	1,09	0	7,87	5,11	77,67	0	0,14	0	0	0,15

Из таблицы 6.6 видно, что матрица значительно менее покрыта оловом или свинцом, вследствие чего среднее значение алюминия гораздо выше, чем в сплаве АО-5,8. Относительно высокое содержание магния (1 % Mg) было обнаружено только в одном спектре, а среднее значение в матрице (спектры 1-4) составило 0,4 %. Это указывает на отсутствие механизма выделения магния из твердого раствора алюминия при трении, что характерно для сплава АО-5,8. Средняя концентрация углерода и кислорода на матрице составляет 10,3 и 11,8 %, что аналогично сплаву АО-5,8. Также на поверхности сплава стабильно обнаруживается натрий в среднем в количестве 0,35 %.

Основное отличие заключается в содержании цинка в алюминии на поверхности, которое на гладких участках составляет 3,7 %, в то время как для сплава АО-5,8 среднее содержание цинка на аналогичных участках всего 1,7 %. По сравнению с исходным содержанием (таблица 5.7) концентрация цинка в сплаве

АО-5,4 снизилась в 1,3 раза, а в сплаве АО-8,7 – возросла в 6 раз. Кроме того, на участках, где происходило особо интенсивное трение (спектры 16-19), концентрация цинка достигает максимальных значений (7,15-8,77 % Zn). Цинк также в значительном количестве содержится во включениях на основе меди (спектры 11-15). Следовательно, этот металл является одним из наиболее важных для формирования вторичных структур для сплава АО-8,7, упрочняя зоны, воспринимающие наиболее интенсивное трение. Это подтверждает приведенные выше рассуждения о том, что в отсутствие магния его роль выполняет цинк, но с меньшей эффективностью.

Во включениях на основе олова (спектры 5-9) было обнаружено значительно меньше кальция, но больше хлора, источником которого также является смазка. Фаз с преобладанием свинца на поверхности трения сплава практически нет, вследствие чего сера была обнаружена лишь в двух из них (спектры 5, 6). В отличие от сплава АО-5,8, перенос серы на сплав АО-8,7 можно считать скорее нехарактерным процессом. В МСС в незначительно большем количестве, чем в матрице, присутствует магний, также они сильно обогащены цинком, содержание которого достигает 5,3 %. Кремний также значительно менее распределен по поверхности трения сплава АО-8,7 и преимущественно находится в отдельных включениях.

6.4 Исследование подповерхностного слоя сплава АО-8,7

При трении подповерхностный слой сплава АО-8,7 претерпел значительные изменения. На рисунке 6.16 представлен участок выхода на поверхность включений мягкой фазы сплава. На наличие пластических деформаций в подповерхностном слое указывает размазывание включения по поверхности в направлении силы трения, а также разрушение нижележащей медной θ -фазы (рисунок 6.16 а, г). Характерный след олова на поверхности в направлении вектора трения свидетельствует о размазывании МСС (рисунок 6.16 г). Тем не менее, как видно из исследования поверхности трения, распределение МСС очень ограничено, а на поверхности значительную часть составляют частицы включений

на основе меди. В олове содержится значительно меньшее количество следов кальция и практически отсутствует калий (рисунок 6.16 д, е). Значительную часть включения составляет свинец, в котором, в отличие от сплава АО-5,8, сера обнаружена не была. Это указывает на более ограниченное взаимодействие со смазкой МСС сплава АО-8,7 при трении. При этом матрица сплава заметно обогащена цинком у поверхности до 4,7 %, а разница в концентрации между спектрами 5 и 6, где первый расположен на 12 мкм ниже поверхностного слоя, составляет 1,5 % (таблица 6.7), что сопоставимо с исходным значением легирования. Это указывает на наличие механизма насыщения поверхности цинком из глубины сплава, так как в других объектах трибосистемы он находится в очень небольших количествах (таблица 2.5) и насыщение поверхности трения сплава цинком в таком случае происходило бы на уровне серы, натрия и др. элементов присадок. Это подтверждает предположение, высказанное выше, о том, при недостатке магния его роль выполняет цинк, т.е. происходит преимущественный массоперенос цинка к поверхности трения, что является не самопроизвольным процессом.

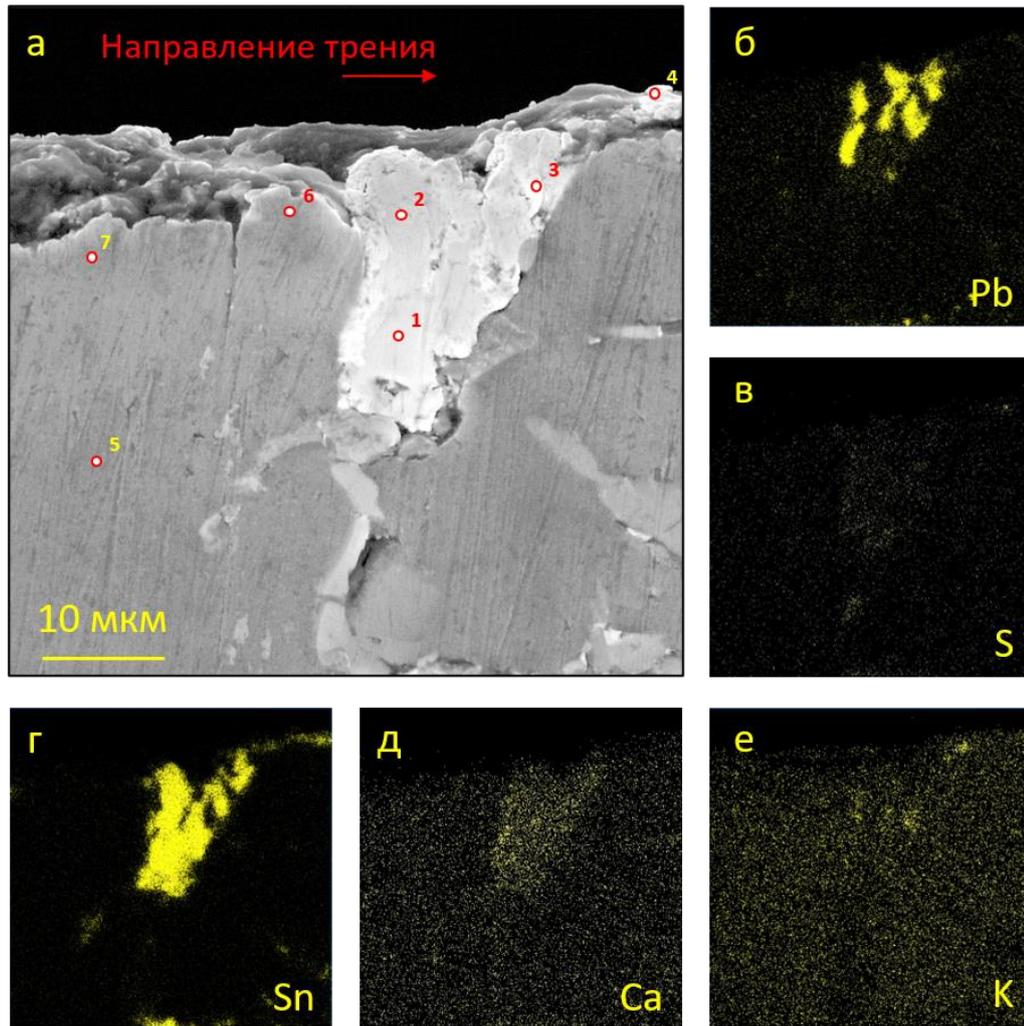


Рисунок 6.16 Участок выхода на поверхность мягкого включения на основе олова сплава АО-8,7 при увеличении $\times 5000$ крат (а) и карты распределения свинца (б), серы (в), олова (г), кальция (д) и калия (е) на этом участке

Таблица 6.7. Анализ локальных зон оловянного включения в подповерхностном слое сплава АО-8,7

Номер спектра	Элементный состав, % масс.												
	Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	K	Cl	Ca	Na
1	4,95	83,12	2,36	0	0	1,31	0,14	4,05	3,87	0	0	0	0
2	9,60	71,64	4,17	0	0	1,54	0,16	7,45	6,21	0,10	0	0,13	0
3	15,22	19,63	49,89	0	0	1,77	0,14	6,31	6,79	0	0	0,11	0,14
4	23,67	31,14	3,44	12,58	0,35	1,94	0,10	14,11	12,20	0,14	0,18	0,11	0,21
5	86,22	0,10	0	1,42	0,34	3,23	0,13	4,67	3,89	0	0	0	0
6	75,79	0	0	2,11	0,22	4,72	0,39	8,67	7,96	0	0	0	0,24
7	72,52	0,13	0	2,81	0,18	4,26	0	9,57	10,34	0	0	0	0,19

В спектре 4, который соответствует небольшому округлому фрагменту на поверхности, было обнаружено значительное количество меди. Вероятно, основу объекта составляет частица θ -фазы, которая стала свободной в результате разрушения. В процессе трения она попала в выделившееся олово и была поглощена им, образовав сложный по строению и элементному составу объект, где присутствует также полимеризовавшаяся смазка и элементы ее присадок: кальций, калий, натрий, хлор. Также, как и в сплаве АО-5,8, в подповерхностном слое алюминиевой матрицы было обнаружено повышенное содержание кислорода и натрия. Концентрация магния, в целом, находится в обычных пределах за исключением спектра 6, где было обнаружено 0,39 % Mg. Это указывает на начало протекания аналогичных сплаву АО-5,8 процессов формирования вторичных структур, где на поверхности наблюдаются участки, основой которых стал магний.

Другой характерный участок представляет собой выходящее на поверхность включение на основе θ -фазы (рисунок 6.17). Обладая низкой пластичностью, включение не было деформировано в сторону трения. В отличие от сплава АО-5,8 в данном случае оно подверглось разрушению в значительно большей степени и представляет собой совокупность отдельных фрагментов средним размером до 4-5 мкм. Незначительный твердосмазывающий эффект, обусловленный небольшим количеством МСС на поверхности трения, стал причиной увеличения количества очагов схватывания. Возросшее ввиду этого усилие сдвига привело к пластической деформации масс алюминиевой матрицы и разрушению подповерхностных структур на основе θ -фазы. Наиболее близкие к поверхности образовавшиеся частицы в таком случае становятся свободными и могут быть перенесены в пределах трибосистемы, о чем свидетельствуют отдельные фрагменты на основе меди на поверхности трения (рисунок 6.17 б). Такой процесс увеличивает износостойкость сплава за счет увеличения на его поверхности твердых частиц. При этом частицы θ -фазы образуют ячеистую структуру на поверхности трения, создавая маслоудерживающий рельеф по правилу Шарпи (рис. 6.13, 6.14 л). Однако, это, в свою очередь, повышает его абразивные свойства, чем объясняется повышенный износ стального контртела (таблица 3.2). Так, спектр 5 (таблица 6.8)

соответствует частице θ -фазы, внедренной в алюминиевую матрицу. Помимо меди, на ней также обнаружено большое количество углерода (11,2 %) и следы железа (0,9 % Fe), натрия (0,2 % Na) и хлора (0,1 % Cl). На данном участке это привело к значительному распространению железа вглубь сплава до 50 мкм по траектории расположения включения на основе меди (рисунок 6.17 в). Спектры 7 и 8 содержат соответственно 13 % и 24 % железа, указывая на массоперенос этих частиц со стального ролика (таблица 6.8). Участок входа на поверхности представляет собой свободный объем, ограниченный по краям твердыми частицами на основе меди, внутри которого изначально могли находиться либо МСС, либо θ -фаза, впоследствии отсюда вытесненные. Такая конфигурация стала причиной проникновения частиц фрагментов стального контртела в подповерхностный слой. Отсюда следует, что массоперенос в поверхностных и приповерхностных слоях происходит не только за счет диффузии, фазовых и химических превращений, но и за счет интенсивного перемешивания трущихся материалов в результате пластической деформации.

Другим фактором стало насыщение алюминия в этом слое цинком, что увеличивает механические характеристики матрицы (рисунок 6.17 г). Глубина насыщенного слоя на данном участке составила 30-40 мкм. В подповерхностном слое матрицы (спектр 2) цинка содержится 4,4 %, что в 2,4 раза, чем на глубине 50 мкм от поверхности трения (спектр 1. таблица 6.5). Вероятно, цинк в сплаве АО-8,7 при недостатке магния действует аналогично магнию в сплаве АО-5,8. Из рисунка 6.17 г можно предположить, что основным механизмом переноса цинка к поверхности является диффузия. Магний распределен по всему участку матрицы стабильно без каких-либо зон концентрации (рисунок 6.17 д). Кислород в большом количестве присутствует на поверхности, а также в глубине сплава по траектории расположения включения на основе меди (рисунок 6.17 е).

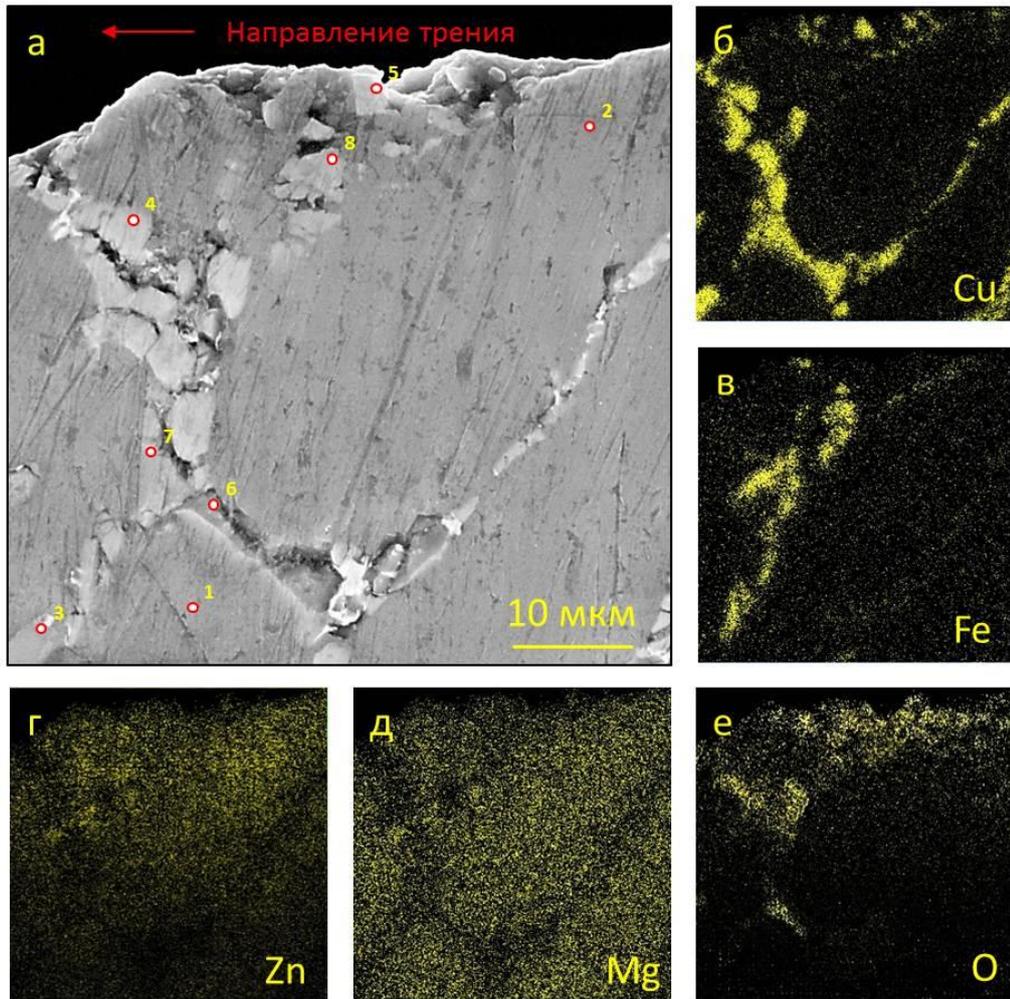


Рисунок 6.17. Участок выхода на поверхность мягкого включения на основе олова сплава АО-8,7 при увеличении $\times 5000$ крат (а) и карты распределения меди (б), железа (в), цинка (г), магния (д) и кислорода (е) на этом участке

Таблица 6.8. Анализ локальных зон включения θ -фазы в подповерхностном слое сплава АО-8,7

Номер спектра	Элементный состав, % масс.												
	Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	Cl	Ca	Na
1	86,37	0	0	1,56	0,22	1,87	0,12	5,31	4,55	0	0	0	0
2	77,00	0	0	2,22	0,34	4,47	0,11	8,15	7,54	0	0	0	0,17
3	45,52	0	0	44,25	0,41	1,67	0	4,78	3,37	0	0	0	0
4	44,24	0	0	35,05	0,39	2,64	0	7,51	8,37	0	0	1,8	0
5	39,02	0	0	34,97	0,12	2,87	0	11,27	9,39	1,12	0,1	0,9	0,24
6	53,99	1,47	0,96	33,15	0,44	1,73	0,1	4,08	3,88	0	0	0,2	0
7	42,10	0	0	19,16	0,17	2,44	0	9,59	12,91	0,21	0	13,42	0
8	39,04	0	0	11,73	0,33	2,73	0	8,50	12,35	0,44	0,1	24,63	0,15

Обнаруженные закономерности коррелируют с результатами ЭДС-анализа построения профилей концентраций вдоль линии, проходящей по матрице алюминиевого сплава нормально к поверхности трения (рисунок 6.18). Как и в случае с АО-5,8, концентрация алюминия у поверхности трения снижается в виду увеличения доли других элементов. В частности, резким скачком около поверхности трения характеризуется профиль концентрации меди из-за увеличенного ее содержания на поверхности и из-за образования отдельной обогащенной медью θ -фазы. Характер изменения содержания других элементов сплава – цинка и магния – отличается. Количество магния в подповерхностном слое увеличено незначительно относительно основного объема матрицы, незатронутого трением. Концентрация цинка начинает плавно увеличиваться за 40 мкм до поверхности трения. Особенностью этого процесса в сплаве АО-8,7 является двухэтапное увеличение концентрации: постепенное возрастание с уменьшением расстояния до поверхности трения и небольшой, но резкий скачок непосредственно у поверхности трения. Такой характер изменения кривой указывает на более сложный принцип формирования Zn-насыщенных вторичных структур в матрице сплава АО-8,7, чем в сплаве АО-5,8. Это связано с недостатком магния в сплаве АО-8,7 по сравнению со сплавом АО-5,8. Поэтому цинк в АО-8,7 действует аналогично магнию в АО-5,8. В АО-5,8 содержится достаточное количество магния для инициирования не самопроизвольного процесса массопереноса в зону трения и выпадения в осадок с одновременным окислением. С этим связано неучастие цинка в подобном процессе в АО-5,8. Разница в концентрационных профилях цинка в АО-8,7 и магния в АО-5,8 связана с тем, что в случае с магнием у поверхности трения происходит расслоение твердого раствора магния в алюминии, в случае с цинком расслоения твердого раствора цинка в алюминии не происходит (частиц, обогащенных цинком не обнаружено).

Принцип взаимодействия с кислородом и углеродом у обоих сплавов аналогичен, вследствие чего и кривые изменения концентраций этих элементов также схожи и характеризуются лишь пиком непосредственно в зоне у поверхности трения.

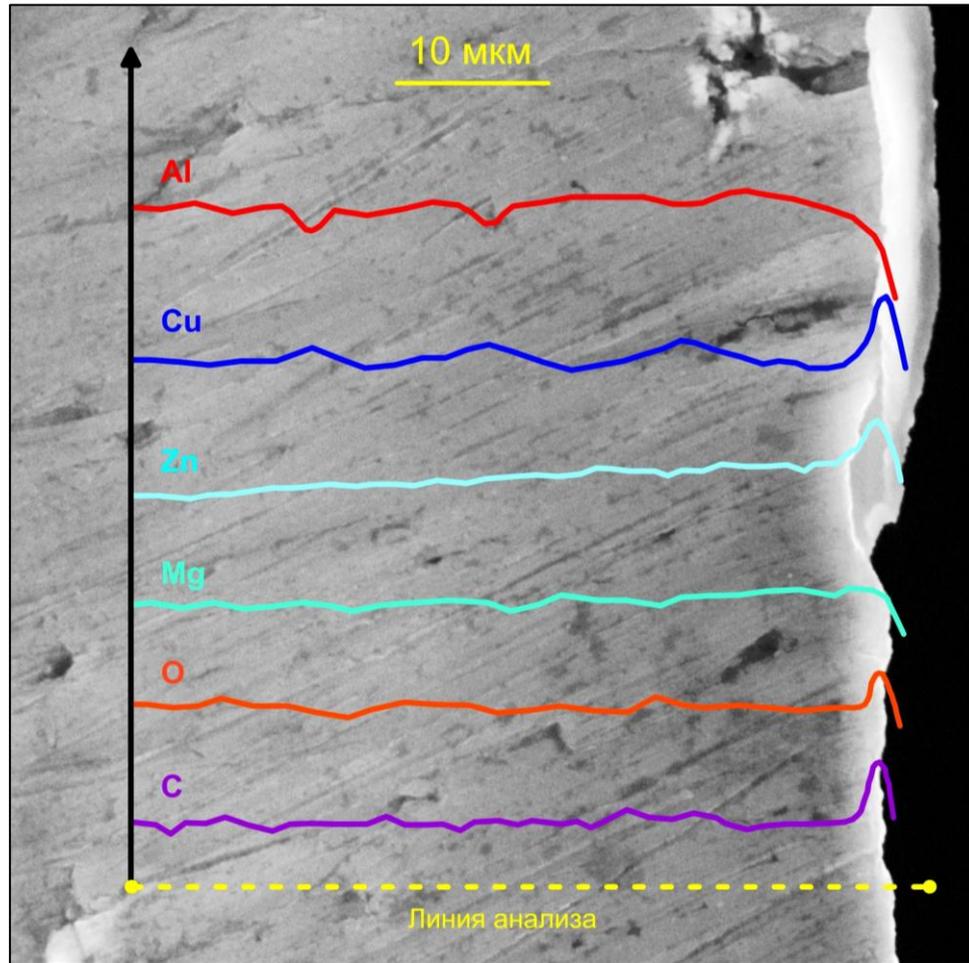


Рисунок 6.18. ЭДС-анализ изменения содержания углерода, кислорода, магния, цинка, меди и алюминия в подповерхностном слое матрицы сплава АО-8,7 вдоль линии после трения

6.5 Исследование деформированного слоя алюминиевых сплавов

Исследование подповерхностного слоя обоих сплавов после трения показало, что изменения в сплаве происходят на определенную глубину, а наличие на поверхности углерода и кислорода указывает на формирование пленки вторичных структур, которую, однако, визуальнo зафиксировать примененными методами не удалось ввиду ее малой толщины.

Для анализа глубины измененной зоны был приготовлен косой шлиф под углом 6° к поверхности трения (рисунок 6.19). В результате был получен образец, в котором для исследования доступна сторона BC условного треугольника ΔABC

согласно схеме на рисунке 6.19. В данном треугольнике искомым является второй катет AC , характеризующий глубину изменений в подповерхностном слое трения и который при известном угле $\angle B$ можно рассчитать по формуле (6.1):

$$AC = BC \cdot \sin \angle B, \quad (6.1)$$

где угол $\angle B = 6^\circ$, а $\sin \angle B \approx 0,1$.

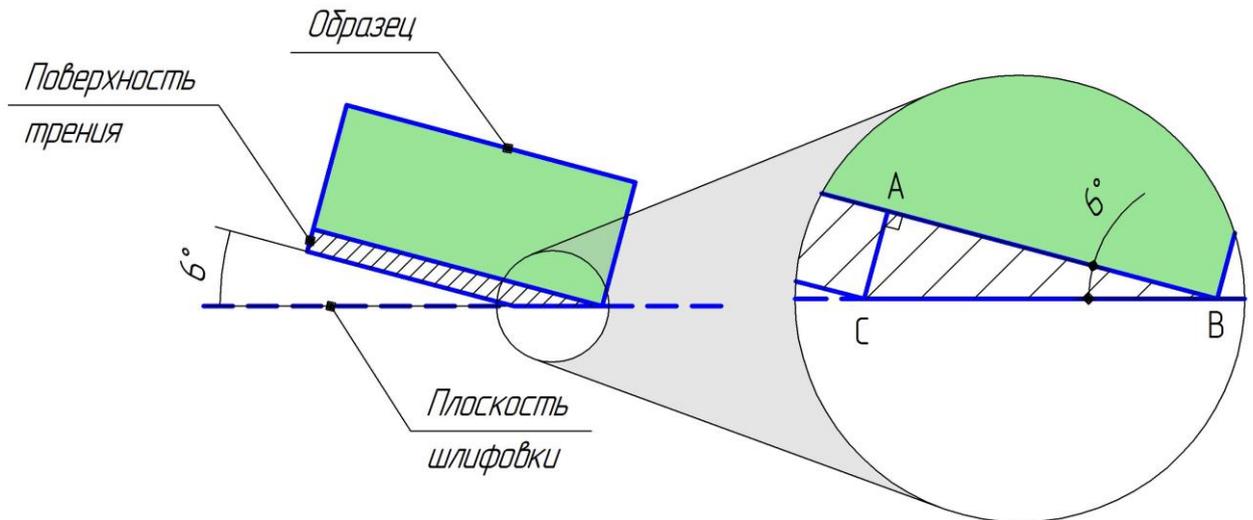


Рисунок 6.19. Схема изготовления косо́го шлифа

На полученном таким образом образце сплава АО-5,8 отчетливо видна граница слоя, оказавшегося под влиянием трения (рисунок 6.20 а). Включения мягкой фазы могут быть рассмотрены как маркеры поля деформаций в подповерхностном слое. Об их наличии свидетельствует характерная вытянутость включений МСС, в частности олова, в направлении вектора трения (рисунок 6.20 в). Непосредственно граница перехода в глубине сплава представляет собой цепочку включений θ -фазы ввиду их большего сопротивления сдвиговым нагрузкам. Сам слой имеет толщину ~ 30 мкм, что в перерасчете из формулы (6.1) дает толщину деформированного участка около 3-4 мкм. Для сплава АО-8,7 толщина деформированного слоя не превышает 5 мкм. Также в этом слое сплава АО-5,8 были обнаружены образования магния (рисунок 6.20 г). Наиболее характерным свидетельством формирования тонкой полимеризовавшейся пленки вторичных структур на поверхности является насыщенный углеродом слой,

расположенный равноудаленно от границы поверхности трения, повторяя ее контур (рисунок 6.20 е). Толщина обогащенной области не превышает 1-2 мкм, что, согласно формуле (6.1), указывает на формирование объекта толщиной 100 нм непосредственно на поверхности.

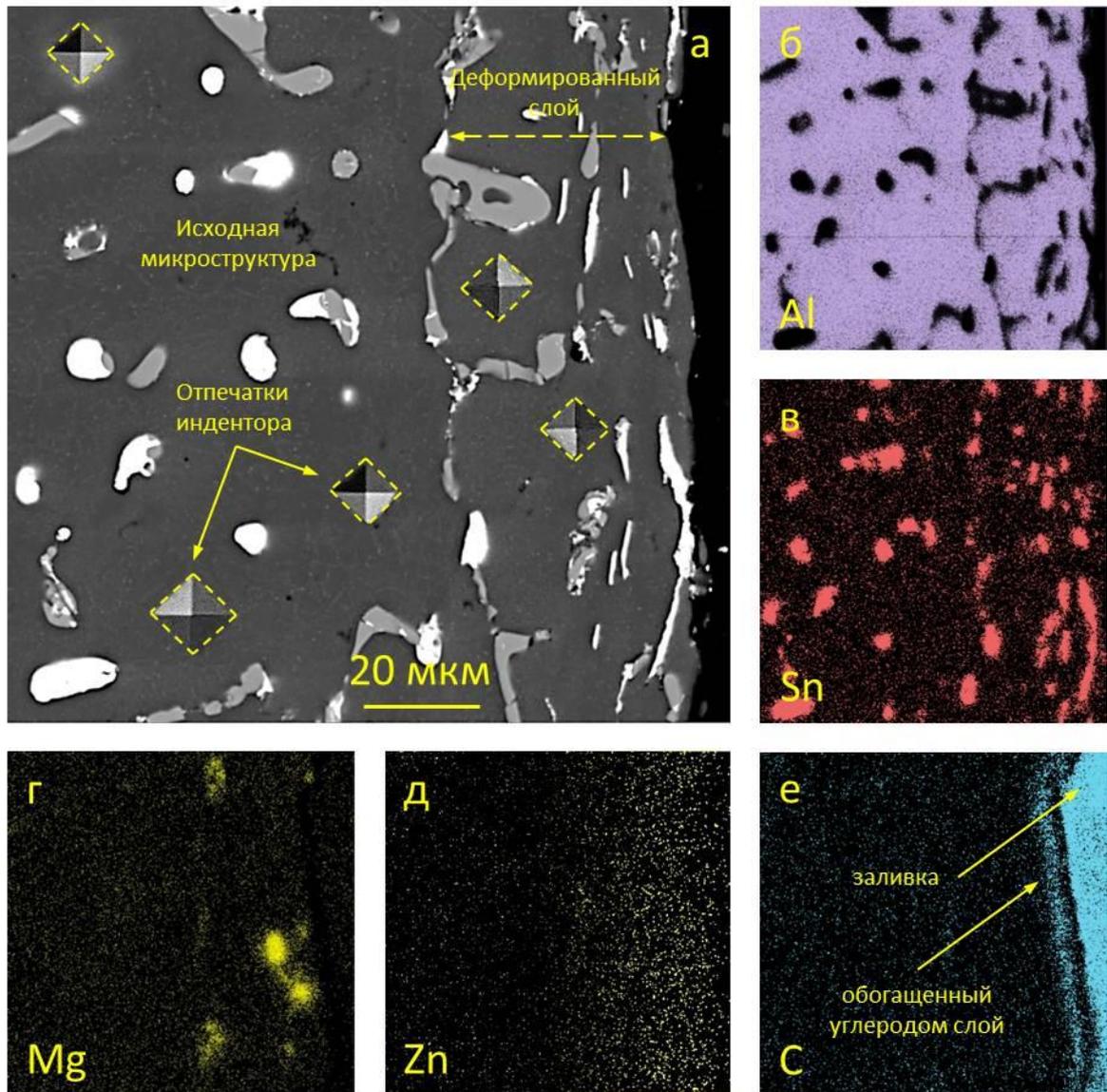


Рисунок 6.20 Косой шлиф сплава АО-5,8 (а) и карты распределения алюминия (б), олова (в), магния (г), цинка (д), углерода (е) на данном участке

На рисунке 6.20 также видно, что изменения, связанные с элементарным составом, такие как обогащение, обеднение и выделение, происходят, в основном, ближе к поверхности, тогда как пластически деформированный слой гораздо больше. Для анализа изменений в механических свойствах деформированной

матрицы обоих сплавов была измерена ее микротвердость (рисунок 6.20). Полученные средние значения приведены в таблице 6.9. В данном аспекте сплавы проявили себя практически одинаково: в среднем твердость пластически деформированного слоя возросла на 10-20 % по сравнению с исходным состоянием. Таким образом, во всех случаях возникающие сдвиговые напряжения приводят к наклепу слоя, увеличивая его твердость и, следовательно, сопротивление изнашиванию.

Таблица 6.9. Микротвердость алюминиевых сплавов

№ п/п	Образец	Микротвердость, НV	
		Исходное состояние	Деформированный слой
1	АО-5,8	283±23	314±31
2	АО-8,7	263±27	309±29

6.6 Исследование вторичных структур на поверхности трения алюминиевых сплавов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Преимуществом ЭДС-анализа в электронной микроскопии является возможность пространственной регистрации элементов на исследуемой площади. Однако, обнаруживаемые таким методом закономерности распределения элементов (например, олова и кальция) не являются достаточным доказательством образования новых соединений при трении. Таким образом, для подтверждения протекания трибохимических реакций при трении необходимо применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты, полученные методами ЭДС и РФЭС, могут быть сравнены лишь качественно, так как в первом случае анализируются и усредняются данные на глубину ~1-3 мкм (глубина проникновения электрона в зависимости от плотности материала), во втором – на глубину, соответствующую 10-30 атомным слоям. Анализируемая глубина критична при исследовании тонких вторичных структур на поверхности трения.

По сравнению с исходным состоянием спектры сплавов АО-5,8 и АО-8,7 имеют существенные отличия (рисунок 6.21). Они, в частности, выражаются в наличии пиков железа в диапазоне энергий связи ~ 708 эВ, что указывает на наличие массопереноса частиц со стального контртела. Также есть пики, соответствующие элементам смазочного материала: натрий, кальций, хлор. С результатами исследований методом ЭДС согласуется наличие увеличенного сигнала магния сплава АО-5,8 (~ 1305 эВ) и цинка в сплаве АО-8,7 (~ 1030 эВ). Наиболее интенсивными являются пики углерода и кислорода, которые составляют также неустраняемые загрязнения, неизбежно присутствующие на поверхности каждого образца. Среди элементов алюминиевого сплава необходимо отметить большую интенсивность пиков олова и свинца в сплаве АО-5,8, что продиктовано их повышенным содержанием на поверхности. В таблице 6.10 представлено содержание обнаруженных методом РФЭС элементов во вторичных структурах сплавов. Качественно сплавы АО-5,8 и АО-8,7 в исходном состоянии имеют одинаковый РФЭС-спектр, вследствие чего в качестве референсного спектра представлен только один спектр, соответствующий сплаву до трения.

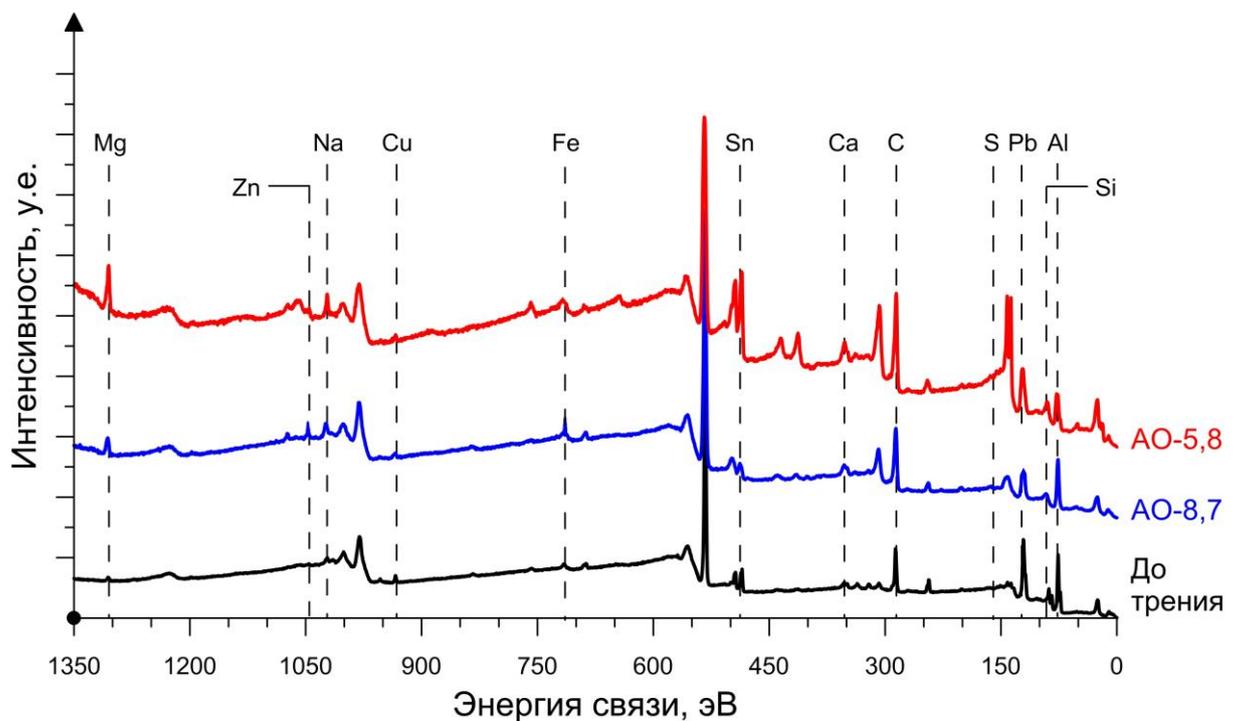


Рисунок 6.21. Обзорные РФЭС-спектры поверхностей трения сплавов АО-5,8 и АО-8,7

Таблица 6.10. Элементный состав вторичных структур сплавов, полученный методом РФЭС

Сплав	Элементный состав, % масс.														
	С	О	Pb	Sn	Al	Mg	Zn	Cu	Fe	Si	S	Na	Cl	Ca	K
АО-5,8	29,96	16,22	15,68	12,44	11,72	4,27	1,08	1,05	0,85	0,59	4,60	0,46	0,51	0,31	0,26
АО-8,7	43,45	23,17	9,02	1,10	11,62	0,54	2,77	3,28	1,68	1,06	0,65	0,63	0,78	0,26	0,23

Полученные данные, в целом, согласуются с результатами ЭДС-анализа. Содержание алюминия на поверхности трения сплавов АО-5,8 и АО-8,7 практически одинаково и составляет 11,72 % и 11,62 % соответственно. Значительно отличается содержание олова и свинца: за счет распределения по поверхности в сплаве АО-5,8 было обнаружено 12,44 % олова и 15,68 % свинца. В сплаве АО-8,7 содержание олова составило 1,10 %, что в 12 раз меньше показателя сплава АО-5,8 и также указывает на его активное расходование при трении. Свинец лучше проявил свойства твердой смазки, ввиду чего присутствует в количестве 9,02 % и 15,68 % в АО-8,7 и АО-5,8 соответственно. При этом на поверхности сплава АО-8,7 было обнаружено 2,77 % цинка, что в 2 раза больше, чем в сплаве АО-5,8. С другой стороны, на поверхности трения сплава АО-5,8 значительно больше магния (4,27 % против 0,54 %). Это указывает на различный характер процессов формирования вторичных структур на сплавах. Концентрация другого компонента сплава – меди – в АО-5,8 в 3 раза ниже, чем в сплаве АО-8,7 (1,08 % и 3,28 % соответственно), что указывает на большее значение твердых включений на ее основе по правилу Шарпи.

Не смотря на одинаковую процедуру предварительной очистки и ионного травления образцов, в сплаве АО-8,7 примерно в 1,5 раза больше углерода и кислорода. Компоненты смазки натрий, кальций, калий и хлор, в целом, показали близкие результаты от 0,2 % до 0,6 %. Исключением стала сера, которой в сплаве АО-5,8 было обнаружено 4,73 %, а в АО-8,7 – 0,65 %. В последнем случае концентрация серы находится в пределах содержания других компонентов смазки, что обусловлено единым принципом осаждения на поверхности. Значительное

количество серы в сплаве АО-5,8 указывает на дополнительные механизмы ее переноса и удержания на поверхности за счет взаимодействия со свинцом. Более высокий износ стального контртела в результате привел к большему количеству железа на поверхности сплава АО-8,7, в два раза превышая этот показатель у сплава АО-5,8 (1,68 % и 0,87 % Fe). Содержание элементов присадок смазки и контртела в исходном состоянии было ниже предела регистрации.

Для более детального изучения произошедших трибохимических превращений были получены РФЭС-спектры высокого разрешения обнаруженных элементов. На рисунке 6.22 представлен фотоэлектронный спектр алюминия Al 2p. В исходном состоянии при разложении рентгеноспектрального контура наблюдаются 4 пика с энергиями связей 72,9 эВ и 73,3 эВ, идентифицированные как алюминий, и 75,7 эВ и 76,2 эВ, соответствующие оксиду алюминия Al_2O_3 (рисунок 6.22 а). После трения в обоих сплавах произошли изменения (рисунок 6.22 б, в). В силу большого количества алюминия основной пик Al 2p сохранил энергию связи 73,9 эВ. Сплиттинг между первым и вторым пиком с энергией связи составила 0,7 эВ, что больше соответствует соединению Al_2O_3 . Дублет Al_2O_3 (75,7 эВ и 76,2 эВ) также не наблюдается. Разложение контура выявило наличие пиков с энергиями связи 74,6 эВ и 75,7 эВ. В первом случае наиболее вероятно образование при трении соединения карбоксида алюминия Al-OC в различной стехиометрии [122]. Это, в свою очередь, привело к смещению в сторону меньших энергий четвертого пика с энергией связи 75,7 эВ, соответствующей оксиду алюминия. Также этот пик может быть интерпретирован как соединение $CaAl_2O_4$, что, однако, маловероятно, ввиду его небольшого количества в трибосистеме для образования этого соединения с обнаруженной относительной интенсивностью. Необходимо отметить, что в сплаве АО-5,8 пик, соответствующий алюминию, имеет наименьшую интенсивность из всех. Это указывает на его максимальную вовлеченность в образование различных соединений, главным образом Al_2O_3 , при трении. Отличным от исходного состояния стало формирование карбоксидов алюминия во вторичных структурах. Этот процесс, в меньшей степени, также характерен для сплава АО-8,7.

Спектр меди в исходном состоянии характеризуется одним пиком, который на линии $\text{Cu } 2p_3$ имеет энергию связи 932,4 эВ. Это указывает на медь в степени окисления (I), что соответствует соединению Cu_2O . К образованию данного оксида привело кратковременное пребывание образца на сухом воздухе после процедуры очистки тетрахлорметаном и изопропиловым спиртом. Разложение контура РФЭС-спектра образцов после трения в обоих случаях показало наличие меди в двух состояниях. В сплаве АО-8,7 пик с наибольшей интенсивностью имел большую энергию связи 933,1 эВ, что свидетельствует о присутствии меди (II) (рисунок 6.22 д). Наиболее вероятным является образование более стабильной формы оксида меди CuO в ромбической конфигурации. Второй пик менее интенсивный и имеет энергию связи 932,6 эВ (рисунок 6.22 д). Данный сигнал указывает на наличие следов оксидной пленки Cu_2O . Однако, вследствие того, что образцы сплавов подвергались трению в воздушной среде, а их очистка и хранение до момента помещения в прибор также происходили на воздухе разной степени влажности, то нестабильное в данной среде соединение Cu_2O наиболее вероятно перешло в оксид CuO [123]. Следовательно, наличие пика с энергией связи 932,6 эВ, может указывать на присутствие меди (0), присутствующей в твердом растворе алюминия и θ -фазе. Наличие любого из этих двух соединений указывает на ограничение контакта с кислородом посредством образования тонкой полимерной пленки, так как в противном случае спектр состоял бы из единственного пика CuO . Возможность обнаружения данных соединений обусловлена предварительным ионным травлением образца в вакуумной камере установки РФЭС.

В сплаве АО-5,8 доминирующий спектр имеет энергию связи 933,7 эВ и, таким образом, смещен в сторону больших энергий относительно других образцов (рисунок 6.22 е). Данный пик также соответствует соединению CuO . Второй пик менее интенсивный и имеет энергию связи 936,1 эВ, который был интерпретирован как CuO в октаэдрической конфигурации [124]. Таким образом, при трении медь преимущественно образует соединения CuO , однако при возрастании интенсивности трения может происходить процесс восстановления меди.

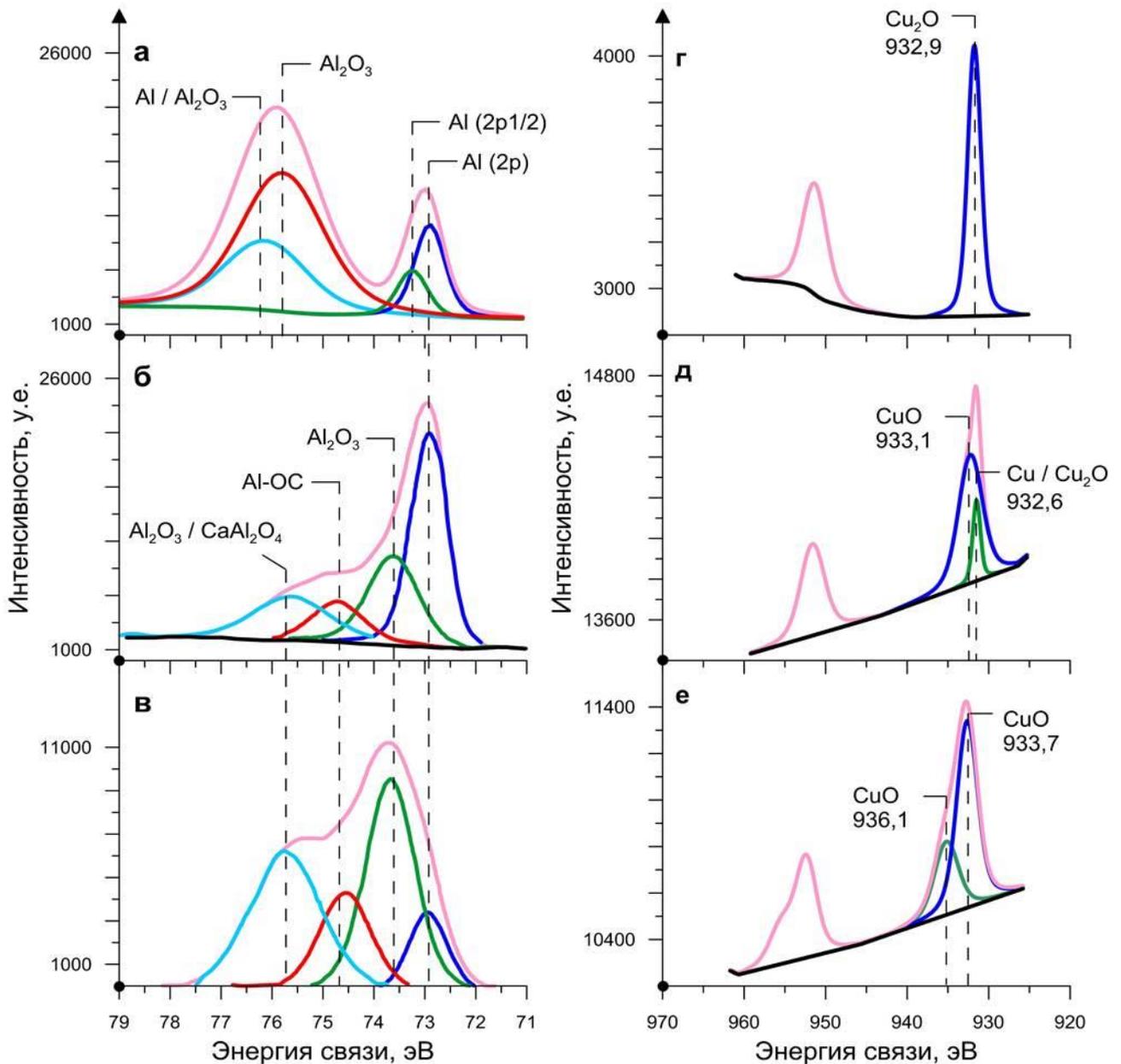


Рисунок 6.22. Спектр высокого разрешения алюминия в исходном состоянии (а), сплава АО-8,7 после трения (б), сплава АО-5,8 после трения (в) и меди в исходном состоянии (г), сплава АО-8,7 после трения (д), сплава АО-5,8 после трения (е)

Деконволюция спектра высокого разрешения олова в исходном состоянии в спектральной линии $\text{Sn } 3d_5$ выявила наличие двух гауссиан (рисунок 6.23 а). Наиболее интенсивный спектр имеет энергию связи 484,7 эВ, что соответствует металлическому олову. Некоторая часть олова присутствует в виде оксидной пленки олова SnO , о чем свидетельствует спектр с энергией связи 487,1 эВ.

Структурно картина сохранилась и в сплаве АО-5,8 после трения (рисунок 6.23 в). Спектр, характеризующий наличие металлического олова, сохранил энергию связи 484,7 эВ. При этом значительно возросла его интенсивность. Характерно, что произошло пропорциональное увеличение и оксида олова SnO, о чем свидетельствует интенсивность пика с энергией связи 487,2 эВ. Кроме того, увеличился параметр полной ширины на полувысоте (ПШПВ) с 1,8 эВ до 2,7 эВ, что может быть вызвано присутствием небольшого количества олова в состояниях, отличных от Sn (II). Основной причиной такого одновременного характера возрастания содержания компонентов является механическое распределение олова.

В сплаве АО-8,7 аппроксимация рентгеноспектрального контура выявила несколько другую систему пиков (рисунок 6.23 б). Энергия связи металлического олова осталась на прежнем уровне 484,7 эВ, однако сам пик претерпел двукратное падение интенсивности, став, таким образом, наименьшим из всех. Оксид олова (II) с энергией связи 487,2 преобладает на поверхности трения. В дополнение к этим двум состояниям олова добавился также пик с энергией связи 488,6 эВ, интерпретированный как диоксид олова SnO₂, также, как и пик SnO имеющий значительный параметр ПШПВ: 2,7 эВ. Учитывая значительный параметр весового износа, основной причиной которого является расход олова, можно заключить, что удалению с поверхности трения подвергается, в основном металлическое олово, способное образовывать со стальным контртелом мостики схватывания с большей адгезией к стали. С возрастанием момента трения происходит увеличение количества диоксида олова SnO₂, в то время как количество оксида олова SnO остается на прежнем уровне. Соединения SnO и SnO₂ являются твердыми компонентами, вследствие чего придают трению дополнительные абразивные свойства. Это способствует высокому весовому износу контртела. Таким образом, кроме механического обеспечения скольжения, с возрастанием интенсивности трения следует реакция трибосистемы на повышенный износ, в частности, путем образования оксидов олова. Также необходимо отметить отсутствие каких-либо спектров, указывающих на возможное наличие соединений олова и кальция,

которые были предположены при ЭДС-анализе. Следовательно, массоперенос кальция никак не обусловлен трибохимической активностью с оловом и носит механический характер или образуется твердый раствор кальция в олове.

При снятии РФЭС-спектра свинца в $4f$ диапазоне наблюдается дублет $Pb\ 4f_{7/2}$ и $4f_{5/2}$ (рисунок 6.23 г). В исходном состоянии до трения наиболее высокоинтенсивная компонента $Pb\ 4f_{7/2}$ спектрального контура имеет пик с энергией связи 136,6 эВ, соответствующий элементу Pb^0 , т.е. металлической форме свинца. Второй пик имеет энергию связи 137,7 эВ, значительно менее интенсивный, но при этом охватывает значительный интервал энергий. Его параметр ПШПВ составляет 2,9 эВ. Различные оксиды свинца на основном уровне практически неразличимы, вследствие чего возможно предположить присутствие их различных форм без возможности выделения конкретного соединения.

В сплаве АО-8,7 свинец, в отличие от олова, был меньше подвержен износу, а распределен по поверхности в большей степени, что отразилось на характере полученного РФЭС-спектра (рисунок 6.23 д). Пик, соответствующий металлическому свинцу, имеет такую же энергию связи (136,7 эВ) и ПШПВ, но при этом большую интенсивность. Спектральная линия оксидов свинца оказалась смещена в сторону больших энергий до 139,2 эВ, а параметр ПШПВ увеличился на 0,5 эВ. Это связано с образованием новых соединений свинца с кислородом в дополнение к имевшимся в исходном состоянии.

Контур РФЭС-спектра свинца в области $4f_{7/2}$ сплава АО-5,8 существенно отличается от двух вышеописанных (рисунок 6.23 е). При его разложении были получены три пика. Во-первых, присутствует спектральная линия металлического свинца, экстремум которой сохранил энергию связи 136,6 эВ и параметр ПШПВ. Наиболее интенсивная компонента в данной развертке – линия с пиком 137,7 эВ. Линия имеет значительно меньший параметр ПШПВ, чем в исходном состоянии – 1,5 эВ, что позволило интерпретировать ее как соответствующую соединению PbO . Наличие других оксидов не исключается ввиду более высокой, чем стандартная, энергии связи, однако оксид свинца (II) был определен как доминирующий. Третий наименее интенсивный спектр имеет энергию связи 137,5 эВ, также указывая на

наличие свинца Pb^{2+} . Анализ дублета $4f_{5/2}$ позволил выявить величину сплиттинга между этими пиками, который составил 4,9 эВ (137,5 эВ и 142,4 эВ). Эти параметры – энергии связей и величина сдвига пиков – являются референсными для определения фазы PbS [125, 126]. Это подтверждает закономерность распределения свинца и серы на некоторых участках сплава, обнаруженную при проведении ЭДС-анализа.

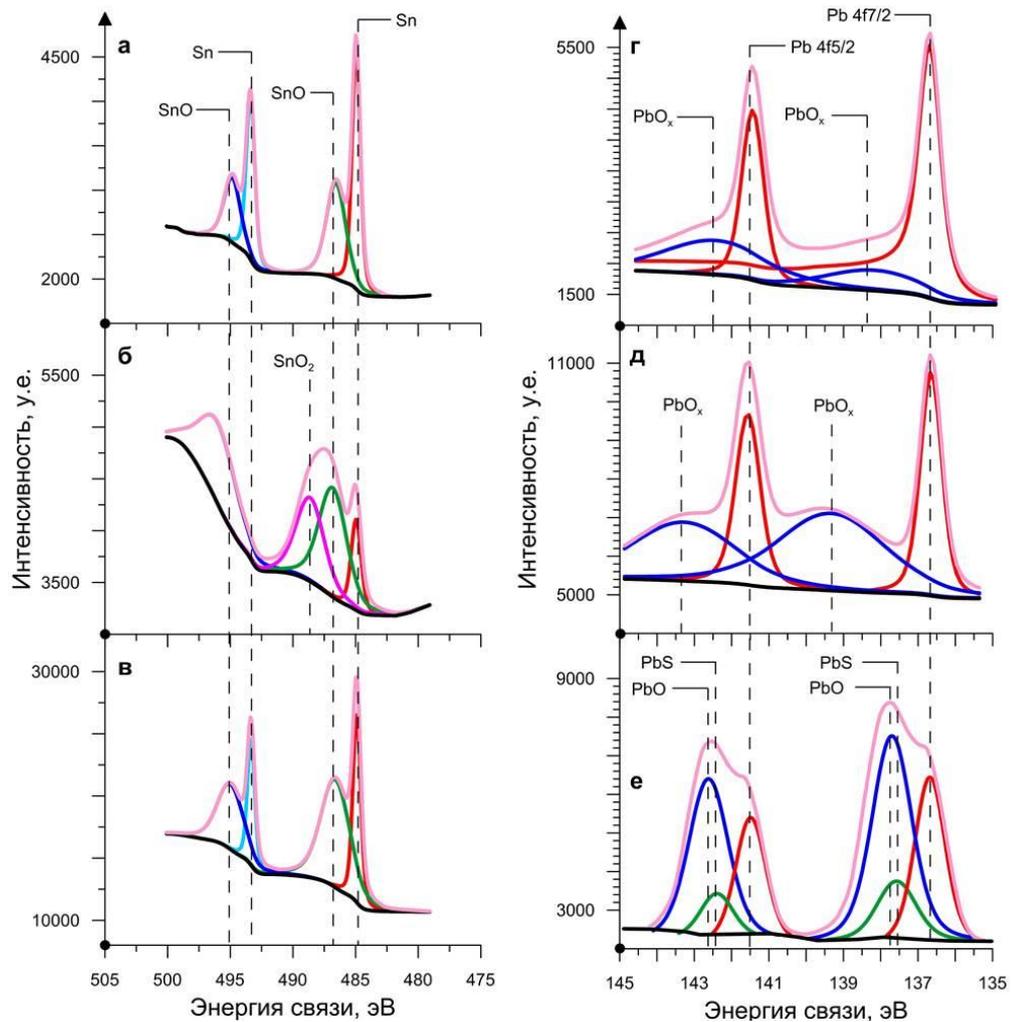


Рисунок 6.23. Спектр высокого разрешения олова в исходном состоянии (а), сплава АО-8,7 после трения (б), сплава АО-5,8 после трения (в) и свинца в исходном состоянии (г), сплава АО-8,7 после трения (д), сплава АО-5,8 после трения (е)

Спектры высокого разрешения цинка всех образцов имеют одинаковую конфигурацию (рисунок 6.24 а, б, в). В исходном состоянии на поверхности

преобладает соединение ZnO, о чем свидетельствует пик с энергией связи 1022,1 эВ в 2р диапазоне, характерный для Zn^{2+} ионов (рисунок 6.24 а) [127]. Второй пик вдвое менее интенсивный, имеет энергию связи 1022,7 эВ, указывая на наличие металлического цинка [128]. Его энергия связи увеличена относительно большинства значений, встречающихся в литературе, ввиду его нахождения в твердом растворе с алюминием, с которым он имеет металлическую связь. После трения в обоих образцах наблюдается значительное увеличение содержания цинка на поверхности трения. В случае сплава АО-8,7, согласно рисунку 6.24 б, содержание металлического цинка ненамного превышает его оксидные формы. В сплаве АО-5,8 их соотношение составляет приблизительно 1:1 (рисунок 6.24 в). Увеличение содержания цинка может быть связано, с одной стороны, с осаждением присадок смазки, куда также входит цинк (таблица 2.4). В этом случае, наиболее вероятно, что привнесенный цинк имел бы энергию связи более низкую в диапазоне 1021,6-1022.0 эВ, так он является свободным либо состоит в ковалентной связи. Наблюдая одиночный пик цинка с неизменно повышенной энергией связи, можно предположить, что это именно цинк с металлической связью, входящий в твердый раствор сплава, содержание которого на поверхности значительно выше, чем в исходном состоянии. Такой вывод согласуется с данными, полученными при исследовании поверхности трения методом ЭДС.

Спектр магния по линии Mg 1s в алюминиевом сплаве до трения имеет один пик с энергией связи 1304,1 эВ, характеризующий наличие иона магния Mg^{2+} , а следовательно соединения MgO (рисунок 6.24 г) [129]. Наибольшие изменения, в том числе качественные, произошли в после трения в сплаве АО-5,8 (рисунок 6.24 е). Результатом аппроксимации фотоэлектронного контура стало наличие трех кривых. Кроме исходного пика, соответствующего MgO, присутствует также линия с энергией связи 1303,2 эВ, что свидетельствует о наличии металлического магния Mg^0 [130]. Другой спектр обладает большей энергией связи, чем MgO, 1305,0 эВ., что характерно для карбоната магния $MgCO_3$ [131]. В сплаве АО-8,7 доминирующим спектром остается спектр оксида магния, пики, относящиеся к

элементному магнию и карбонату магния, обладают существенно меньшей интенсивностью (рисунок 6.24 д).

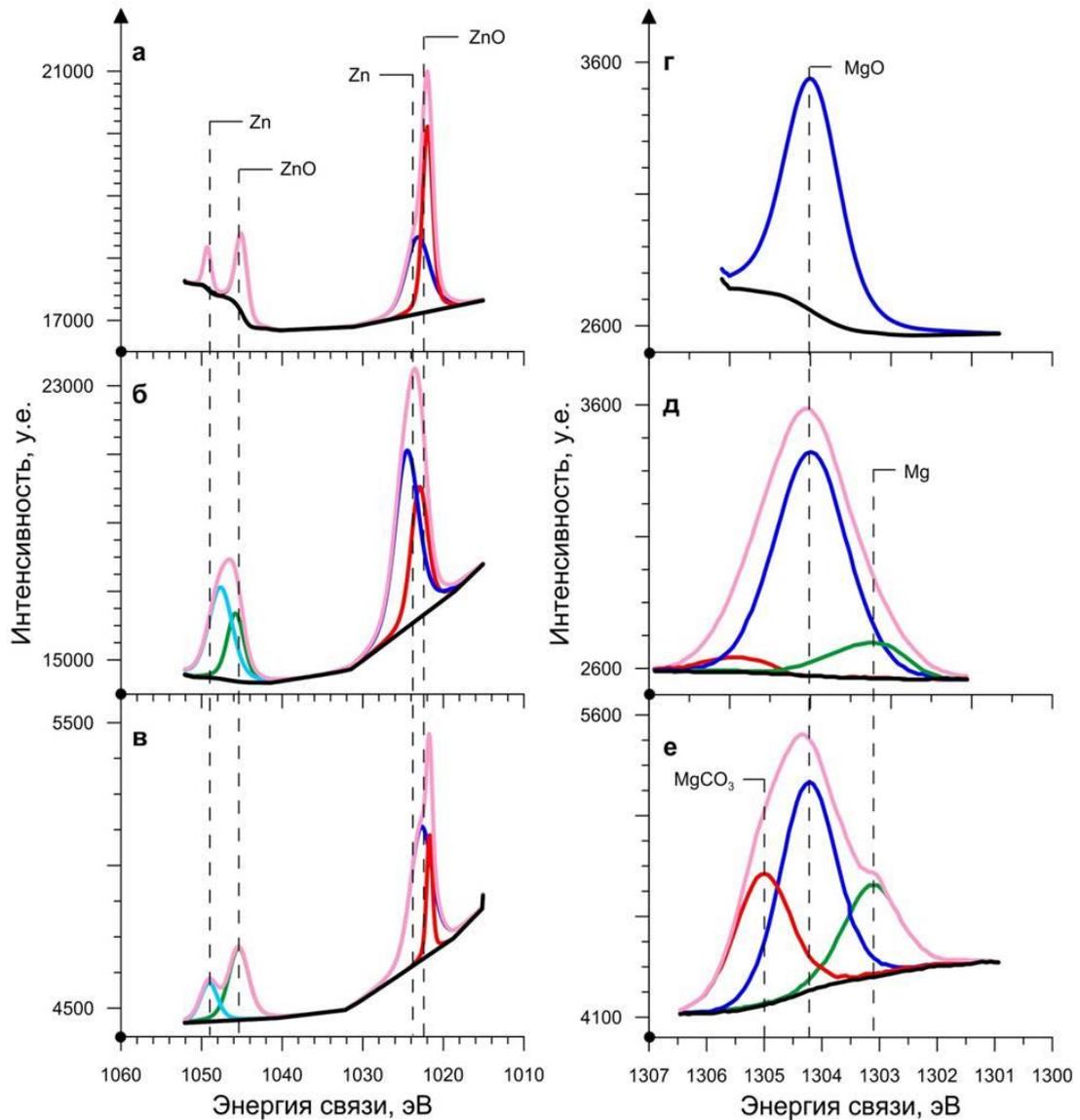


Рисунок 6.24. Спектр высокого разрешения цинка в исходном состоянии (а), сплава АО-8,7 после трения (б), сплава АО-5,8 после трения (в) и магния в исходном состоянии (г), сплава АО-8,7 после трения (д), сплава АО-5,8 после трения (е)

Наличие свободного магния в рассмотренных случаях не может быть объяснено массопереносом из других объектов трибосистемы, где он отсутствует. Следовательно, это магний, входящий в состав сплава, который не был подвержен окислению. Учитывая высокое сродство магния к кислороду, отсутствие процесса

окисления может быть обусловлено наличием тонкой металлополимерной пленки, предотвращающей контакт магния, содержащегося в твердом растворе алюминия, с кислородом. При этом для формирования соединения $MgCO_3$ в системе необходимо иметь свободный магний, который изначально в таком виде отсутствовал. Это позволяет предположить возможность выделения магния из твердого раствора с последующей реакцией с кислородом и углеродом, которых в трибосистеме в избытке. Наличие соединений магния с углеродом и кислородом на поверхности трения коррелирует с данными ЭДС-анализа.

Основной пик углерода на математически обработанных линиях $C1s$ был обнаружен при значении энергии связи 285,5 эВ (рисунок 6.25 а, б, в). Данный пик соответствует присутствию углеродных C-C фаз. На поверхности до трения обнаруживается также углерод в химическом состоянии с максимумом на энергии связи 288,3 эВ, указывая на наличие относительно небольшого количества его оксидных форм (рисунок 6.25 а). После испытаний на поверхности трения количество химических состояний углерода в обоих случаях возросло (рисунок 6.25 б, в). Во-первых, было зафиксировано присутствие углеводородных групп C-OH с энергией связи $287,1 \pm 0,3$ эВ, интенсивность которых заметно выше в сплаве АО-5,8. Их наличие напрямую связано с окислением остатков смазки в микрополостях поверхности, основу которой составляет углеводород CH_2 . Также было обнаружено присутствие карбониллов (C=O) с энергией связи 289,7 эВ. Наименее интенсивная линия спектра имела пик при энергии связи 291,1 эВ и может быть интерпретирована либо как π - π сателлит, либо как углерод в соединении CO_3^{2-} . Во втором случае это подтверждает присутствие обнаруженного ранее карбоната магния $MgCO_3$, а малая интенсивность спектра коррелирует с его невысоким содержанием на поверхности трения.

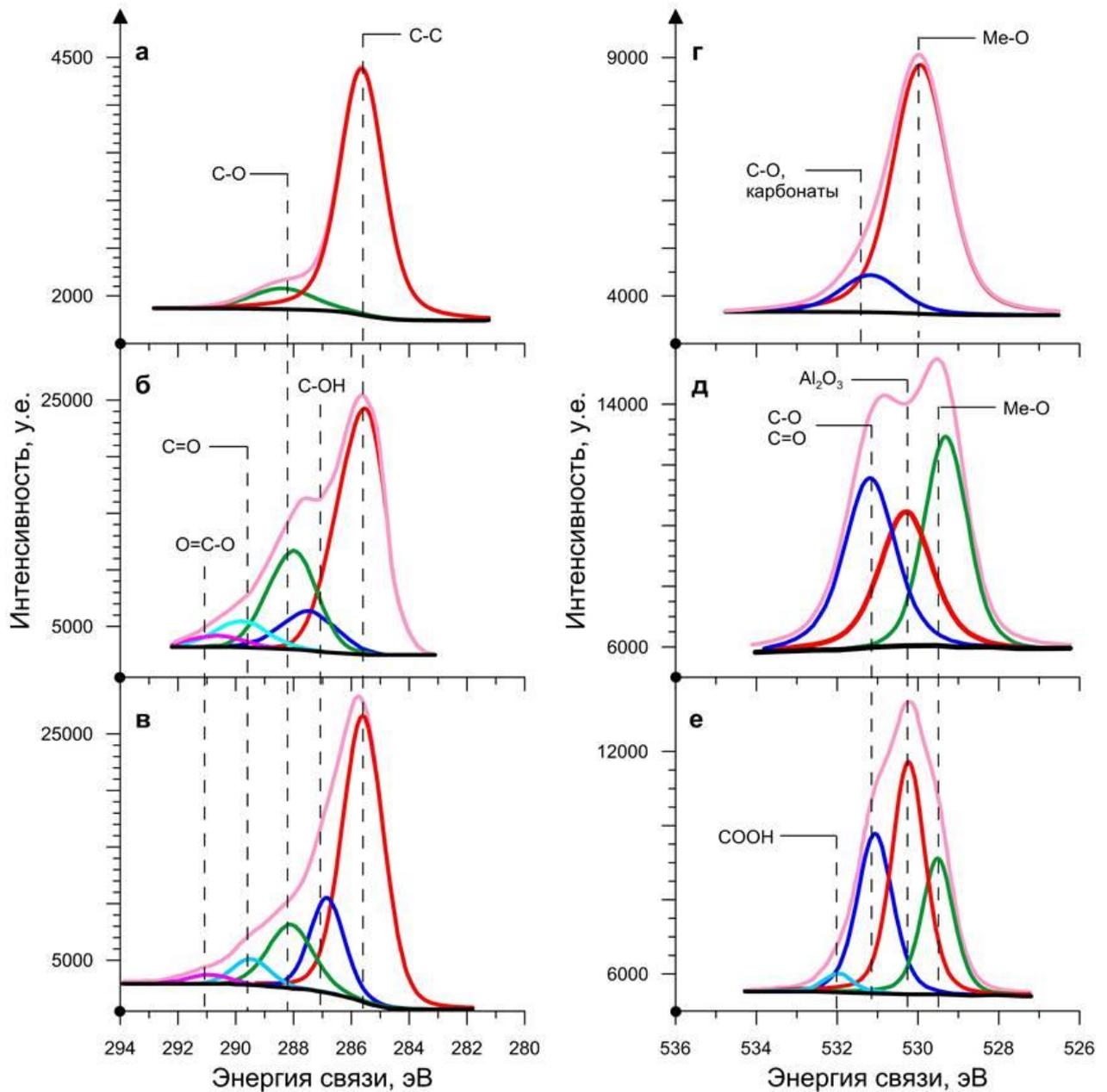


Рисунок 6.25. Спектр высокого разрешения углерода в исходном состоянии (а), сплава АО-8,7 после трения (б), сплава АО-5,8 после трения (в) и кислорода в исходном состоянии (г), сплава АО-5,8 после трения (д), сплава АО-8,7 после трения (е)

РФЭС-спектр кислорода O1s в исходном состоянии показал наличие оксидов металлов, чему соответствует линия с пиком энергии связи 529,9 эВ (рисунок 6.25 г). Основную часть составляет оксидная пленка алюминия, однако смещение данной линии в сторону меньших энергий указывает на наличие и других оксидов металлов, в частности меди, олова и свинца. Вторая линия в данном спектре менее

интенсивная, имеет энергию связи 531,3 эВ и соответствует различным С-О соединениям, подтверждая наличие соответствующих соединений углерода. Спектр O1s сплава АО-5,8 после трения, как и в случае с углеродом, показал значительное насыщение кислородом поверхности. После деконволюции спектрального контура были выявлены три значительных спектра с энергиями связей пиков 529,5 эВ, 530,3 эВ и 531,3 эВ (рисунок 6.25 д). Первый характерен для различных оксидов металлов. В данном случае наибольший вклад обусловлен наличием оксидов свинца, олова, меди и других исходных компонентов сплава. Исключением является алюминий, оксид которого (Al_2O_3) имеет большую энергию связи 530,3 эВ. В виду высокого содержания алюминия, увеличения площади контакта матрицы сплава с окружающей средой за счет царапин и микроповреждений данный спектр может быть легко выделен из массы других оксидов металлов. Значительно возросло количество С-О связей и карбонатов, о чем свидетельствует пик с энергией 531,3 эВ. При этом спектр Al_2O_3 обладает наименьшей интенсивностью из всех приведенных. Это, во-первых, обусловлено значительным распределением по поверхности трения олова и свинца, которые покрывают алюминиевую основу и в процессе окисляются. Во-вторых, указывает на формирование полимеризованных пленок на поверхности, также покрывающих матрицу. Спектр сплава АО-8,7 характеризуется аналогичным набором химических состояний кислорода, с той разницей, что преобладающим является спектр Al_2O_3 (рисунок 6.25 е). Это является признаком меньшего распространения по площади МСС и полимеризованных пленок, что коррелирует с данными ЭДС-исследования.

Как и другие исходные компоненты сплава, кремний до трения на поверхности находился как в элементном состоянии Si^0 , так и в состоянии Si^{+4} , что связано с образованием оксидной пленки из диоксида кремния. На это указывают две линии спектра Si 2p высокого разрешения с энергиями связи 98,9 эВ (Si^0) и 103,6 эВ (SiO_2) (рисунок 6.26 а, б, в). Характерной особенностью обоих сплавов после трения является полное отсутствие элементного кремния ввиду полного его окисления. Об этом свидетельствуют кривые характерных линий Si 2p1 и Si 2p3 с

энергиями связей 103,6 эВ и 104,5 эВ соответственно (рисунок 6.26 б, в). Таким образом, в обоих случаях произошло образование более твердых и прочных включений, которые способствуют повышению износостойкости материала по правилу Шарпи.

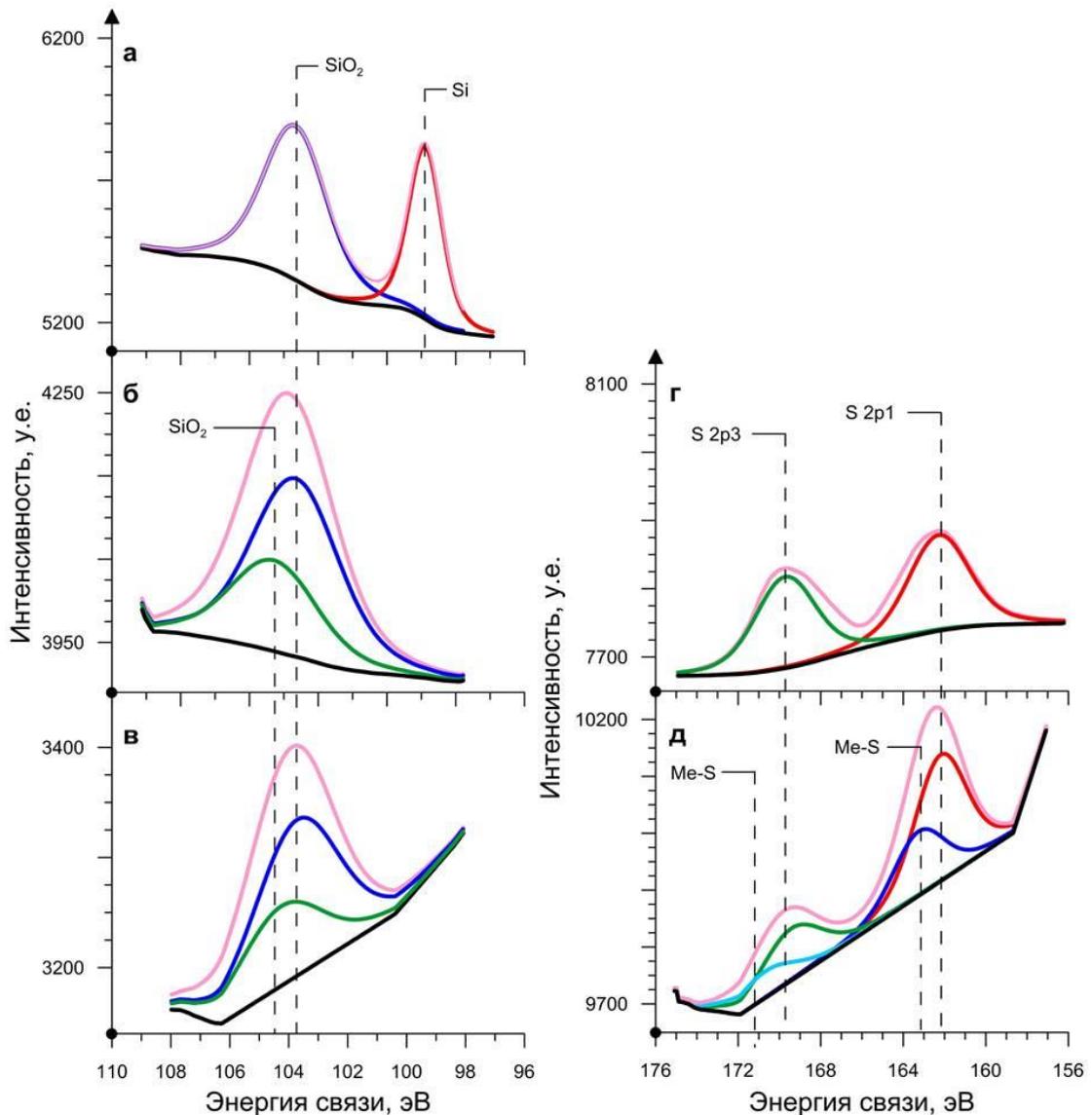


Рисунок 6.26. Спектр высокого разрешения кремния в исходном состоянии (а), сплава АО-8,7 после трения (б), сплава АО-5,8 после трения (в) и серы сплава АО-5,8 после трения (г), сплава АО-8,7 после трения (д)

Все изменения, произошедшие с элементами сплава в процессе трения, представлены в таблице 6.11. Всего до трения в совокупности элементы сплавов, углерод и кислород образовывали в среднем 16 соединений, после трения это количество возросло до 24 [132].

Таблица 6.11. РФЭС-анализ компонентов сплавов АО-5,8 и АО-8,7 после трения

Сплав	Линия анализа	Состояние					
		До трения			После трения		
		Энергия связи, эВ	Соединение	Содержание % масс.	Энергия связи, эВ	Соединение	Содержание, % масс.
АО-5,8	Al 2p	72,9	Al ⁰	12,57	72,9	Al ⁰	4,21
		75,7	Al ₂ O ₃	49,24	75,7	Al ₂ O ₃	3,54
					74,6	Al-OC	1,87
	C 1s	285,7	C-C	7,88	285,7	C-C	23,41
		288,3	C-O	2,64	287,1	C-OH	3,22
					288,3	C-O	8,74
					289,5	C=O	4,79
					291,1	O=C-O	3,53
	Sn 3d	484,8	Sn ⁰	1,33	484,8	Sn ⁰	5,34
		487,1	SnO	1,22	487,1	SnO	3,10
	Pb 4f	136,6	Pb ⁰	0,89	136,6	Pb ⁰	4,61
		137,7	PbO _x	1,10	137,7	PbO	6,45
					137,5	PbS	1,62
	Zn 2p	1022,7	Zn ⁰	0,42	1022,7	Zn ⁰	0,79
		1022,1	ZnO	0,10	1022,1	ZnO	0,29
	Mg 1s	1304,1	MgO	0,40	1304,1	MgO	2,15
					1303,1	Mg ⁰	1,00
					1305,0	MgCO ₃	1,12
	Cu 2p	932,9	Cu ₂ O	1,17	933,7	CuO	0,73
					936,1	CuO	0,32
Si 2p	99,8	Si ⁰	0,84	103,6	SiO ₂	0,59	
	103,8	SiO ₂	2,52				
O 1s	530,1	Me-O	12,33	529,5	Me-O	6,04	
	531,5	C-O	2,95	530,3	Al ₂ O ₃	2,09	
				531,3	C-O, C=O	5,09	
АО-8,7	Al 2p	72,9	Al ⁰	11,31	72,9	Al ⁰	6,26
		75,7	Al ₂ O ₃	45,75	75,7	Al ₂ O ₃	3,42
					74,6	Al-OC	1,94
	C 1s	285,7	C-C	7,88	285,7	C-C	26,21
		288,3	C-O	2,64	287,1	C-OH	4,67
					288,3	C-O	7,91
					289,5	C=O	3,77
					291,1	O=C-O	2,42
	Sn 3d	484,8	Sn ⁰	2,15	484,8	Sn ⁰	0,29
		487,1	SnO	1,86	487,1	SnO	0,43
					488,0	SnO ₂	0,38
	Pb 4f	136,6	Pb ⁰	1,05	136,6	Pb ⁰	6,07
		137,7	PbO _x	1,66	139,4	PbO _x	2,95
	Zn 2p	1022,7	Zn ⁰	0,81	1022,7	Zn ⁰	1,41
		1022,1	ZnO	0,24	1022,1	ZnO	1,36
	Mg 1s	1304,1	MgO	0,33	1304,1	MgO	0,43
					1303,1	Mg ⁰	0,11
	Cu 2p	932,9	Cu ₂ O	1,34	932,6	Cu/Cu ₂ O	1,17
					933,1	CuO	2,11
	Si 2p	99,8	Si ⁰	0,94	103,6	SiO	1,37
103,8		SiO ₂	2,11				
O 1s	103,8	SiO ₂	2,46	529,5	Me-O	5,73	
	530,1	Me-O	13,34	530,3	Al ₂ O ₃	10,40	
	531,5	C-O	2,16	531,3	C-O, C=O	7,04	

Сера на поверхности сплавов до трения отсутствовала и была обнаружена только на поверхностях трения, куда была перенесена из смазки, где она является

одним из основных компонентов присадок. Исследование спектра высокого разрешения сплава АО-8,7 позволило выявить пик серы с энергией связи 162,1 эВ на характеристической линии S 2p₁, а также дублет на линии S 2p₃ с энергией связи 169,8 эВ, характерные для элементной серы (рисунок 6.26 г). В развертке спектра сплава АО-5,8 добавляется еще один пик меньшей интенсивности с большей энергией связи 163,2 эВ на линии S 2p₁ и 171,2 эВ на линии S 2p₃ (рисунок 6.26 г). Такая энергия связи характерна для сульфидов различных металлов, в том числе PbS, подтверждая возможность его образования на поверхности трения сплава АО-5,8.

Кальций в небольшом количестве в виде загрязнения был обнаружен на поверхности сплава до трения в форме Ca⁰, о чем свидетельствует пик с энергией связи 349,1 эВ на линии Ca 2p₁ (рисунок 6.27 а). После трения рентгеноспектральный контур кальция обоих сплавов стал более сложным, характеризуясь наличием еще одного пика с энергией связи 348,7 эВ. Данный пик был интерпретирован как относящийся к хлориду кальция CaCl₂. Данное соединение применяется в качестве присадки в смазках, ввиду чего его наличие на поверхности трения обусловлено массопереносом компонентов масла [133, 134]. Необходимо также отметить отсутствие каких-либо соединений кальция с оловом, на что могли указывать результаты ЭДС-анализа.

Присутствие хлора на поверхности образцов вызвано не только переносом присадок смазки, но также и применением тетрахлорметана (CCl₄) в качестве чистящего агента (рисунок 6.27 г). Для него характерна энергия связи 200,6 эВ. После трения спектр на линии Cl 2p смещается в сторону больших энергий до 201,4 эВ, указывая на присутствие других состояний хлора, например Cl¹⁻ в соединении хлорида кальция (рисунок 6.27 д, е).

РФЭС-линии натрия и калия указывают на отсутствие каких-либо качественных изменений после испытаний (рисунок 6.28). Оба элемента присутствуют в незначительном количестве на поверхности до трения в виде загрязнений, о чем свидетельствуют пики с энергиями связей 1073,1 эВ и 293,7 эВ для натрия и калия соответственно. После трения значительно выросла

интенсивность этих пиков, указывая на массоперенос этих элементов на поверхность трения.

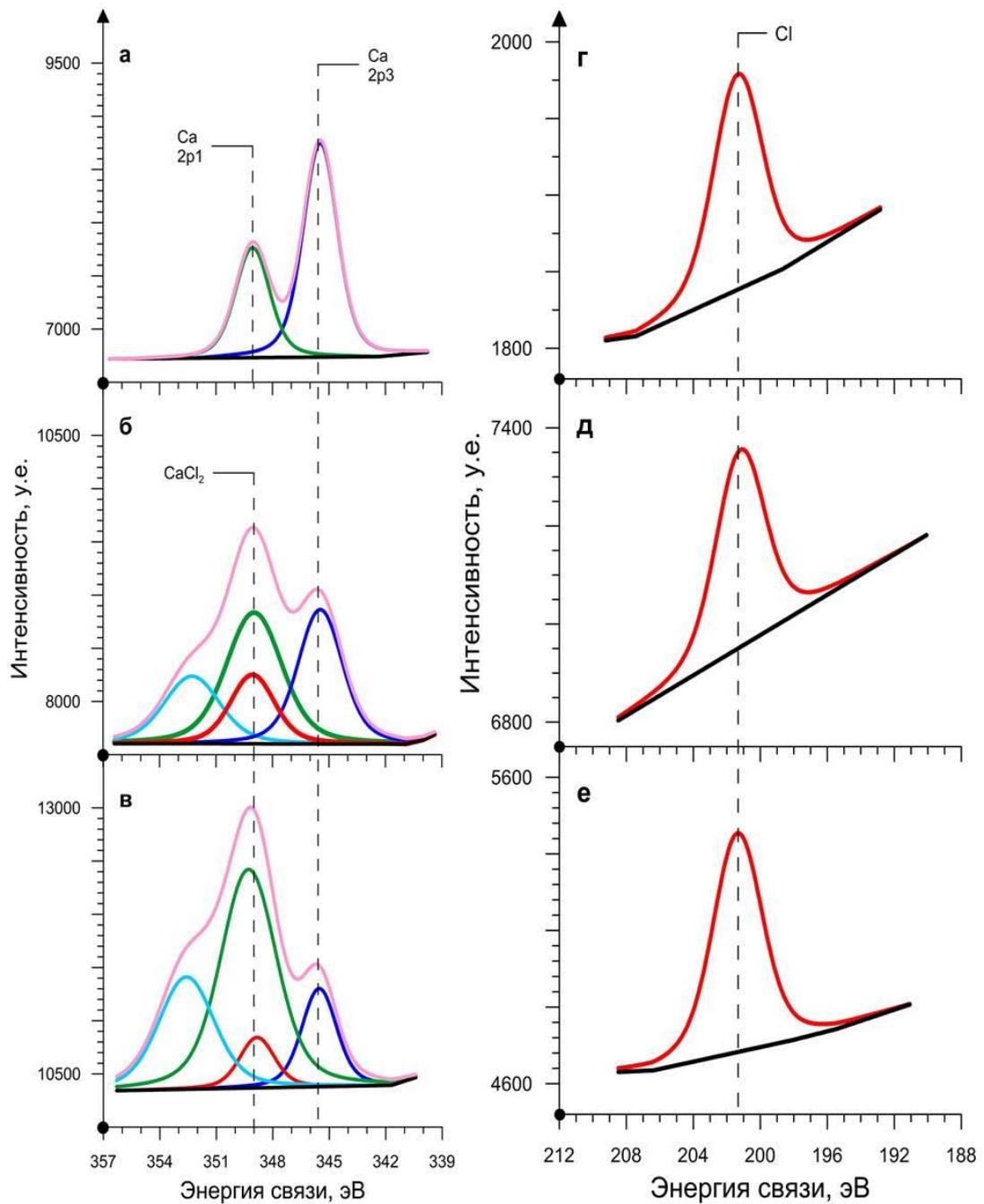


Рисунок 6.27. Спектр высокого разрешения кальция в исходном состоянии (а), сплава АО-8,7 после трения (б), сплава АО-5,8 после трения (в) и хлора в исходном состоянии (г), сплава АО-5,8 после трения (д), сплава АО-8,7 после трения (е)

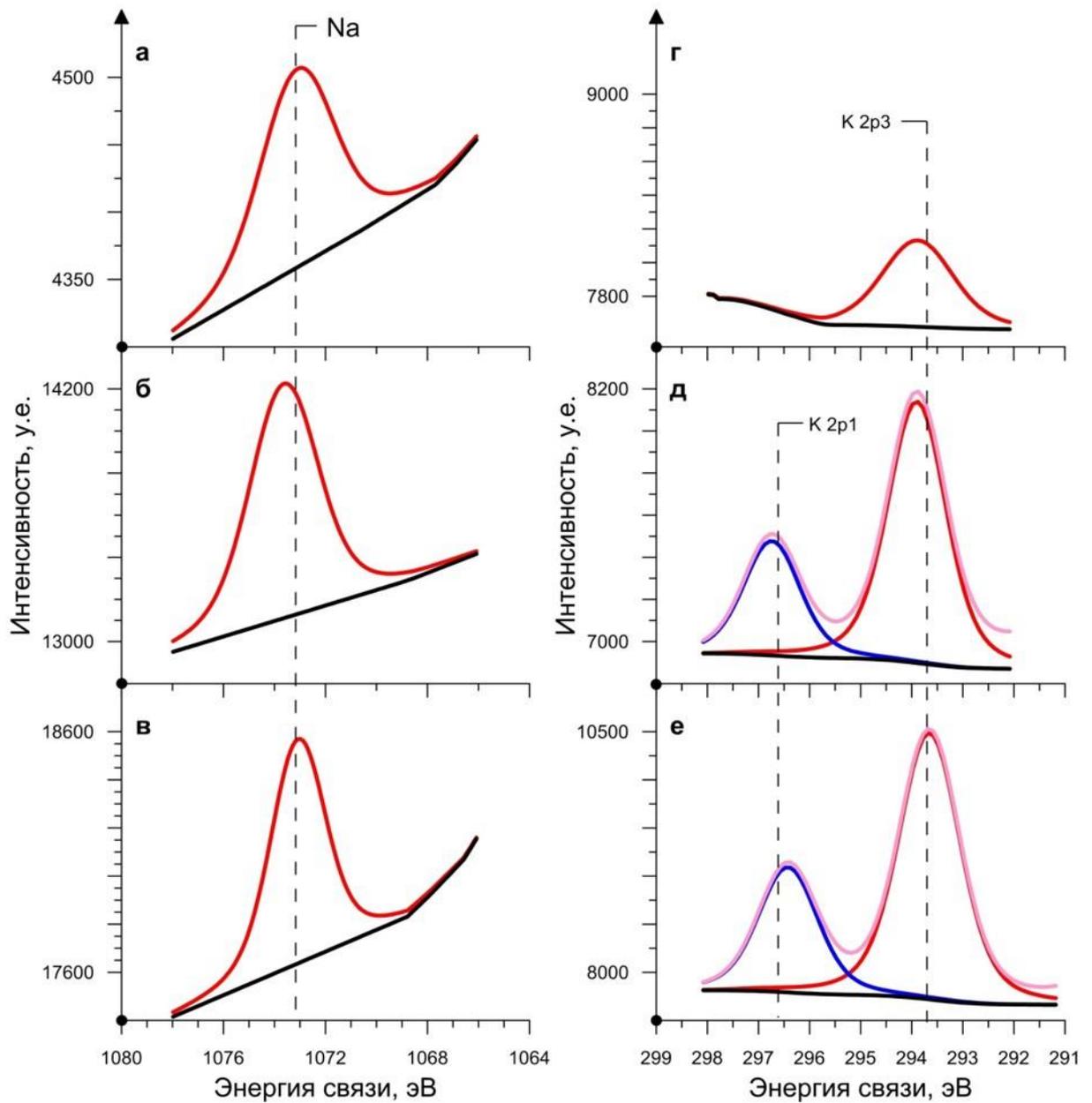


Рисунок 6.28. Спектр высокого разрешения натрия в исходном состоянии (а), сплава АО-8,7 после трения (б), сплава АО-5,8 после трения (в) и калия в исходном состоянии (г), сплава АО-5,8 после трения (д), сплава АО-8,7 после трения (е)

Исследование сплавов после испытаний указывает на то, что при трении происходят значительные изменения в сплаве на глубину до 10 мкм. Полученные методами РФЭС и ЭДС данные свидетельствуют о формировании трибологического слоя вторичных структур непосредственно на поверхности трения. Глубже происходит наклеп матрицы и увеличение концентрации

некоторых ее компонентов. Таким образом, поверхностный слой и подповерхностное пространство сплава становятся больше похожими на функционально-градиентное покрытие, где задачей первого контактного слоя является обеспечение трения с минимальными потерями, а последующих – повышение износостойкости материала. Для оценки изменений концентраций основных элементов по глубине в ближнем диапазоне поверхности трения было произведено профилирование путем анализа РФЭС-спектров после ступенчатого ионного травления.

Поверхность сплава АО-5,8 в наибольшей степени состоит из углерода, кислорода и их соединений (рисунок 6.29). На глубине до 50 нм их концентрации изменяются примерно одинаково, а после 100 нм наблюдается более интенсивное падение концентрации углерода. Точка перелома находится на глубине 500 нм, когда концентрация кислорода начинает превышать концентрацию углерода. Характер изменения кривых до порога 100 нм одинаковый, равноубывающий, что может свидетельствовать о количественном изменении вещества, состоящего из одного набора С-О соединений, например, полимеризованного материала. Косвенно это подтверждается характером изменения концентрации алюминия, содержание которого резко увеличивается после 50 нм. Стабильное возрастание концентрации алюминия происходит начиная с глубины 75-80 нм. Характерный взаимный спад кривых алюминия и кислорода в области 150 нм и небольшое увеличение в составе углерода уже указывают на преобладающее присутствие оксида алюминия. Углерод и кислород обнаруживаются в значительном количестве также и на глубине 1 мкм, что, во-первых, связано с проникновением в подповерхностный слой смазки, которую невозможно полностью извлечь на этапе очистки, во-вторых, с наличием небольшого количества испарений технических жидкостей РФЭС установки в вакуумной камере.

Мягкие структурные составляющие за счет активного распределения в процессе испытаний обладают наибольшей концентрацией на поверхности. Также отмечается последовательное увеличение концентраций из глубины сплава магния и цинка (рисунок 6.29). Максимальные значения эти элементы принимают на

участке 0-50 нм. Медь является единственным из компонентов сплава, содержание которого к поверхности снижается.

Компоненты смазки – сера, натрий, кальций и др. – обнаруживаются только на поверхности, в основном, до 100 нм вглубь сплава, где их концентрация опускается ниже предела регистрации прибора. Основная масса этих элементов сосредоточена на глубине до 50 нм. Исключение составляет кальций, следы которого были обнаружены существенно глубже, что может быть связано с его взаимодействием с оловянными включениями, как было показано при анализе методом ЭДС.

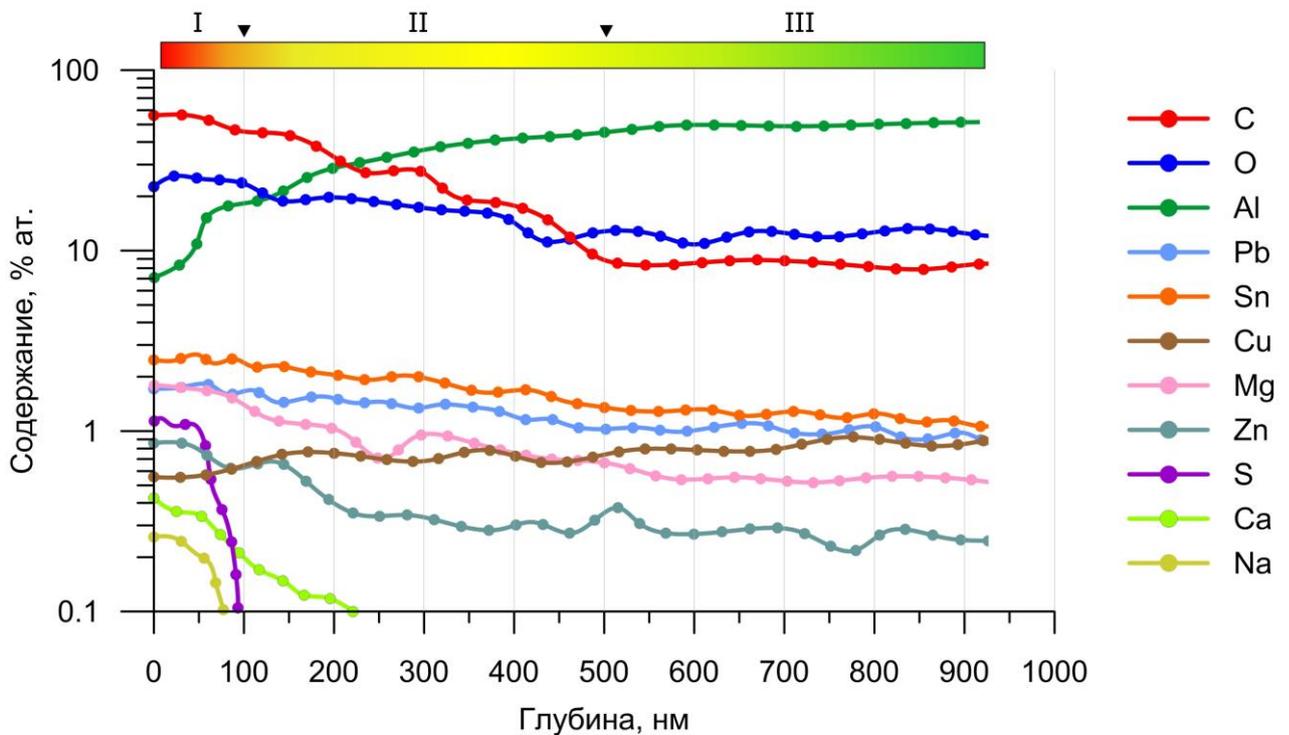


Рисунок 6.29. Изменение концентрации элементов сплава АО-5,8 по глубине

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывод о градиентности образующихся вторичных структур на сплаве в результате трения. В случае со сплавом АО-5,8 могут быть выделены три слоя (рисунок 6.29):

- I. полимеризованный трибослой, насыщенный элементами сплава и присадками смазки (<100 нм);

- II. обогащенный элементами сплава переходный слой оксида алюминия (100-500 нм);
- III. пластически деформированная матрица (> 500 нм).

Общей чертой каждого уровня является окисление компонентов сплава вследствие постоянной деформации и образования ювенильных поверхностей с доступом к окружающей среде. Образование первого слоя обусловлено активной полимеризацией смазочного материала преимущественно на свободных от МСС участках алюминиевой матрицы. Данный слой сам становится основой, куда также переносятся элементы присадок масла. Его образованию предшествовало выделение второго слоя непосредственно в сплаве, куда происходила подкачка некоторых элементов. Одним из основных процессов его формирования является окисление алюминиевой матрицы вследствие образования множества микродефектов, увеличивающих площадь контакта с атмосферой. Образование третьего слоя обусловлено наклепом из-за сдвиговых напряжений, окислительные процессы являются вторичными. Данный слой лучше воспринимает нагрузку и обладает большим сопротивлением пластическим деформациям.

В сплаве АО-8,7 преобладающее содержание углерода наблюдается до глубины 100 нм. (рисунок 6.30). Концентрация углерода постепенно снижается во всем диапазоне исследованного материала. В диапазоне с 300 нм до 750 нм кривые содержания кислорода и алюминия практически конформны, что может свидетельствовать о значительном количестве оксида алюминия. Отличительной особенностью сплава является отсутствие олова непосредственно на поверхности трения, а его содержание постепенно возрастает с глубиной исследования. При этом на поверхности присутствует свинец, причем его концентрация возрастает ближе к поверхности трения. Цинк и магний также характеризуются повышенной концентрацией у поверхности, однако их максимальное содержание обнаруживается на некоторой глубине от поверхности: 75 нм для цинка и 500 нм для магния. Аналогичный характер распределения свойственно для элементов

смазки – натрия и кальция. Исключением является сера, которая присутствует только на поверхности.

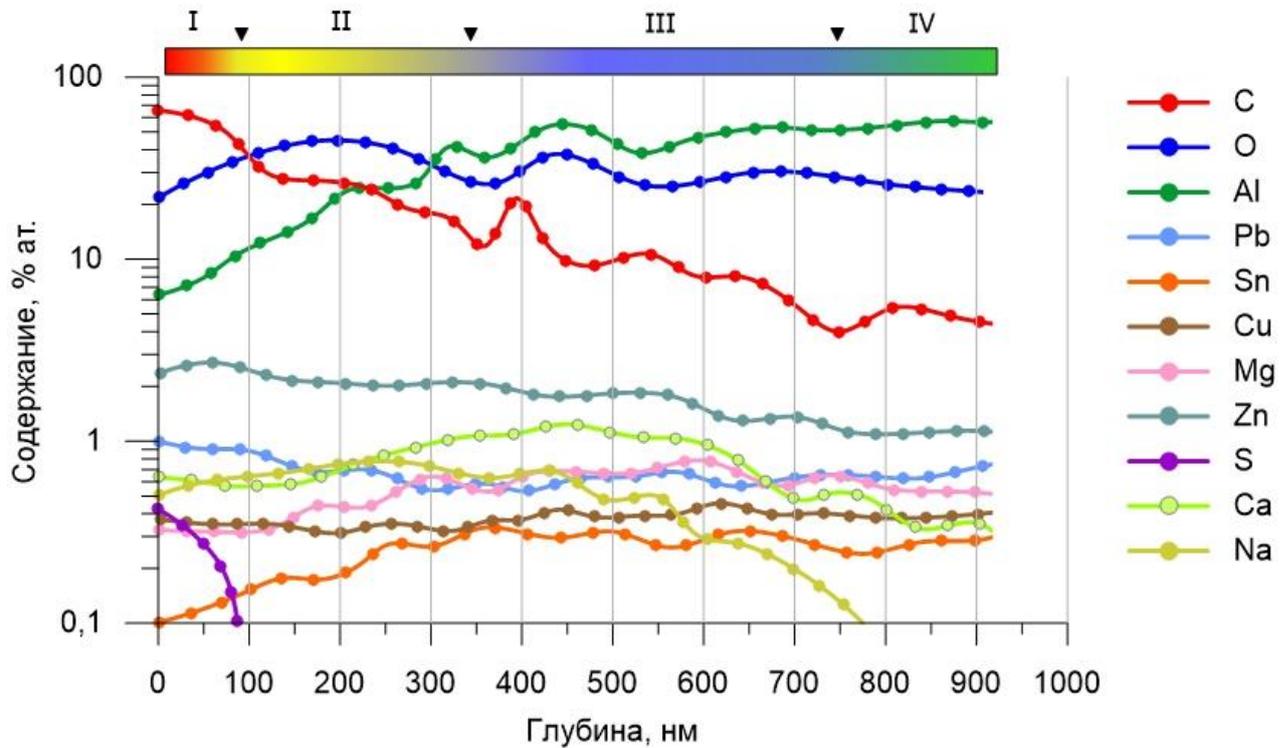


Рисунок 6.30. Изменение концентрации элементов сплава АО-8,7 по глубине

Таким образом, в сплаве АО-8,7 обнаруживаются несколько отличные от сплава АО-5,8 закономерности распределения элементов по глубине, что позволяет выделить 4 типа слоев:

- I. полимеризованный трибослой (<50 нм);
- II. слой полимеризованного и оксидированного материала (50-300 нм);
- III. слой обогащенный оксидом алюминия с повышенным содержанием компонентов сплава и смазки (300-750 нм);
- IV. пластически деформированная матрица (>750 нм).

Отличительной особенностью первого слоя является наличие серы, что связано, в первую очередь, с ее невысокой проникающей способностью вглубь сплава. Цинк принимает максимальное значение концентрации во втором слое, несколько снижаясь к поверхности, что также указывает на наличие

преимущественно полимеризованной фазы непосредственно на поверхности. По совокупности признаков слоем, соответствующим второму слою сплава АО-5,8, является третий слой. Второй слой сплава АО-8,7 характеризуется большим количеством оксидов, которые, будучи твердыми соединениями, повышают сопротивление изнашиванию.

Сплавы АО-5,8 и АО-8,7 характеризуются массопереносом элементов сплава к поверхности (цинк и магний), что не только вовлекает их в формирование вторичных структур, но и повышает твердость алюминиевой матрицы наряду с пластическим деформированием за счет дисперсионного упрочнения.

6.7 Рентгенодифракционный анализ поверхности трения алюминиевых сплавов

Для регистрации возможных фазовых изменений, произошедших в сплаве после трибологических испытаний, образцы алюминиевых сплавов были исследованы методом рентгенодифракционного анализа (РФА). На полученных дифрактограммах видно, что образцы после трения отличаются от исходного состояния, на что указывает наличие новых пиков (рисунок 6.31). Данный сигнал не является следствием массопереноса частиц стального контртела, так как не соотносится с дифрактограммой стали 38ХНЗМА. Это обусловлено относительно небольшим количеством на поверхности перенесенных частиц стали, ниже порога регистрации установки.

Поверхность трения сплава АО-5,8 отличается от сплава АО-8,7 наличием пиков № 1 и № 2 (таблица 6.12), которые были идентифицированы как сульфид свинца PbS (96-301-3404), что подтверждает данные РФЭС-анализа. Исходя из данных ЭДС- и РФЭС-анализа сера переносится на сплав в небольших количествах и на небольшую глубину. Однако за счет распределения по большой площади свинца, с которым сера реагирует, увеличивается сигнал, регистрируемый дифрактометром. Пики № 1 и № 2 характерны только для сплава АО-5,8. Пики № 3-6 (таблица 6.12) имеют низкую интенсивность и, основываясь на межплоскостных расстояниях, были идентифицированы как карбонат алюминия

в различной стехиометрии, что также является результатом взаимодействия матрицы сплава со смазкой. Данный набор пиков характерен для обоих сплавов, что коррелирует с данными РФЭС-анализа.

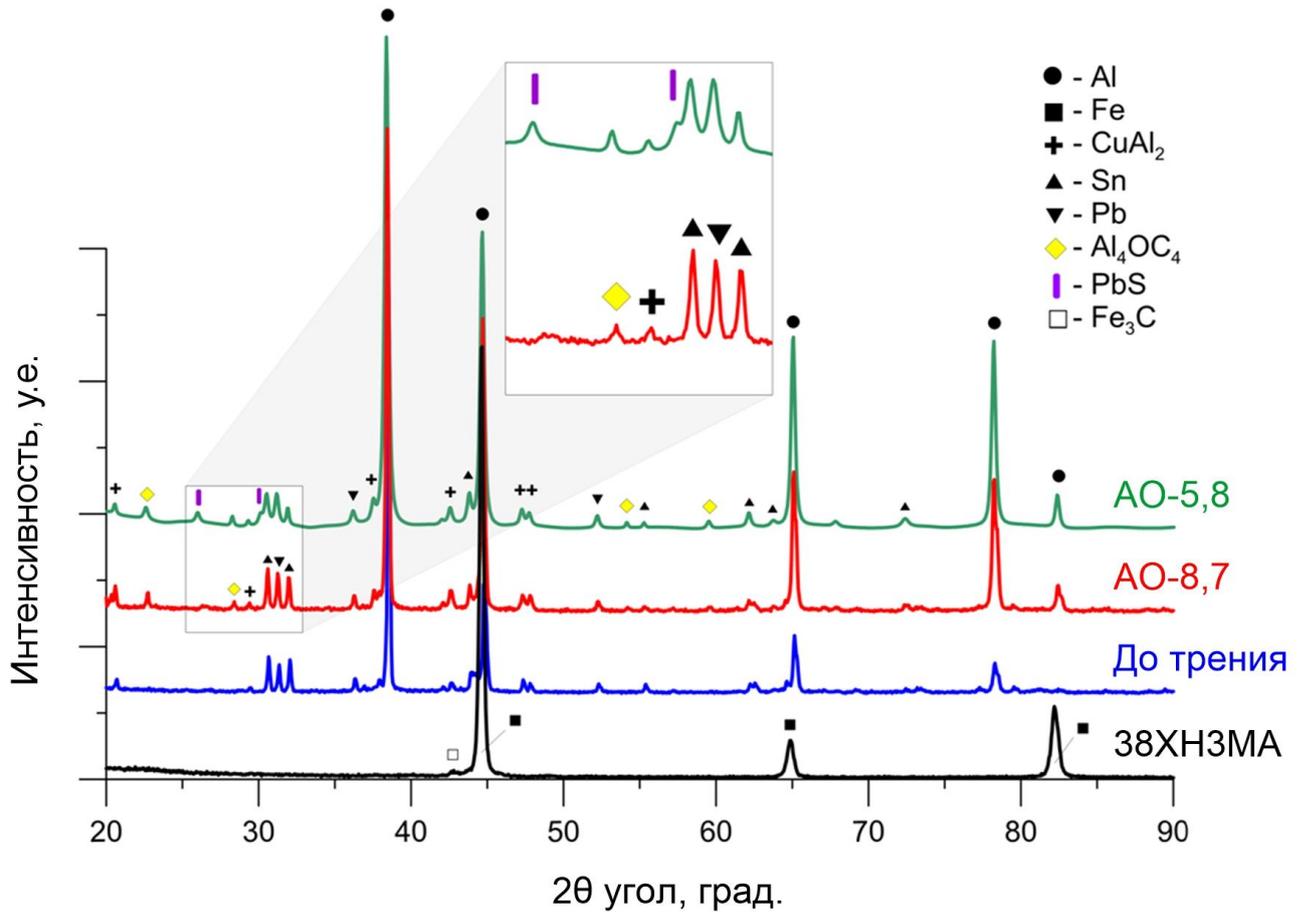


Рисунок 6.31 РФА-спектр спектры алюминиевых сплавов до и после трибологических испытаний

Таблица 6.12. РФА-пики, образованные после трибологических испытаний

Номер пика	1	2	3	4	5	6
Угол 2θ , град.	26,00	30,12	22,69	28,21	54,42	59,56
Фаза	PbS	PbS	Al_4OC_4	Al_4OC_4	Al_4OC_4/Al_2OC	Al_4OC_4/Al_2OC

6.8 Влияние химических элементов на трибологические свойства сплавов и формирование вторичных структур

Проведенные исследования показали, что при трении каждый элемент сплава и трибосистемы в целом участвует в формировании вторичных структур на

поверхности образцов [135, 136]. Для оценки их влияния на трибологические характеристики были исследованы методом ЭДС поверхности трения всех экспериментальных сплавов (таблица 6.13). Во-первых, было оценено влияние элементов на весовой износ сплавов. Весовой износ стального контртела может быть обусловлен другими процессами, происходящими на поверхности ролика, вследствие чего вторым рассмотренным параметром стал коэффициент трения, являющийся интегральной характеристикой всего процесса [137-139]. Восемь экспериментальных сплавов были дополнительно условно разделены на 2 группы: четыре сплава с наибольшим содержанием олова (сплавы № 1-4) составили среднеоловянистую группу сплавов, а четыре с наименьшим – низкооловянистую (сплавы № 5-8). Такое деление служит для сравнения протекающих процессов в зависимости от количества МСС, обеспечивающих, в первую очередь, механическое скольжение (твердую смазку).

Таблица 6.13. ЭДС-анализ поверхности трения алюминиевых сплавов

№ п/п	Сплав	Элементный состав, % масс.														
		Al	Sn	Pb	Cu	Si	Zn	Mg	C	O	Fe	S	Ca	K	Na	Cl
Среднеоловянистые сплавы																
1	АО-11	60,2	2,7	0,9	4,7	0,3	2,0	0,1	17,0	11,4	0,3	0	0,1	0	0,1	0,1
2	АО-9,8	68,0	3,2	0,5	4,5	1,3	1,8	0,6	11,3	8,1	0,3	0	0	0	0	0
3	АО-9,6	56,9	2,2	0,7	3,6	0,2	3,4	0,2	18,1	13,6	0,4	0	0,1	0,1	0,3	0,2
4	АО-8,7	49,2	2,7	0,9	4,5	0,25	4,2	0,1	19,0	17,6	1,4	0	0,2	0,1	0,3	0,1
Низкооловянистые сплавы																
5	АО-7,6	49,3	3,6	1,3	5,4	9,1	0,9	0,3	17,0	12,3	0,3	0	0,2	0	0	0,2
6	АО-6,4	64,1	3,7	0,6	4,8	1,6	1,9	0,8	12,8	8,9	0,4	0,1	0,1	0	0	0,1
7	АО-5,8	39,3	3,2	2,6	1,9	0,5	1,4	0,6	34,6	15,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1
8	АО-5,4	59,9	2,8	0,9	3,3	2,1	1,8	0,6	18,6	9,7	0,2	0	0,1	0	0,1	0,1

При трении происходит окончательная доработка поверхности сплава, а результатом этого процесса являются вторичные структуры на поверхности трения. Их образование нацелено на препятствие износу и является ответной реакцией тела на разрушающее воздействие трения.

Влияние содержания олова во вторичных структурах сплава на весовой износ лучше всего аппроксимируется полиномом второй степени с минимумом при $\sim 3,25$ % Sn. (рисунок 6.32 а). Наибольший износ сплава наблюдается при минимальном концентрации олова на поверхности после трения. Постепенно, с увеличением содержания олова снижается износ материала. Это подтверждает предположение о расходовании значительного количества олова при трении, что составляет существенную часть показателя весового износа. Возрастание концентрации обнаруживаемого на поверхности сплава олова обусловлено реализацией скольжения путем его размазывания. Основной причиной удаления олова с поверхности трения может служить его окисление. Оксиды, с одной стороны, обладают большей твердостью, а с другой – меньшей пластичностью и адгезией к основе, за счет чего легче удаляются с поверхности [140].

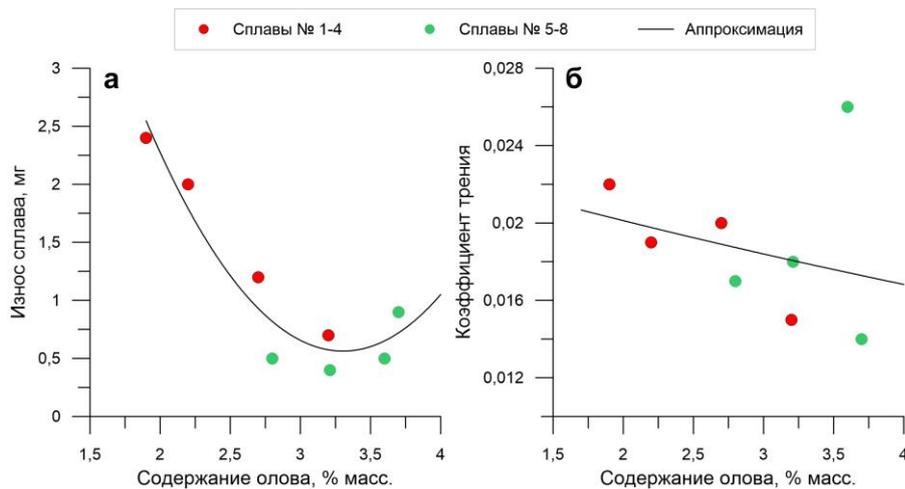


Рисунок 6.32. Влияние содержания олова во вторичных структурах на поверхности трения алюминиевых сплавов на весовой износ сплавов и коэффициент трения

Наименьшая изношенность характерна для сплавов с наибольшим содержанием олова на поверхности. При этом исходное большое содержание олова в сплаве не предопределяет высокую износостойкость: наибольший износ характерен именно для среднеоловянистых сплавов (рисунок 6.32 а). Низкооловянистые сплавы, в целом, имеют меньшие показатели износа, несмотря на значительную разницу в исходном легировании оловом и, также, как и

среднеоловянистые сплавы, имеют экстремум в точке 3,25 % Sn (рисунок 6.32 а). Можно считать такую концентрацию олова во вторичных структурах оптимальной для минимизации износа данных алюминиевых сплавов. Присутствие олова на поверхности снижает количество контактов алюминий-сталь, предупреждая образование мостиков схватывания. За счет этого коэффициент трения стабильно снижается с увеличением концентрации олова на поверхности (рисунок 6.32 б).

Свинец аналогично олову благодаря пластичности снижает весовой износ сплавов по мере распределения по поверхности трения. Наибольшими показателями износа относительно концентрации свинца на поверхности также обладают среднеоловянистые сплавы, не смотря на небольшую разницу в исходном легировании. Для обеих групп сплавов характерна тенденция к снижению износа с повышением концентрации свинца во вторичных структурах (рисунок 6.33 а). Кроме окисления, свинец расходуется также на массоперенос на стальное контртело, где также участвует в образовании вторичных структур [141]. Его влияние на коэффициент трения противоречит общепринятой теории трения, основанной на твердой смазке (рисунок 6.33 б). Наиболее вероятно, что свинец способствует его снижению, однако доминирующими являются другие компоненты вторичных структур.

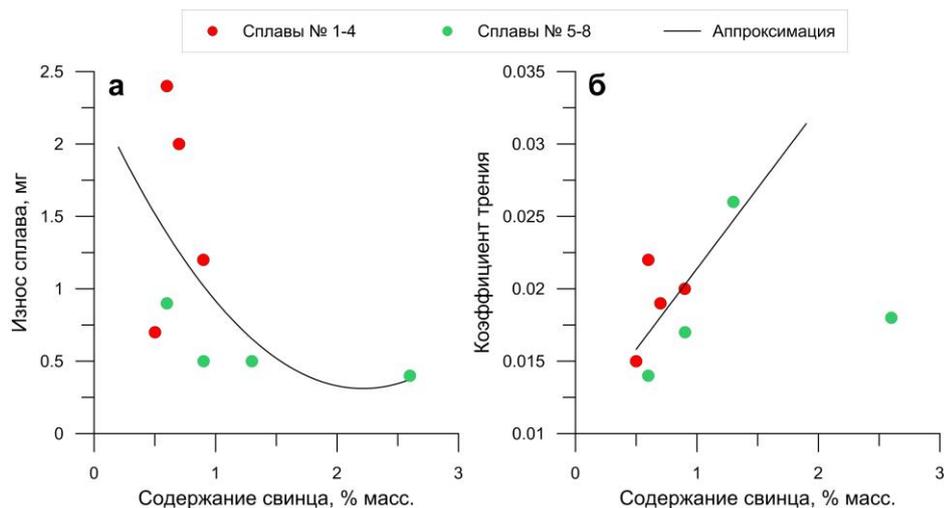


Рисунок 6.33. Влияние содержания свинца во вторичных структурах на поверхности трения алюминиевых сплавов на весовой износ сплавов и коэффициент трения

Влияние меди на износ алюминиевых сплавов, в целом, позитивное: по мере увеличения ее содержания во вторичных структурах износ снижается. По мере того, как расходуются МСС, из-за разницы в механических свойствах алюминиевой матрицы и CuAl_2 , последняя становится преобладающей фазой на поверхности. Таким образом, доля θ -фазы в площади фактического контакта возрастает, за счет чего наблюдается снижение износа (рисунок 6.34 а). Для сплавов № 1-4 характерно постепенное снижение износа с увеличением меди во вторичных структурах с минимумом при 4,5 % Cu, после которого следует небольшое увеличение параметра износа. По-видимому, это связано с развитием маслоудерживающей ячеистой структуры θ -фазы на поверхности трения с увеличением содержания меди на поверхности трения. На графике также видно, что влияние меди на износ отличается для низкооловянистых и среднеоловянистых сплавов. Для сплавов № 1-4 характерно постепенное снижение износа с увеличением меди во вторичных структурах с минимумом при 4,5 % Cu, после которого следует небольшое увеличение параметра износа. Для низкооловянистых закономерность зеркальна и отличается только количественным отношением: максимум износа для сплавов № 5-8 приходится на значение 4,75 % Cu. Оба экстремума групп сплавов обладают близкими значениями, как по концентрации меди, так и по соответствующему износу (0,7 и 0,9 мг), что позволяет предположить оптимальное содержание меди в таких сплавах во вторичных структурах в диапазоне от 4,5 % до 5 % Cu % Такое отличие в зависимости износа от содержания меди на поверхности трения связано с тем, что медь в сплавах № 5-8 не образует на поверхности ячеистой структуры θ -фазы и не играет столь значительной роли, как в сплавах № 1-4..

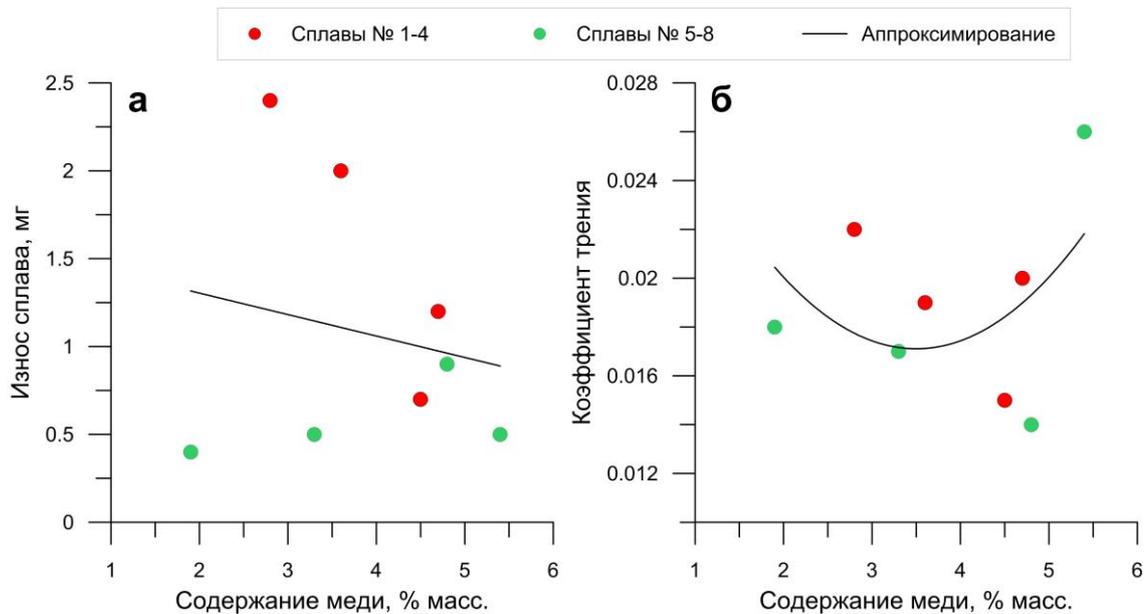


Рисунок 6.34. Влияние содержания меди во вторичных структурах на поверхности трения алюминиевых сплавов на весовой износ сплавов и коэффициент трения

Зависимость изменения коэффициента трения от содержания меди лучше описывается параболой. Влияние меди в обеих группах сплавов носит аналогичных характер: постепенное снижение коэффициента трения и достаточно резкий рост после достижения критической концентрации (рисунок 6.34 б). У обеих групп минимумы также расположены очень близко по значению функции (0,015 и 0,014) и по содержанию меди (4,5 % и 4,75 % Cu). Предположительно, до этой критической величины твердые медные частицы в большей степени реализуют маслоудерживающий рельеф, а после начинают преобладать абразивные свойства твердых включений. В результате происходит обоюдный износ стального вала и медных частиц.

С повышением износа сплавов на поверхности трения возрастает концентрация цинка, что характерно для обеих групп сплавов (рисунок 6.35 а). Наибольшее содержание характерно для среднеоловянистых сплавов, у которых при этом было обнаружено меньшее количество МСС на поверхности. Увеличение концентрации цинка, таким образом, является реакцией системы на износ материала при трении. Вследствие этого какого-либо приемлемой концентрации цинка отметить нельзя. У такого процесса может быть и функциональная нагрузка:

с увеличением содержания цинка во вторичных структурах снижается коэффициент трения (рисунок 6.35 б).

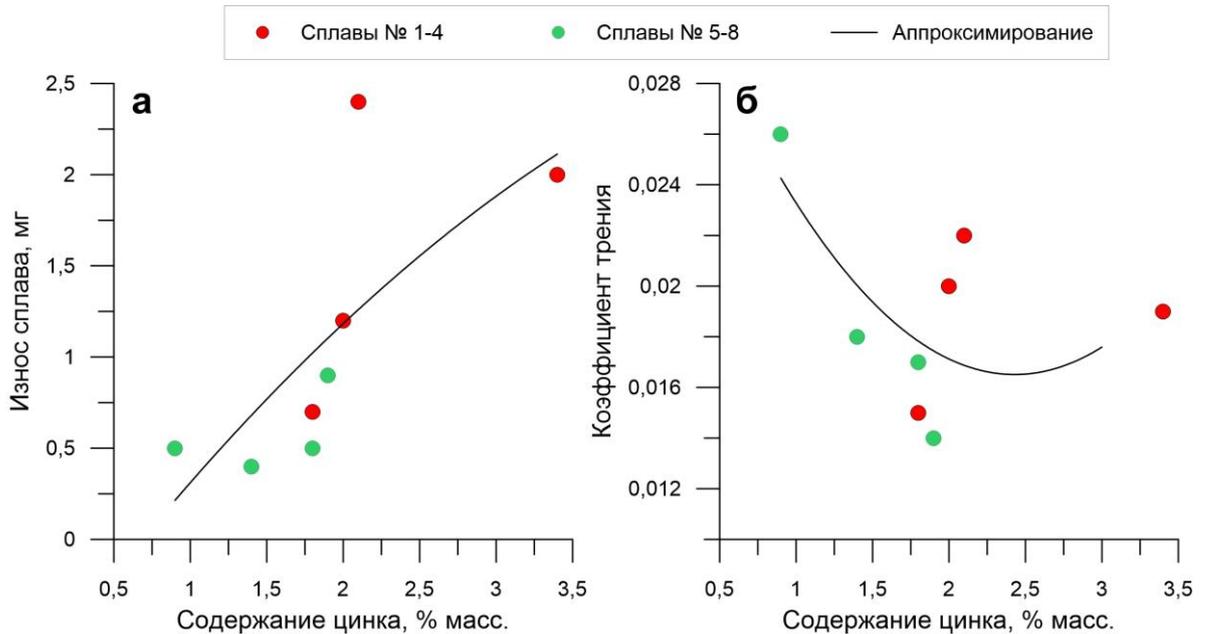


Рисунок 6.35. Влияние содержания цинка во вторичных структурах на поверхности трения алюминиевых сплавов на весовой износ сплавов и коэффициент трения

Возрастание содержания магния на поверхности также является ответной реакцией системы на трение, однако оно сопровождается постепенным снижением износа (рисунок 6.36 а). Более подходящей аппроксимацией, описывающей закономерность изменения износа от концентрации магния во вторичных структурах, является полином второй степени с минимумом в диапазоне от 0,5 % до 0,6 % Mg. При этом стабильно фиксируется снижение коэффициента трения с повышением содержания магния во вторичных структурах как для всех образцов в целом, так и для обеих выделенных групп сплавов (рисунок 6.36 б). Сплавы (АО-11, АО-9,6, АО-8,7) с повышенным износом характеризовались изменением содержания магния на поверхности от минус 0,08 % до 0,19 % масс, а сплавы с пониженным износом – от 0,3 % до 0,7 % масс.

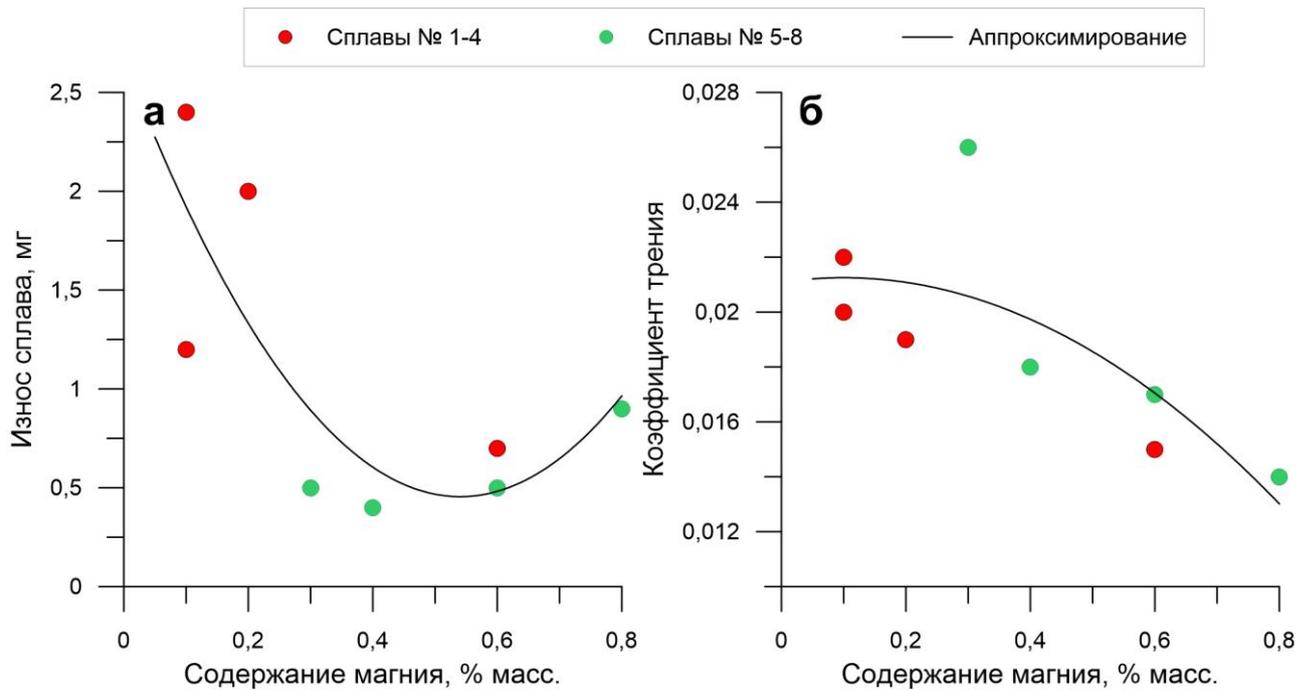


Рисунок 6.36. Влияние содержания магния во вторичных структурах на поверхности трения алюминиевых сплавов на весовой износ сплавов и коэффициент трения

Углерод и кислород – единственные элементы, не входящие в состав сплавов, для которых можно проследить влияние на трибологические свойства. Для образцов, в целом, характерно снижение износа с возрастанием концентрации углерода на поверхности после испытаний (рисунок 6.37 а). Учитывая, что присутствие углерода продиктовано его массопереносом, что частично компенсирует массу взвешиваемого после трения и очистки образца, то, вероятно, фактические показатели износа образцов несколько выше. Меньшим значениям износа соответствуют минимальные концентрации углерода. По мере возрастания износа, происходит накопление углеродосодержащих компонентов. Однако, это в большей степени закономерно для сплавов № 1-4. В низкооловянистых сплавах наблюдаются стабильно низкие показатели износа. Исключением является сплав АО-7,6, который в данном случае больше дополняет закономерность для среднеоловянистых сплавов.

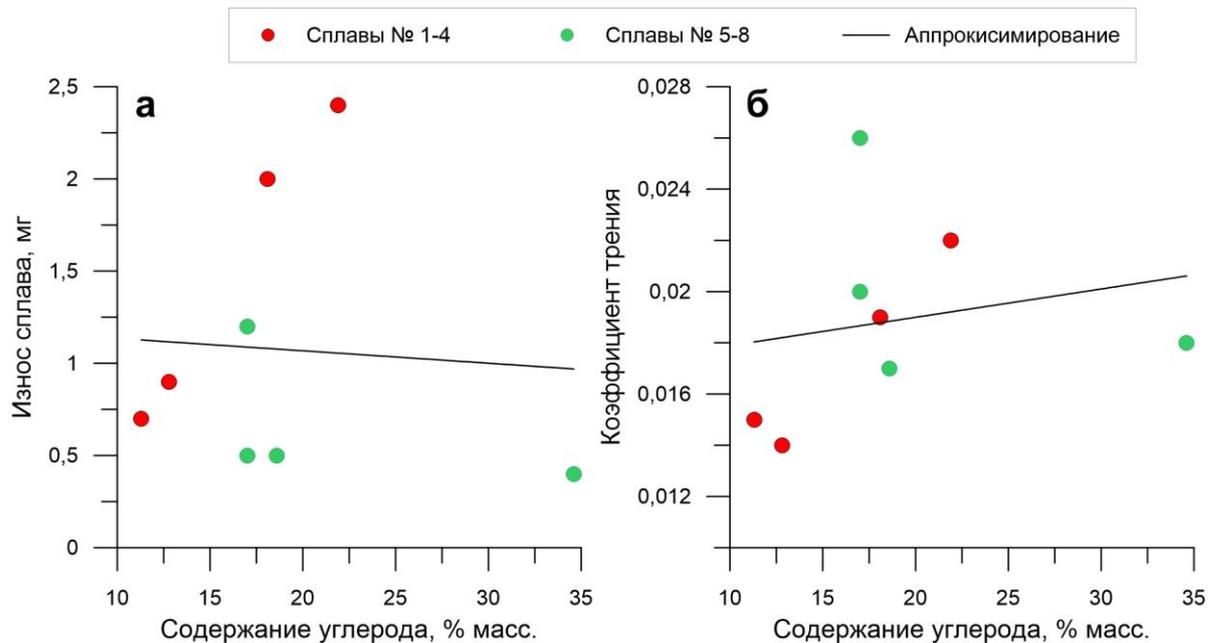


Рисунок 6.37. Влияние содержания углерода во вторичных структурах на поверхности трения алюминиевых сплавов на весовой износ сплавов и коэффициент трения

Износу сплава сопутствует образование царапин и борозд на трущейся поверхности. Их глубина и длина, как правило, коррелирует с интенсивностью износа материала. Такие образования являются резервуарами, куда попадает смазка, откуда полностью ее удалить невозможно. Увеличение количества борозд, царапин и других дефектов топологии поверхности, в которых может накапливаться углерод, объясняет увеличение коэффициента трения с ростом содержания углерода (рисунок 6.37 б). Следовательно, чем таких дефектов больше и чем они крупнее, тем большее количество остаточного углерода обнаруживается на поверхности. Часть углерода присутствует в виде полимеризованного материала, о чем свидетельствуют данные РФЭС. В низкооловянистых сплавах, благодаря активному распределению МСС по поверхности, были созданы более благоприятные условия для полимеризации, вследствие чего увеличение содержания углерода происходило без возрастания износа.

Кислород очень схожим с углеродом образом влияет износ сплавов при трении (рисунок 6.38 а). Это также косвенно указывает на образование полимерных С-О связей, где оба элемента находятся в фиксированном соотношении, а их

изменение вызвано большим или меньшим присутствием полимеризованного материала на исследуемой области. В отличие от углерода, где некоторая его часть присутствует в виде загрязнений, значительная часть кислорода присутствует также в виде оксидов металлов.

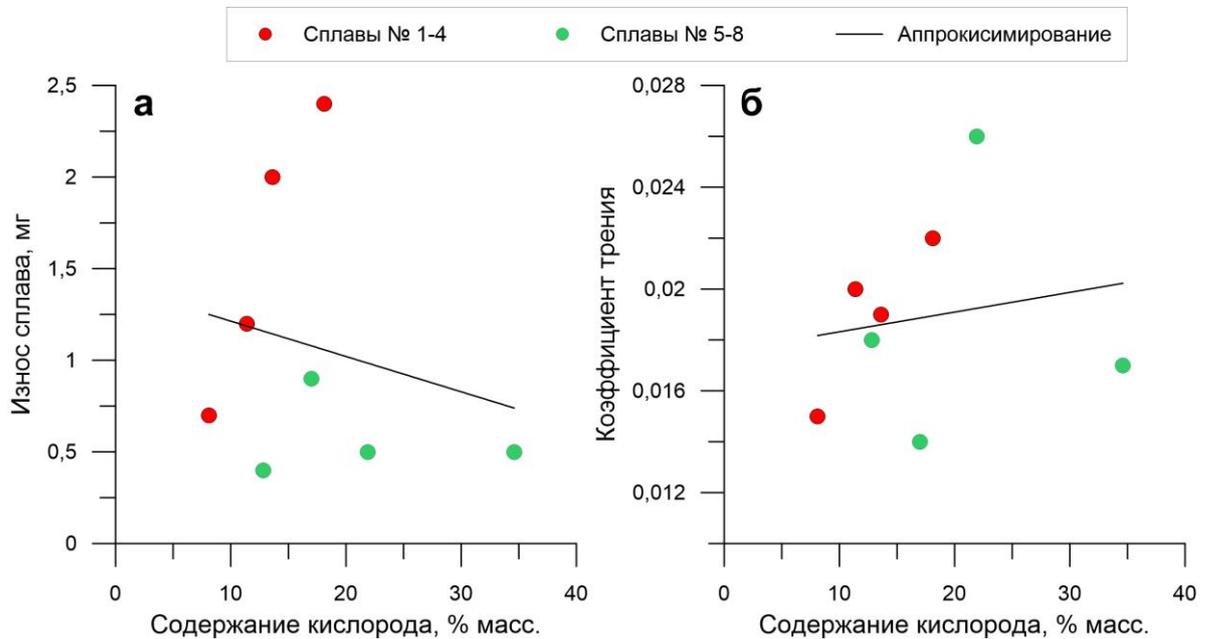


Рисунок 6.38. Влияние содержания кислорода во вторичных структурах на поверхности трения алюминиевых сплавов на весовой износ сплавов и коэффициент трения

Рассмотренные элементы присутствуют в достаточно большом количестве на поверхности сплавов для описания их влияния на трибологические свойства в зависимости от содержания. Однако, приведенные данные лишь в общем характеризуют применимость тех или иных легирующих компонентов для достижения требуемых свойств. Механистически только для олова, свинца и меди можно сформулировать реализуемую функцию при скольжении: распределение МСС и правило Шарпи соответственно. Тем не менее, трение является диссипативным процессом, в котором основная часть внешних сил затрачивается на поглощение энергии материалом поверхностных слоев. Один из механизмов рассеяния энергии заключается, в том числе, в упругопластической деформации поверхностного слоя (рисунок 6.20). В работе [142] отмечается, что общие затраты

энергии при трении не могут быть компенсированы лишь деформацией в поверхностных слоях. Таким образом, существенную роль в диссипации сообщаемой телу энергии играют физико-химические процессы. Проведенные исследования показали наличие качественных изменений в элементном и химическом составе тел.

В условиях граничного трения в зоне контакта поверхностей кратковременно образуются зоны высокого давления и повышенной температуры, что ведет к деструкции смазки. В результате происходит процесс поликонденсации, когда растворенные в углеводородной среде минеральных масел присадки, например, димерные кислоты, гликоли и другие мономеры, образуют длинные цепочки молекул, формируя полимерную пленку [143, 144]. Процесс, по сути, предполагает смену агрегатного состояния вещества с жидкости на твердую пленку, а следовательно, сопровождается снижением энтропии. Такие пленки образуются преимущественно в местах наиболее интенсивного трения. Косвенным подтверждением этого служат карты распределения углерода с наибольшей интенсивностью в бороздах. По мере образования трибополимерной пленки снижается интенсивность трения на данном локальном участке за счет ограничения контакта металлических поверхностей. При этом трибосистема способна поддерживать процесс трибополимеризации: по мере износа полимера возрастает интенсивность трения, а, следовательно, и температура, что ведет к формированию новой полимерной пленки. Ее формирование на поверхности обусловлено, в основном, хемосорбцией за счет прикрепления активных радикалов образованных высокомолекулярных соединений к металлу.

Подповерхностный слой на глубину до 1 мкм при трении претерпевает упругопластическое деформирование, при котором характерно перемещение и накопление в данной области вакансий и дислокаций [145]. Плотность дислокаций на один-два порядка больше, чем в равновесном состоянии. Причем, поверхностная деформация может достигать значительной величины без разрушения при условии образования фрагментарной дислокационной структуры. Для объемной деформации это описано в [146] для поверхностной деформации при трении в

[147]. Образование фрагментов – спонтанный процесс, при котором плотность дислокаций по границам на несколько порядков превышает плотность дислокаций внутри фрагментов. При дальнейшей деформации сток дислокаций происходит по границам. При прочих равных условиях такая неравномерность приводит к снижению энтропии и повышению свободной энергии деформированного участка по сравнению со случаем без образования фрагментов, что соответствует прохождению самоорганизации.

Также постоянное физическое воздействие является причиной разрыва и разупрочнения межатомных связей в кристаллической решетке тела, что ведет к их механической активации и повышению реакционной способности. Образующиеся ювенильные поверхности быстро пассивируются за счет формирования оксидной пленки. Цепочки накопленных микроструктурных дефектов становятся еще одним каналом диффузии переносимых на сплав элементов.

Результатом механоактивации можно считать формирование карбоксидных соединений металлов, в частности алюминия, подтвержденные методами РФЭС и РФА (рисунок 6.25). Такие соединения обладают большой твердостью и, как следствие, износостойкостью. В обычных условиях образование $Al_2O_3-Al_4O_4C$ достигается только при высоких температурах [148, 149].

Значительные механические напряжения, повышенная плотность вакансий и дислокаций, разрушение межатомных связей и возникающий градиент температур являются причиной потери термодинамического равновесия поверхностного слоя сплавов. Этот объем материала является основной зоной рассеяния сообщаемой энергии при трении. Часть этой энергии отводится линейными процессами: теплопроводностью, триболюминисценцией, выбросом электронов, образованием плазмы, электропроводностью и др. Избыток энергии может стать причиной схватывания трущихся тел, либо привести к самоорганизации через формирование вторичных структур на поверхности. Таким образом происходит диссипация оставшейся части энергии, предотвращая ее расход на изнашивание материала. Термодинамическое неравновесие материала является необходимым условием самоорганизации при трении, при котором отмечается изменение констант

химических реакций и повышенная химическая активность. Некоторые оксидные соединения, обнаруженные при анализе методом РФЭС, имели нетипичную энергию связи, которая ранее в источниках не была описана. Это могло быть вызвано присутствием на поверхности дополнительно стабильных оксидов нестехиометрического состава, которые также образовались в результате трения.

Одной из основных особенностей формирования вторичных структур стало выделение магния на поверхности трения, который изначально присутствовал только в твердом растворе алюминия и ограниченно в МСС (рисунок 6.4). После выделения, ввиду низкой электроотрицательности, быстро образуется оксид магния MgO . Методом РФЭС было подтверждено наличие также соединения $MgCO_3$, вероятно образовавшееся в результате механоактивации оксида в среде с избыточным присутствием углерода.

Алюминиевые сплавы были получены литьем с последующим отжигом, в результате чего получившийся твердый раствор алюминия, куда входил в том числе магний, находился в равновесном состоянии. Растворимость магния в алюминии согласно диаграмме состояния при стандартных условиях составляет около 5 %. Таким образом, обнаруженные области высокого содержания магния являются результатом прохождения несамопроизвольных процессов. Такие процессы сопровождаются отрицательным производством энтропии и, являясь частью диссипативных структур, указывают нахождение самоорганизации при трении. Характерно, что это явление обнаружено только в сплаве АО-5,8, у которого был зафиксирован наименьший показатель износа. В данном сплаве концентрация магния во вторичных структурах как минимум в два раза выше, чем в сплаве АО-8,7. Следовательно, в абсолютных величинах в данном сплаве отрицательное производство энтропии также в два раза больше. Это обусловлено исходной разницей в легировании магнием: сплав АО-5,8 содержал 1,5 % Mg, в то время как в исходной композиции сплава АО-8,7 было только 0,5 % Mg. Таким образом, интенсивность износа сплавов данной конфигурации может быть обусловлена способностью магния выделяться из твердых растворов. При этом, вероятно, существует некоторое критическое значение содержания магния в

сплаве, которое обуславливает эффективность протекающего процесса с точки зрения снижения износа.

С другой стороны, в сплаве АО-8,7 отмечается повышенное содержание цинка на поверхности трения (рисунок 6.14). Растворимость цинка в алюминии составляет менее 4 %, что также позволяет заключить о присутствии пересыщенного твердого раствора на поверхности. Сам факт повышенного содержания цинка и магния в рассматриваемых объемах материала указывает на его неравновесное состояние, необходимое для протекания самоорганизации. Учитывая худший показатель износа образца АО-8,7 среди всех сплавов, все же нельзя утверждать, что процесс насыщения поверхности трения цинком является недостаточным для снижения интенсивности изнашивания. Менее выражено это явление присутствует и в сплаве АО-5,8. Следовательно, данный процесс является характерным для сплавов данного состава и инициируется при самоорганизации в процессе трения. Однако, приоритетным, с точки зрения снижения износа, является процесс выделения магния. Из этого можно сделать вывод, что самоорганизация в сплавах может протекать по-разному и зависит от исходного состава компонентов и их количественного соотношения.

Выделению элементов предшествует выход из равновесного состояния приповерхностного слоя благодаря увеличению концентрации этих элементов за счет диффузионного движения атомов (рисунок 6.29). Часть механической энергии при трении переходит в тепловую, вызывая нагрев контактирующей области. Ввиду высоких скоростей нагрева и охлаждения образуются градиенты температур, дополняющие существующие поля напряжений. В результате в таких условиях и вследствие изменения химического потенциала металлов возникают значительные диффузионные потоки атомов по глубине, когда атомы переходят из одних положений равновесия в узлах кристаллической решетки в другие. Толщина области диффузионного движения может достигать десятков микрон [150]. При этом результирующий вектор диффузии направлен в сторону максимальных значений температуры и давления, т.е. в сторону контакта сопряженных поверхностей. Повышение концентрации вакансий в приповерхностном слое

позитивно влияет на интенсивность диффузионных переходов. Также это ведет к объединению нескольких отдельных точечных дефектов в один, что с точки зрения термодинамики выгодно, так как сопровождается снижением свободной энергии Гиббса в системе [145].

Еще одной особенностью, обнаруженной в сплаве АО-5,8, стало формирование сульфида свинца PbS, подтвержденное результатами РФЭС и ЭДС (рисунок 6.23). Также сигналы, соответствующие этому соединению, были зафиксированы методом РФА (рисунок 6.31). Таким образом, присадки на основе серы не просто переносились на поверхность, но и образовывали устойчивое соединение. Так как свинец находится в сплаве преимущественно в элементном состоянии и в виде оксидов, являющимися более инертными соединениями, то наиболее вероятное уравнение реакции может быть записано как (6.2):



Термодинамическое влияние этой реакции на трение может быть охарактеризовано через расчет изменения свободной энергии Гиббса (6.3):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (6.3)$$

где ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, ΔH – изменение энтальпии реакции, ΔS – изменение энтропии. Изменение энтальпии ΔH рассчитывается по формуле (6.4):

$$\Delta H = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p^{\circ} dT, \quad (6.4)$$

где ΔH_{298}° – изменение энтальпии (тепловой эффект) при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях, Δc_p° – теплоемкость при постоянном давлении, рассчитываемая по формуле (6.5) [151]:

$$c_p^{\circ} = a + bT + c'/T^2, \quad (6.5)$$

где a , b , c' - коэффициенты, приведенные в справочнике [151]. Подставляя данные коэффициенты в уравнение (6.4), можно описать теплоемкость для каждого вещества (6.6):

$$\begin{aligned} c_{pPb}^o &= 23,93 + 9,7 \cdot 10^{-3}T, \\ c_{pS}^o &= 14,98 + 26,11 \cdot 10^{-3}T, \\ c_{pPbS}^o &= 37,32 - \frac{2,05 \cdot 10^5}{T^2}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Из (6.5) можно выделить теплоемкость Δc_p^o , необходимую для определения формулы (6.4):

$$\begin{aligned} \Delta c_p^o &= c_{pPbS}^o - c_{pS}^o - c_{pPb}^o = \\ &= (37,32 - 23,93 - 14,98) - (8,7 \cdot 10^{-3} + 26,11 \cdot 10^{-3})T - \frac{2,05 \cdot 10^5}{T^2} = \\ &= -1,59 - 34,81 \cdot 10^{-3}T - \frac{2,05 \cdot 10^5}{T^2}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Подставляя результаты вычислений из (6.7) в (6.4) получается:

$$\begin{aligned} \Delta H &= -94280 - 1,59(T - 298) - \frac{34,81 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2)}{2} - \\ &- 2,05 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \\ &= -92948,72 - 1,59T - 17,4 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{20500}{T} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Из (6.8) можно заключить, что изменение энтальпии ΔH при образовании соединения PbS имеет отрицательный знак. Учитывая, что стандартное значение энтропии S_{298}^o данного соединения равняется 91,20 Дж/моль·К, то результирующее значение формулы (6.2) также меньше нуля:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (6.9)$$

Следовательно, реакция (6.2) сопровождается снижением энергии Гиббса и является спонтанной.

Термодинамическое влияние описанных процессов выделения цинка и магния из твердого раствора с алюминием заключается в отрицательном производстве энтропии при трении при общем положительном ее производстве в системе, что согласно формуле (1.2) уменьшает износ тела и реализует принцип Ле Шателье-Брауна, расширенный на область неравновесных состояний. В исследованных образцах наибольшее отрицательное производство энтропии характерно для сплава АО-5,8 ввиду большего количества процессов ее генерирующих. Следовательно, самоорганизация для сплавов, обладающих одним набором легирующих компонентов, может проходить по-разному в зависимости от их количества и условий трения. При этом необходимо отметить, что количество мягких структурных составляющих (олово и свинец) в данном случае решающего значения не имеет: сплав АО-8,7 имел в 1,5 раза больше олова, чем АО-5,8 при худшей износостойкости. По трибологическим свойствам сплав АО-5,8 в данном исследовании превзошел референсную бронзу с совокупным содержанием МСС 17 % (17 % свинца), а также имел лучшие показатели по сравнению со сплавом АО20-1, применяющимся в биметаллических подшипниках.

Сплавы АО20-1 и БрО4Ц4С17 отличаются от рассмотренных экспериментальных меньшей номенклатурой легирующих компонентов. Данный аспект является одним из ключевых при определении возможности системы потери термодинамической устойчивости (6.10) [94]:

$$Y = 1 - \frac{1}{2n}, \quad (6.10)$$

где Y – вероятность потери системой термодинамической устойчивости, а n – сложность системы, или количество взаимодействующих процессов в трибосистеме. С увеличением параметра n растет вероятность потери устойчивости, следовательно, вероятность прохождения самоорганизации возрастает. Сложность системы повышается с увеличением количества легирующих компонентов. Таким образом, рассмотренные сплавы не только более склонны к самоорганизации, но и имеют больше степеней свободы для ее

протекания и более эффективного снижения износа в более жестких условиях трения.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

1. Исследование методом электронной микроскопии подтвердило протекание значительных изменений после трения в исходной микроструктуре алюминиевых сплавов за счет формирования вторичных структур на поверхности трения. Локально образуются различные типы вторичных структур с различным содержанием элементов. В данном процессе участвуют все объекты трибосистемы и окружающая среда.

2. Анализ вторичных структур показал, что процессы образования вторичных структур могут отличаться для сплавов с одним набором легирующих компонентов, но различной их концентрацией.

3. В результате трения подповерхностный объем материала на глубину до 3 мкм находится в состоянии упругопластической деформации, благодаря чему происходит его упрочнение и повышение твердости. При этом в данном слое накапливаются внутренние механические напряжения и дефекты кристаллической решетки за счет перемещения к поверхности трения дислокаций и вакансий вследствие деформаций.

4. Исследование химических состояний элементов алюминиевых сплавов методом РФЭС, обнаруженных на поверхности трения, выявило значительное количество изменений по сравнению с исходным состоянием. Кроме кремния, все элементы характеризуются увеличением количества соединений.

5. Поверхностность трения и нижележащие слои находятся в неравновесном состоянии из-за градиента температур, концентрации дефектов, механических напряжений и механоактивации, что ведет к потере термодинамической устойчивости, необходимой для самоорганизации сплава. В результате возрастает химическая активность элементов, и наблюдаются

соединения, которые не образуются при данных условиях в стационарном состоянии: карбоксид алюминия, оксиды нестехиометрического состава, сульфид свинца, перераспределение магния и соединение $MgCO_3$.

6. При самоорганизации происходит снижение износа благодаря увеличению производства отрицательной энтропии за счет протекания несамопроизвольных реакций. Снижением энтропии сопровождаются процессы выделения цинка и магния из твёрдого раствора на основе алюминия на поверхности трения сплава.

7. Поверхность и подповерхностный слой в результате трения представляют собой функционально-градиентную структуру, состоящую из нескольких слоев: металло-полимерная пленка вторичных структур, переходный слой, пересыщенный легирующими элементами твердый раствор алюминия и пластически упрочненная твердая основа сплава.

8. Увеличение числа легирующих компонентов повышает вероятность потери сплавом термодинамической устойчивости, необходимой для инициации самоорганизации, и увеличивает количество каналов диссипации энергии, сообщаемой телу при трении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы

1. На поверхности трения антифрикционных алюминиевых сплавов происходят значительные изменения по сравнению с исходной микроструктурой, образуются вторичные структуры. Локально образуются различные типы вторичных структур с различным содержанием элементов. В данном процессе участвуют все объекты трибосистемы и окружающая среда.

2. Подтверждена возможность разработки антифрикционных сплавов на основе исследования образующихся вторичных структур на поверхности трения.

3. Процессы образования вторичных структур антифрикционных алюминиевых сплавов зависят как от набора легирующих элементов, так и от их концентрации.

4. При трении происходит массоперенос легирующих элементов меди, магния и цинка к трущейся поверхности. Массоперенос данных легирующих элементов приводит к дисперсионному упрочнению в подповерхностном слое.

5. В результате трения подповерхностный объем материала на глубину до 3 мкм находится в состоянии упругопластической деформации. Деформационное и дисперсионное упрочнение приводят к повышению микротвердости в 1,2 раза.

6. Методом РФЭС на поверхности трения было подтверждено увеличение количества новых химических соединений и простых веществ по сравнению с исходным состоянием с 16 до 24. Кроме кремния, все элементы сплава характеризуются увеличением количества соединений.

7. Поверхностность трения и нижележащие слои в процессе трения находятся в неравновесном состоянии из-за градиента температур, концентрации дефектов, механических напряжений и механоактивации, что ведет к потере термодинамической устойчивости, необходимой для самоорганизации сплава. В результате возрастает химическая активность элементов, и наблюдаются соединения, которые не образуются при данных давлениях и температуре в

стационарном состоянии: карбоксид алюминия, оксиды нестехиометрического состава, сульфид свинца.

8. При самоорганизации происходит снижение износа благодаря увеличению производства отрицательной энтропии за счет протекания несамопроизвольных реакций. Снижением энтропии сопровождаются процессы перераспределения и выделения цинка и магния из твёрдого раствора на основе алюминия на поверхности трения сплава, что не соответствует равновесным диаграммам состояния.

9. Поверхность и подповерхностный слой в результате трения представляют собой функционально-градиентную структуру, состоящую из нескольких слоев: металло-полимерная пленка вторичных структур; переходный слой; пересыщенный легирующими элементами твердый раствор алюминия и упрочненная твердая основа сплава.

10. Увеличение содержания магния в разрабатываемых сплавах повышает их износостойкость. Оптимальное содержание магния в исследованных антифрикционных алюминиевых сплавах составило 1,5 %.

11. Комплексное легирование алюминиевых антифрикционных сплавов позволяет снизить содержание олова до 5,8 % масс. без ухудшения трибологических свойств.

12. Разработаны сложнолегированные алюминиевые антифрикционные сплавы с пониженным содержанием олова, превосходящие бронзу БрО4Ц4С17 по задиростойкости до 2,6 раз, по собственной износостойкости до 2 раз, меньше изнашивающие стальное контртело до 7,5 раз.

13. Изготовлена опытная партия монометаллических подшипников скольжения из разработанного сплава на основе АО-5,8. Были проведены успешные стендовые испытания данных подшипников на стенде ОАО «СКБТ» (г. Пенза) в составе серийного турбокомпрессора ТК33Н-02 и получена рекомендация к проведению эксплуатационных испытаний.

Рекомендации и перспективы дальнейших исследований по теме данной работы

1. Развитие применённого нового способа разработки и оптимизации антифрикционных материалов на основе алюминия за счет влияния на процессы формирования вторичных структур для более широкого его применения в промышленности.

2. Целью дальнейших исследований в области повышения трибологических характеристик сплавов за счет образования вторичных структур является получение новых знаний о синергетическом влиянии легирующих элементов на свойства, а также совершенствование существующих пар трения на основе достигнутых результатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Буше, Н. А. Тенденции развития металлических подшипниковых материалов / Н.А. Буше, А.Е. Миронов. – Текст : непосредственный // Трение и износ. – 1990. – Т.11. – №6. – С. 1112-1116.
2. Applied Tribology: Bearing Design and Lubrication : monograph / M.M. Khonsari, E.R. Booser. – [3rd edition]. – Wiley. – 2017. – 658 p. – ISBN 978-1-118-63724-1. – Text : unmediated.
3. Ibatan, T. Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders / T. Ibatan, M.S. Uddin, M.A.K. Chawdury. – Text : unmediated. – Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 272. – p. 102-120.
4. Паровой, Е.Ф. Мировые тенденции совершенствования жидкостных подшипников скольжения / Е.Ф. Паровой – Текст : непосредственный // Проблемы и перспективы развития двигателестроения: материалы докладов Международной научно-технической конференции, 22-24 2016 г., Самара. –Самара : СамГУ, 2016. – №42. – с. 97-98.
5. Bearing design and Application : monograph / D.F. Wilcock, E.R. Booser. – [1st ed.]. – New York: McGraw Hill. – 1957. – 195 p. - ISBN-13: 978-0070701977. - Text : unmediated.
6. Авдеев, Д.Т. Материалы и конструкции самосмазывающихся подшипников скольжения : учеб.-метод. пособие / Д.Т. Авдеев, Н.В. Бабец. – Новочеркасск: Изд-во Новочеркасского гос. технол. ун-та, 1990. – 112 с. – Текст : непосредственный.
7. Чичинадзе, А.В. Основы трибологии (трение, износ, смазка) : учебник для технических вузов / А.В. Чичинадзе, Э.Д. Браун, Н.А. Буше [и др.] ; под общ. ред. А.В. Чичинадзе – 2-е изд. – М.: Машиностроение, 2001. – 664 с., ил. – ISBN 5-217-03053-4. – Текст : непосредственный.

8. Dupont, P. A survey of models, analysis tools and compensation methods for the control of machines with friction / B. Armstrong-Helouvry, P. Dupont, C.C. De Wit. – Text : unmediated // Automatica. – Vol. 30. - № 7. – 1994. – p. 1083-1138.
9. Пиев, Н. Failure analysis of hydro-generator thrust bearing / Н. Пиев. - Text : unmediated // Wear. – 1999. – Vol. 225-229. – p. 913-917. – doi: 10.1016/S0043-1648(98)00410-4.
10. Lorenz, N. Thermal analysis of hydrodynamic lubricated journal bearings in internal combustion engines / N. Lorenz, G. Offner, O. Knaus. - Text : unmediated // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part K: Journal of Multi-Body Dynamics. – 2017. – vol. 231(3). – p. 406-419. – DOI: 10.1177/1464419317693878.
11. Буше, Н. А. Совместимость трущихся поверхностей : монография / Н. А. Буше, В. В. Копытько. – Москва: Наука, 1981. – 127 с. – Текст : непосредственный.
12. Буше, Н. А. Подшипниковые сплавы для подвижного состава : монография / Н. А. Буше . – Москва: Транспорт, 1967. – 224 с. – Текст : непосредственный.
13. Валеева, А. Х. К вопросу об износе баббита Sn11Sb5,5Cu / А. Х. Валеева, И. Ш. Валеев, Р. Ф. Фазлыяхметов. – Текст : непосредственный // Трение и износ. – 2017. – Т. 38, №1. – С. 18 – 23.
14. Adalet, Z. Embeddability behavior of tin-based bearing material in dry sliding / Z. Adalet. - Text : unmediated // Materials and Design. – 2007. – vol.28. – issue 8. – p. 2344-2350.
15. Скрыбин В. А. Особенности применения подшипников скольжения в технологических машинах / В. А. Скрыбин. – Текст : непосредственный // Машиностроитель – 2015. – №8. – с. 8 – 21.

16. Захаров, С. М. Анализ путей совершенствования и технологии изготовления подшипников коленчатого вала тепловозных дизелей / С. М. Захаров, А. А. Ермолаев, А. Е. Миронов, А. Е. Скворцов. – Текст : непосредственный // Тяжелое машиностроение. – 2015. – №6. – с. 11-15.
17. Захаров, С. М. Подшипники коленчатых валов тепловозных дизелей : монография / С. М. Захаров, А. П. Никитин, Ю. А. Загорянский. – Москва: Транспорт, 1981. – 181 с. – Текст : непосредственный.
18. Рудницкий, Н. М. Материалы автотракторных подшипников скольжения : монография / Н. М. Рудницкий. – Москва: Машиностроение, 1965. – 163 с. – Текст : непосредственный.
19. Cheng, K. A selection strategy for the design of externally pressurized journal bearings / K. Cheng, W. B. Rowe. – Text : unmediated // Tribology International. – Vol.28. - №7. – p. 465-474. – doi:10.1016/0301-679x(95)00011-r.
20. Mischke, C. R. Standard handbook of machine design : monograph / C. R. Mischke. – New York: McGraw-Hill, 1996. – 1716 p. – ISBN: 0-07-056958-4. - Text : unmediated.
21. Бочвар, А. М. Исследование белых антифрикционных сплавов : монография / А. М. Бочвар, И. А. Калинин. – Москва: [б.и.], 1918. – 147 с.
22. Барыкин, Н. П. Влияние структуры баббита Б83 на интенсивность износа трибосопряжений / Н. П. Барыкин, Р. Ф. Фазлыяхметов, А. Х. Валеева. – Текст : непосредственный // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2006. – №2 (608). – С.44 – 46.
23. Миронов, А.Е. Анализ состояния производства и качества изготовления бронзо-баббитовых подшипников коленчатого вала тепловозных дизелей / А. Е. Миронов, С. М. Захаров, Г. С. Фокс-Рабинович [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник ВНИИЖТ. – 2017. – Т.76 (3). – С.131-137.

24. Charpy, G. Study of white alloys called antifricition / G. Charpy. – Text : unmediated // Metallographist. – 1899. - №2. – p. 9-55.
25. Миронов, А. Е. Разработка и внедрение новых высокопрочных баббитов для подшипников скольжения подвижного состава железнодорожного транспорта / А. Е. Миронов, В. В. Севастьянов. – Текст : непосредственный // Трение и износ. – 1995. – Т.16 (1). – с. 76 – 79.
26. Миронов, А.Е. О качестве бронзо-баббитовых подшипников коленчатых валов дизелей тепловозов / А. Е. Миронов. – Текст : непосредственный // Вестник ВНИИЖТ. – 2002. – № 6. – с. 25-27.
27. ГОСТ 613-79 Бронзы оловянные литейные: межгосударственный стандарт: введен в действие постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26 апреля 1979 г. N 1555: взамен ГОСТ 613-65: дата введения 1980-01-01. – Текст : непосредственный // Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004.
28. Розенберг, Ю.А. Смазка механизмов машин (выбор и применение масел) / Ю. А. Розенберг, И. Э. Виноградова. – Москва: Гостехиздат, 1960. – 340 с., 1 л. табл. : ил.; 23 см.
29. Бершадский, Л. И., Структурные превращения антифрикционного материала в условиях минимального производства энтропии в червячной передаче / Л. И. Бершадский, Л. С. Заманский, А. Н. Ващенко. – Текст : непосредственный // Проблемы трения и изнашивания: сборник трудов. – Киев: «Техника», 1985. – № 28. – с. 9 – 17.
30. Миронов, А. Е. Особенности структурной самоорганизации бронзовых деталей локомотивов / А. Е. Миронов. – Текст : непосредственный // Вестник ВНИИЖТ. – 1999. – № 2. – с. 24-26.
31. Lu, Z. C. Improving wear performance of CuSn5Bi5 alloys through forming self-organized grapheme/Bi nanocomposite tribolayer // Z. C. Lu, M. Q. Zeng, M. Q. Xing [et al.]. – Text : unmediated // Wear. – 2016. – vol. 364-365. – p. 122-129.

32. Ребиндер, П. А. Облегчение деформации металлических монокристаллов под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ / П. А. Ребиндер, В. Н. Лихтман, В. В. Масленников – Текст : непосредственный // Доклады АН СССР. – Москва: Издание АН СССР, 1941. – Т. 32. – № 2. – с. 125.
33. Буше, А.Н. Трение, износ и усталость в машинах : Трансп. техника : [Учеб. для вузов ж.-д. трансп.] / Н. А. Буше. - Москва: Транспорт, 1987. – 223 с. – Текст : непосредственный.
34. Белов, Н. А. Алюминиевые сплавы антифрикционного назначения : монография / Н. А. Белов [и др.] ; под ред. А.Е. Миронова, Н.А. Белова, О.О. Столяровой. – М.: Изд. Дом МИСиС. – 2016. – 222 с. – ISBN 978-5-906848-22-8. – Текст : непосредственный.
35. Миронов, А. Е. Разработка новых марок литейных алюминиевых антифрикционных сплавов для замены бронз в узлах трения / А. Е. Миронов, Е. Г. Котова. – Текст : непосредственный // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т.13. – №4(3). – 1136-1140.
36. Pratt, G. C. Materials for Plain Bearings / G. C. Pratt. – Text : unmediated // International Metallurgical Reviews. – 1973. – vol. 18 (2). – p. 62-88. – doi: 10.1179/imtlr.1973.18.2.62.
37. Рассадин, Ю. А. Повышение качества алюминиевых антифрикционных сплавов введением в них свинца / Ю. А. Рассадин, Н. М. Рудницкий, Ю. Л. – Москва: ЦНИИТЭИ Тракторсельхозмаш. Серия «Технология и автоматизация производственных процессов», 1972. – с. 30 – 35. – Текст : непосредственный.
38. Маркова, Т. Ф. Антифрикционные материалы системы Al-Pb-Sn для подшипников скольжения транспортных дизелей : специальность 05.02.04 «Трение и износ в машинах» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Маркова Татьяна Федоровна. – Москва, 1986. – 23 с.

39. Буше, Н. А. Новый антифрикционный сплав АО10С2 / Н. А. Буше, А. Е. Миронов, Т. Ф. Маркова. – Текст : непосредственный // Тяжелое машиностроение. – 2006. – №10. – с. 27-29.
40. Буше, Н. А. Новый алюминиевый сплав, заменяющий традиционные материалы / Н. А. Буше, А. Е. Миронов, Т. Ф. Маркова. – Текст : непосредственный // Железные дороги мира. – 2003. – № 11. – с. 44-47.
41. Миронов, А. Е. Разработка и внедрение биметаллических подшипников скольжения из алюминиевых сплавов / А. Е. Миронов, Г. С., Фокс-Рабинович, К. М. Раков. – Текст : непосредственный // Вестник ВНИИЖТ. – 2016. – Т. 75. – № 5. – С. 278-282.
42. Kurbatkin, I. I. Tribological and Structural study of new aluminum-based antifriction materials / I. I. Kurbatkin, N. A. Belov, O. N. Ozerskiy [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Friction and Wear. – 2014. – Vol. 35. – № 2. – p. 93-97. – doi: 10.3103/s106836661402007x.
43. Sachek, B. Y. Investigation of the Tribological Properties of Antifrictional Aluminum Alloys using Sclerometry / B. Y. Sachek, A. M. Merzin, T. I. Muravyeva [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Friction and Wear. – 2015. – Vol. 36. – № 2. – p. 103-111. – doi: 10.3103/s1068366615020142.
44. Sachek, B. Y. Studies on the Tribological Properties and Structure of Antifrictional Iron-Containing Aluminum Alloys [Text] / B. Y. Sachek, A. M. Merzin, O. O. Shcherbakova [et al.]. – Text : unmediated // Journal of Friction and Wear. – 2018. – Vol. 39. – № 3. – p. 206-214.
45. Belov, N. A Phase composition and structure of aluminum Al–Cu–Si–Sn–Pb alloys / N. A. Belov, O. O. Stolyarova, T. I. Murav'eva, D. L. Zagorskiy. – Text : unmediated // The Physics of Metals and Metallography. – 2016. – Vol.117(6). – p. 579-587. – doi:10.1134/s0031918x16040025.

46. Столярова, О.О. Обоснование состава и структуры литейных антифрикционных алюминиевых сплавов, легированных легкоплавкими металлами : специальность 05.16.04 Литейное производство, 05.16.01 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Столярова Ольга Олеговна ; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – Москва, 2016. – 217 с. – Текст : непосредственный.

47. Алюминиевые сплавы : производство полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: справочное руководство ... 615023-КХ 621.73 Б43. Белов, А. Ф. Объемная штамповка на гидравлических прессах [Текст] / А.Ф. Белов, Б.В. Розанов, В.П. Линц. - М. : Машиностроение, 1971. - 215 с. : ил. - Библиогр.: с. 212-214.

48. Makhovskaya, Y. Y., & Goryacheva, I. G. (2016). Modeling of soft phase transfer to the surface of multicomponent aluminum alloy in friction. *Physical Mesomechanics*, 19(3), 239–247. doi:10.1134/s1029959916030024.

49. Bushe, N. A., Goryacheva, I. G., & Makhovskaya, Y. Y. (2003). Effect of aluminum-alloy composition on self-lubrication of frictional surfaces. *Wear*, 254(12), 1276–1280. doi:10.1016/s0043-1648(03)00110-8.

50. Godet M. The third-body approach: a mechanical view of wear // *Wear*. – vol. 100. – 1984. – 437-452.

51. Stoyanov P., Linsler D., Schlarb T. et al. Dependence of tribofilm characteristics on the running-in behavior of aluminum-silicon alloys // *Journal of Materials Science*. – 2015. – vol. 50. – issue 16. – p. 5524-5532. – DOI: 10.1007/s10853-015-9099.

52. Minami I., Sugibuchi A. Surface chemistry of aluminium alloy slid against steel lubricated by organic friction modifier in hydrocarbon oil // *Advances in tribology*. – 2012. – vol. 2012. – Article ID 926870. – 7 p. – DOI: 10.1155/2012/926870.
53. Alshmri F., Atkinson H.V., Hainsworth S.V. et al Dry sliding wear of aluminum-high silicon hypereutectic alloys // *Wear*. – 2014. – vol. 313. – p. 106-116.
54. Shimizu Y. and Spikes H.A. The influence of Aluminum-Silicon Alloy on ZDDP Tribofilm Formation on the Counter-surface // *Tribology letters*. – 2017. – vol. 65 (4). – Article № 137. – DOI: 10.1007/s11249-017-0915-8.
55. Mroz Z., Kucharski S., Paczelt I. Anisotropic friction and wear rules with account for contact state evolution // *Wear*. – vol. 396-397. – p. 1-11. – DOI: 10.1016/j.wear.2017.11.004.
56. Gosvami N.N., Bares J.A., Mangolini F. et al. Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts // *Science*. – vol. 348. – issue 6230. – p. 102-106. – DOI: 10.1126/science.1258788.
57. Влияние добавок $FeAl_3$ и графита на триботехнические свойства спеченной алюминиевой бронзы [Текст] : научное издание / Е. Н. Коростелева, А. П. Савицкий, Н. М. Русин // *Перспект. матер.* - 1999. - N 4. - С. 58-62. - ISSN 1028-978X.
58. Ломаева С.Ф., Ульянов А.Л., Еремина М.А. и др. Исследование механизмов взаимодействия шунгита с поверхностями трения в процессе высокоэнергетического размола // *Трение и износ*. – 2018. – Том. 39. - № 4. – с. 400-408.
59. Джонс Э.И., Падгурскас Ю., Жунда. А. Исследование трибологических свойств говяжьего жира, модифицированного графеном и терморасширенным графитом // *Трение и износ*. – 2018. – Том. 39. - № 4. – с. 428-432.

60. Павелко Г.Ф., Бордубанова Е.Г., Займовская Т.А. и др. Аномальная зависимость противоизносных свойств от состава смеси углеводородных масел с полиорганосилоксанами // Трение и износ. – 2018. – Том. 39. - № 4. – с. 299-303.
61. Пискарев А.С., Сильченко О.Б., Курицына В.В. и др. Анализ конструктивных решений при проектировании высоконагруженных подшипников скольжения с жидким смазочным материалом // Вестник машиностроения. – 2018. - № 5. – с. 37-43.
62. Скоренцев А.Л. Разработка и исследование структуры механических и трибологических свойств спеченных и подвергнутых равноканальному угловому прессованию композитов Al-Sn : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.09 / А.Л. Кравчик. – Томск, 2016. – 156 с.
63. Thuong, N. V., Zuhailawati, H., Seman, A. A., Huy, T. D., & Dhindaw, B. K. (2015). Microstructural evolution and wear characteristics of equal channel angular pressing processed semi-solid-cast hypoeutectic aluminum alloys. *Materials & Design*, 67, 448–456. doi:10.1016/j.matdes.2014.11.054.
64. Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Мишин И.П. Эволюция структуры и свойств композитов Al-Sn при деформации // Перспективные материалы. – 2015. – № 6. – С. 5-17.
65. Thuong NV, Hussain Z, Anasyida AS, Huy TD. Preparation of globular microstructure aluminum alloy using cooling slope casting as feed material for equal channel pressing process. *Advanced Materials Research: Trans Tech Publications*; 2014. p. 247–50.
66. Brizmer, V.; Stadler, K.; van Drogen, M.; Han, B.; Matta, C.; Piras, E. The tribological performance of blackoxide coating in rolling/sliding contacts. *Tribol. Trans.* 2017, 60, 557–574.

67. Radhika, N & Raghu, R Experimental investigation on abrasive wear behavior of functionally graded aluminum composite // *Journal of tribology*. – vol. 137. – issue 3. – 031606. – DOI: 10.1115/1.4029941.
68. N. Saheb et al. Influence of Ti addition on wear properties of Al–Si eutectic alloy // *Wear*. – 2001. – vol. 249. – issue 8. – p. 656-662.
69. Pramanik, A. Effects of reinforcement on wear resistance of aluminum matrix composites // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – vol. 26. – issue 2. – 2016. – p. 348-358. – DOI: 10.1016/s1003-6326(16)64125-0.
70. Ковалева М.Г., Колпаков А.Я., Поплавский А.И. и др. Триботехнические свойства покрытий на основе углерода и углерода, легированного азотом, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом // *Трение и износ*. – Том 34. – выпуск 4. – 2018. – с 433-437.
71. Gershman, I. Self-Organization during Friction of Slide Bearing Antifriction Materials / I.S. Gershman, G. Fox-Rabinovich, A. Mironov, S. Veldhuis // *Entropy*. – 2015. – vol. 17. - № 12. – p. 7967-7978. – DOI: 10.3390/e17127855.
72. Fox-Rabinovich, G.S. Hierarchical adaptive nanostructured PVD coatings for extreme tribological applications: The quest for non-equilibrium states and emergent behavior / G.S. Fox-Rabinovich, I.S. Gershman, A.I. Kovalev et al. // *Science and Technology of advanced materials*. – 2012. – vol. 13. – 034001.
73. Машков Ю.К., Полещенко К.Н., Поворознюк С.Н. и др. Трение и модифицирование материалов трибосистем. – М.: Наука, 2000. – 280 с.
74. Nakayama, K. Tribochemical reactions at and in the vicinity of a sliding contact / K. Nakayama, J.-M. Martin // *Wear*. – 2006. – vol. 261 (3-4). – p. 235-240. DOI:10.1016/j.wear.2005.10.012.
75. Трение и износ. Крагельский И.В. Изд. 2-е перераб. и доп., М., изд-во «Машиностроение», 1968, 480 стр.

76. Гаркунов Д. Н., Крагельский И. В., Поляков А. А. Избирательный перенос в узлах трения. М.: Транспорт 1969. - С. 104.
77. Гаркунов Д.Н., Поляков А.А. Структурная приспособляемость и избирательный перенос II Долговечность трущихся деталей машин. 1990. -Вып.5. - С. 21-30.
78. Кравчик, К. Трибологическая идентификация самоорганизации при трении со смазкой : автореф. дис. ... д-р техн. наук : 05.02.04 / К. Кравчик. – Ростов-на-дону, 2000. – 280 с.
79. Кужаров, А. А. Триботехнические свойства нанометричных кластеров меди : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.02.04 / А.А. Кужаров. – Ростов-на-дону, 2004. – 174 с.
80. Кужаров А. С., Марчак Р., Гузик Я. и др. Исследование трибологических проявлений самоорганизации в системе латунь-глицерин-сталь // Трение и износ. 1996. -Т.17.- №1. - С. 113-122.
81. Кужаров А.С. Концепция безызносности в современной трибологии // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. – 2014. №. 2. – с. 23-31.
82. С.А. Поляков О взаимосвязи явлений самоорганизации и безопасности при трении // Трение и износ. 2006. Т. 27, № 5. С. 558 – 566.
83. Prigogine, I. 1968 Thermodynamics of irreversible processes. New York, NY: Wiley.
84. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973. — 280 с.
85. Bershadsky, L. I. On self-organizing and concept of tribosystem self-organizing. J. Frict. Wear 1992, 13, pp. 101 - 114.
86. Бершадский Л. И. Структурная термодинамика трибосистем. Киев: Об-во «Знание» УССР, 1990. 29 с.

87. Bershadsky, L. I., Iosebidze, D. S., & Kutelia, E. R. (1991). Tribosynthesis of graphite-diamond films and its employment for obtaining structurally adaptive coatings. *Thin Solid Films*, 204(2), 275–283. doi:10.1016/0040-6090(91)90069-a.
88. Хрущов М. М., Бабичев М. А. Исследование изнашивания металлов [текст]. М.: Изд. АН СССР, 1960. – 351 с.
89. Боуден Ф.П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. – М.: Машиностроение, 1968. – 543 с.
90. Хрущов М.М. Исследование приработки подшипниковых сплавов и цапф. Институт машиноведения. М.: Изд-во АН СССР. – 1948. – 100с.
91. Гершман, И.С. Реализация диссипативной самоорганизации поверхностей трения в трибосистемах / И.С. Гершман, Н.А. Буше // Трение и износ. – 1995. – Т. 16, № 1. – С. 61 – 70.
92. Гершман, И.С. Синергетика процессов трения / И.С. Гершман // Трение, износ, смазка. – 2006. – Т. 8, № 4(29). – С. 71 – 80.
93. Gershman I., Bushe, N. Elements of thermodynamics and self-organization during friction in self-organization during friction; In: *Self-Organization during Friction: Advanced surface engineered materials and systems designed*; Fox-Rabinovich G.; Totten, G.E., Ed.; CRC Press, Taylor and Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2006, p.13–58.
94. Fox-Rabinovich G., Gershman I., Yamamoto K. et al. Self-organization during friction in complex surface engineered tribosystems. – *Entropy*. – 2012. – № 12. – p. 275–288. – 10.3390/e12020275.
95. Iosif Gershman, Eugeny I. Gershman, Alexander E. Mironov et al. Application of the Self-Organization Phenomenon in the Development of Wear Resistant Materials—A Review [text] // *Entropy*. – 2016. – 18(12). – article № 385. – DOI: 10.3390/e18110385.

96. Gershman, I.S. Influence of the nonequilibrium material state on wear resistance / I.S. Gershman, A.E. Mironov, S. Veldhuis, P.A. Podrabinnik, E.V. Kuznetsova. – Text : unmediated. – Lubricants. – 2019. - № 7(6). – p. 175-180.
97. Gershman, I.S. Relationship of secondary structures and wear resistance of antifriction aluminum alloys for journal bearings from the point of view of self-organization during friction / I.S. Gershman, A.E. Mironov, P.A. Podrabinnik, E.V. Kuznetsova, E.I. Gershman. – Text : unmediated. – Lubricants. – 2019. - № 21(11). – 1048.
98. Mironov, A.E. Secondary Structures as Self-Organization Processes and Finishing Treatment of Friction Surfaces of Slide Bearings and Shafts [Text] / A.E. Mironov, P.A. Podrabinnik, E.V. Kuznetsova // Materials Today: Proceedings. – 2019. – № 11. – p. 197-202.
99. Klamecki, B.E. A thermodynamic model of friction [text] // Wear. – 1980. – vol. 63. – p. 113-120.
100. Klamecki, B.E. Energy dissipation in sliding [text] // Wear. – 1982. – vol. 77. – № 3. – p. 115-128.
101. Klamecki, Wear – entropy production model [text] // Wear. – 1980. – vol. 58. – № 2. – p. 325-330.
102. Nosonovsky M.; Bhushan, B. Thermodynamics of surface degradation, self-organization and selfhealing for biomimetic surfaces. Phil. Trans. R. Soc. A. 2009, 367, 1607-1627.
103. Nosonovsky, M. (2010). Entropy in Tribology: in the Search for Applications. Entropy, 12(6), 1345–1390. doi:10.3390/e12061345.
104. Nosonovsky, M.; Amano, R.; Lucci, J.M.; Rohatgi, P.K. Physical chemistry of self-organization and self-healing in metals. Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11, 9530-9536.

105. Nosonovsky M.; Bhushan, B. Surface Self-Organization: from Wear to Self-Healing in Biological and Technical Surfaces. Appl. Surf. Sci. 2010, 256, 3982-3987.

106. Миронов, А.Е. Алюминиевые литейные антифрикционные сплавы с повышенной способностью к приспособляемости поверхностей трения [Текст] / А.Е. Миронов, И.С. Гершман, Е.И. Гершман, С.М. Захаров, П.А. Подрабинник / Вестник научно-исследовательского института железнодорожного транспорта (Вестник ВНИИЖТ). – 2017. - № 76(6). – с. 336-340.

107. Миронов, А.Е. Новые антифрикционные алюминиевые сплавы для литых монометаллических подшипников скольжения. Стендовые испытания [Текст] / А.Е. Миронов, Г.Г. Антюхин, Е.И. Гершман, П.А. Подрабинник, Е.В. Кузнецова, П.Ю. Перетягин / Вестник научно-исследовательского института железнодорожного транспорта (Вестник ВНИИЖТ). – 2020. - № 79(4). – с. 217-223.

108. ГОСТ 14113-78. Сплавы алюминиевые антифрикционные. Марки : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.1980 / Министерство путей сообщения СССР. – Изд. официальное. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 4 с.

109. Yamada H., Suryanarayanan Calculation of the Penetration depth of X-rays by intact pharmaceutical film-coated tablets by microdiffractometry [text] // Pharmaceutical Research. – vol.23. - №9. – p. 2149-2157.

110. ГОСТ 30858-2003. Обеспечение износостойкости изделий. Триботехнические требования и показатели. Принципы обеспечения. Общие положения : межгосударственный стандарт : дата введения 22.05.2003 / Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации и сертификации в машиностроении (ВНИИНМАШ). – Изд. официальное. – Москва: Стандартиформ, 2005. – 13 с.

111. Р 50-54-62-88. Обеспечение износостойкости изделий. Метод ускоренной оценки износостойкости материалов трущихся сопряжения :

рекомендации : дата введения 22.10.1987 / Всесоюзный научно-исследовательский институт по нормализации в машиностроении (ВНИИНМАШ). – Изд. официальное. – Москва: Ротапринт ВНИИНМАШ, 1988. – 46 с.

112. Podrabinnik P.A., Mechanisms involved in the formation of secondary structures on the friction surface of experimental aluminum alloys for monometallic journal bearings [Text] / P.A. Podrabinnik, I.S. Gershman, A.E. Mironov, E.V. Kuznetsova, P.Yu. Peretyagin // Lubricants. – 2018. – № 6(4). – 104.

113. Smirnov A., Effect of milling conditions on the microstructural design in aluminum based alloy fabricated by SPS [Text] / A. Smirnov, E.V. Kuznetsova, Y.O. Pristinsky, P.A. Podrabinnik, A.E. Mironov, I.S. Gershman, P.Yu. Peretyagin // Metals. – 2019. – № 9(11). – 1164.

114. Смирнов, А. Исследование микроструктуры, элементного и фазового состава спеченных многокомпонентных алюминиевых сплавов, подготовленных по различным технологиям механического легирования [Текст] / А. Смирнов, А.Е. Миронов, И.С. Гершман, Е.В. Кузнецова, П.А. Подрабинник, Н.Ю. Перетягин, Ю.О. Пристинский // Материалы XII международной конференции «Машиностроение: традиции и инновации (МТИ-2019)». – 2019. – с. 134-144.

115. Kuznetsova E.V., The effect of elements of secondary structures on the wear resistance of steel in friction against experimental aluminum alloys for monometallic journal bearings [Text] / E.V. Kuznetsova, I.S. Gershman, A.E. Mironov, P.A. Podrabinnik, P.Yu. Peretyagin // Lubricants. – 2019. – № 7(3). – 21.

116. Кузнецова, Е.В. Влияние вторичных структур на износостойкость стального контртела при работе с экспериментальными алюминиевыми подшипниковыми сплавами [Текст] / Е.В. Кузнецова, И.С. Гершман, А.Е. Миронов, П.А. Подрабинник // Труды XII Международной научно-технической конференции «Трибология – машиностроению 2018». – 2018. – с. 267-270.

117. Wang, Y. Interlayer design for the graphite-like carbon film with high load-bearing capacity under sliding-friction condition in water / Y. Wang, J. Pu, J. Wang, J. Li, J. Chen, Q. Xue // *Applied Surface Science*. – 2014. – vol. 311. – p. 816-824. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.172.

118. Kajita, S. A fundamental mechanism for carbon-film lubricity identified by means of ab initio molecular dynamics / S. Kajita, M.C. Righi // *Carbon*. – 2016. – vol. 103. – p. 193-199. – DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.178.

119. Furey, J. The formation of polymeric films directly on rubbing surfaces to reduce wear / J. Furey // *Wear*. – 1973. – vol. 26. – p. 369-392. – DOI:10.1016/0043-1648(73)90188-9.

120. Frishberg I.V., Kishkoparov N.V., Zolotukhina L.V. et al. Effect of ultrafine powders in lubricants on performance of friction pairs [Text] // *Wear*. – vol.254. – 2003. – p. 645-651.

121. Lee W.-B., Yeon Y.M., Jung S.B. Mechanical properties related to microstructural variation of 6061 Al alloy joints by friction stir welding // *Materials transactions*. – vol.45. - №5. – 2004. – p. 1700-1705. doi:10.2320/matertrans.45.1700.

122. Maruyama B., Ohuchi F. S. H₂O catalysis of aluminum carbide formation in the aluminum-silicon carbide system [Text] // *Journal of Material Research*. – vol.6. - № 6. – 1991. – p. 1131-1134.

123. Tan C., Yarmo M. Corrosion study at Cu–Al interface in microelectronics packaging [Text] // *Applied Surface Science*. – vol. 191. – № 1-4. – 2002. – p. 67-73.].

124. Pereda-Ayo B., De La Torre U., Romero-Sáez M. et al. Influence of the washcoat characteristics on NH₃-SCR behavior of Cu-zeolite monoliths [Text] // *Catalysis Today*. – 216. – 2013. – 82–89. doi:10.1016/j.cattod.2013.06.012.

125. Pederson L Two-dimensional chemical-state plot for lead using XPS [Text] // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – vol. 28. – 1982. – p. 203-209.
126. Kovalev A., Wainstein D., Rashkovskiy A. et al. Size shift of XPS lines observed from PbS nanocrystals [Text] // *Surface and Interface analysis*. – vol. 42. – 2010. – p. 850-854.
127. Ali H., Iliadis A., Mulligan R. et al. Properties of self-assembled ZnO nanostructures [Text] // *Solid-state Electronics*. – vol. 46. - № 10. – 2002. – p. 1639-1642.
128. Zaroni R., Aurora A., Cattaruzza F., Decker F. et al. Metalloporphyrins as molecular precursors of electroactive hybrids: A characterization of their actual electronic states on Si(100) and (111) by AFM and XPS [Text] // *Materials Science and Engineering: C*. – vol. 27(5-8). – 2007. – p. 1351–1354. doi:10.1016/j.msec.2006.07.014.
129. Cui W., Li P., Wang Z., Zheng S., Zhang Y. Adsorption study of selenium ions from aqueous solutions using MgO nanosheets synthesized by ultrasonic method [Text] // *Journal of Hazardous Materials*. – vol. 341. – 2018. – p. 268–276. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.07.073.
130. Hosking N., Stroem M., Shipway P., Rudd C. Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel [Text] // *Corrosion Science*. – vol. 49. - № 9. – 2007. – p. 3669-3695. doi:10.1016/j.corsci.2007.03.032.
131. De Wit F., Mol J., Terry H., De Wit J. The Influence of Chemical Pre-treatment and Magnesium Surface Enrichment on Bonding of Succinic Acid Molecules to Aluminium Alloy [Text] // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – vol. 22(10-11). – 2008. – p. 1089–1104. doi:10.1163/156856108x309594.
132. Podrabinnik, P.A. Tribochemical interaction of multicomponent aluminum alloys during sliding friction with steel [Text] / P.A. Podrabinnik, I.S. Gershman, A.E. Mironov, E.V. Kuznetsova, P.Yu. Peretyagin // *Lubricants*. – 2020. – № 8(3). – 24.

133. Chen Z., Wang Y., Zhang X. et al. Tribological investigation of layered sodium silicate as lubricant additives prepared by freezing titration ion exchange [Text] // Tribology International. – vol. 44. - № 9. – 2011. – p. 1055-1060. doi:10.1016/j.triboint.2011.04.010.

134. Boshui C., Nan Z., Jiang W. et al. Enhanced biodegradability and lubricity of mineral lubricating oil by fatty acidic diethanolamide borates [Text] // Green Chemistry. – vol. 15. - № 3. – 2013. – 738. doi:10.1039/c3gc36774f.

135. Mironov A.E., Influence of secondary structures formation on tribological properties of aluminum alloys-steel friction pairs [Text] / A.E. Mironov, I.S. Gershman, P.A. Podrabinnik, E.V. Kuznetsova // Proceedings of 10th International Scientific Conference BALTRIB 2019. – 2019. – p. 119-125.

136. Podrabinnik, P.A. The Influence of Secondary Structures on Wear Resistance of Experimental Aluminum Alloys for Monometallic Slide Bearings [Text] / P.A. Podrabinnik, A.E. Mironov, I.S. Gershman // Materials Today: Proceedings. – 2019. – № 11. – p. 175-180.

137. Mironov, A.E. Properties of journal bearing materials that determine their wear resistance on the example of aluminum-based alloys [Text] // A.E. Mironov, I.S. Gershman, E.I. Gershman, P.A. Podrabinnik, E.V. Kuznetsova, P.Yu. Peretyagin, N.Yu. Peretyagin // Materials. – 2021. – vol. 14. - № 3. – 535. – p. 1-11. – DOI: 10.3390/ma14030535.

138. Подрабинник, П.А. Механизмы образования вторичных структур на поверхности трения экспериментальных алюминиевых сплавов для монометаллических подшипников скольжения [Текст] / П.А. Подрабинник, И.С. Гершман, А.Е. Миронов, Е.В. Кузнецова // Труды XII Международной научно-технической конференции «Трибология – машиностроению 2018». – 2018. – с. 405-409.

139. Гершман, И.С. Исследование влияния вторичных структур на трибологические характеристики пары трения: алюминиевый сплав -стальное контртело [Текст] / И.С. Гершман, А.Е. Миронов, П.А. Подрабинник, Е.В. Кузнецова // тезисы доклада четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии 2018». – 2018. – с. 59-61.

140. Liu X., Zeng, M., Ma Y., Zhu M. Promoting the high load-carrying capability of Al–20wt%Sn bearing alloys through creating nanocomposite structure by mechanical alloying [Text] // Wear. – vol. 294-295. – 2012. – p. 387-394. doi:10.1016/j.wear.2012.07.021.

141. Gouzheng M., Binshi X., Haidou W., Shuying Ch., Zhiguo X. Excellent Vacuum Tribological Properties of Pb/PbS Film Deposited by Rf Magnetron Sputtering and Ion Sulfurizing [Text] // Applied Materials & Interfaces. – vol. 6. - № 1. – 2014. – 532(8). doi: 10.1021/am404588q.

142. Gane N., Skinner J. The generation of dislocations in metals under sliding contact and the dissipation of frictional energy [Text] // Wear. – vol. 25. – 1973. - № 3. – p. 381.

143. Furey M., Kajdas C. Thermal and Catalytic Effects on Tribopolymerization as a New Boundary Lubrication Mechanism [Text] // Wear. – vol. 136. – 1990. – p. 85-97.

144. Furey M. The Formation of Polymeric Films Directly on Rubbing Surfaces to Reduce Wear [Text] // Wear. – vol. 26. – 1973. – p. 369-392.

145. Л.М. Рыбакова, Л.И. Куксенова «Структура и износостойкость металла» [Текст] // М.: Машиностроение. – 1982. – 212 с.

146. В.В. Рыбин «Большие пластические деформации и разрушение металлов» [Текст] // М.: Metallurgy. – 1986. – 224 с.

147. Гарбар И.И. Кинетика развития дислокационной структуры меди в процессе трения [Текст] // Трение и износ. – 1982. – Т.3. - №5. – с. 880-889.

148. Nakashima Y., Shirai T., Takai C., Fuji M. Synthesis of aluminum oxycarbide (Al₂O₃C) by selective microwave heating [Text] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – vol. 124(1). – 2016. – p. 122-124. doi:10.2109/jcersj2.15200.

149. Б.И. Костецкий «Фундаментальные закономерности трения и износа» [Текст] // Киев.: РДЭНТП. 1981. 30 с.

150. Wang X., Mao D., Wei X. et al. Sliding friction induced atom diffusion in the deformation layer of 0.45% C steel rubbed against Tin alloy [Text] // Tribology International. – vol.64. – 2013. – p. 128–134. doi:10.1016/j.triboint.2013.03.008.

151. Краткий справочник физико-химических величин / ред. К. П. Мищенко, А. А. Равдель ; сост. Н. М. Барон [и др.]. - 6-е изд., перераб. и доп. - Л. : Химия, 1972. - 200 с. : ил. – Текст (визуальный) : непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Свидетельства о регистрации результатов интеллектуальной деятельности



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2725496

**Спеченная лигатура из порошковых материалов для
легирования алюминиевых сплавов**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный технологический университет "СТАНКИН" (ФГБОУ ВО "МГТУ "СТАНКИН") (RU)*

Авторы: *Гершман Иосиф Сергеевич (RU), Миронов Александр Евгеньевич (RU), Солис Пинарготе Нестор Вашингтон (RU), Подрабинник Павел Анатольевич (RU), Кузнецова Екатерина Викторовна (RU), Смирнов Антон (EE)*

Заявка № 2019129344

Приоритет изобретения 18 сентября 2019 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 02 июля 2020 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 18 сентября 2039 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2725494

Спеченная лигатура из порошковых материалов для легирования алюминиевых сплавов

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный технологический университет "СТАНКИН" (ФГБОУ ВО "МГТУ "СТАНКИН") (RU)*

Авторы: *Гершман Иосиф Сергеевич (RU), Миронов Александр Евгеньевич (RU), Солис Пинарготе Нестор Вашингтон (RU), Подрабинник Павел Анатольевич (RU), Кузнецова Екатерина Викторовна (RU), Смирнов Антон (EE)*

Заявка № 2019129342

Приоритет изобретения 18 сентября 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 июля 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 18 сентября 2039 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

Приложение 2. Изготовленные образцы для трибологических испытаний

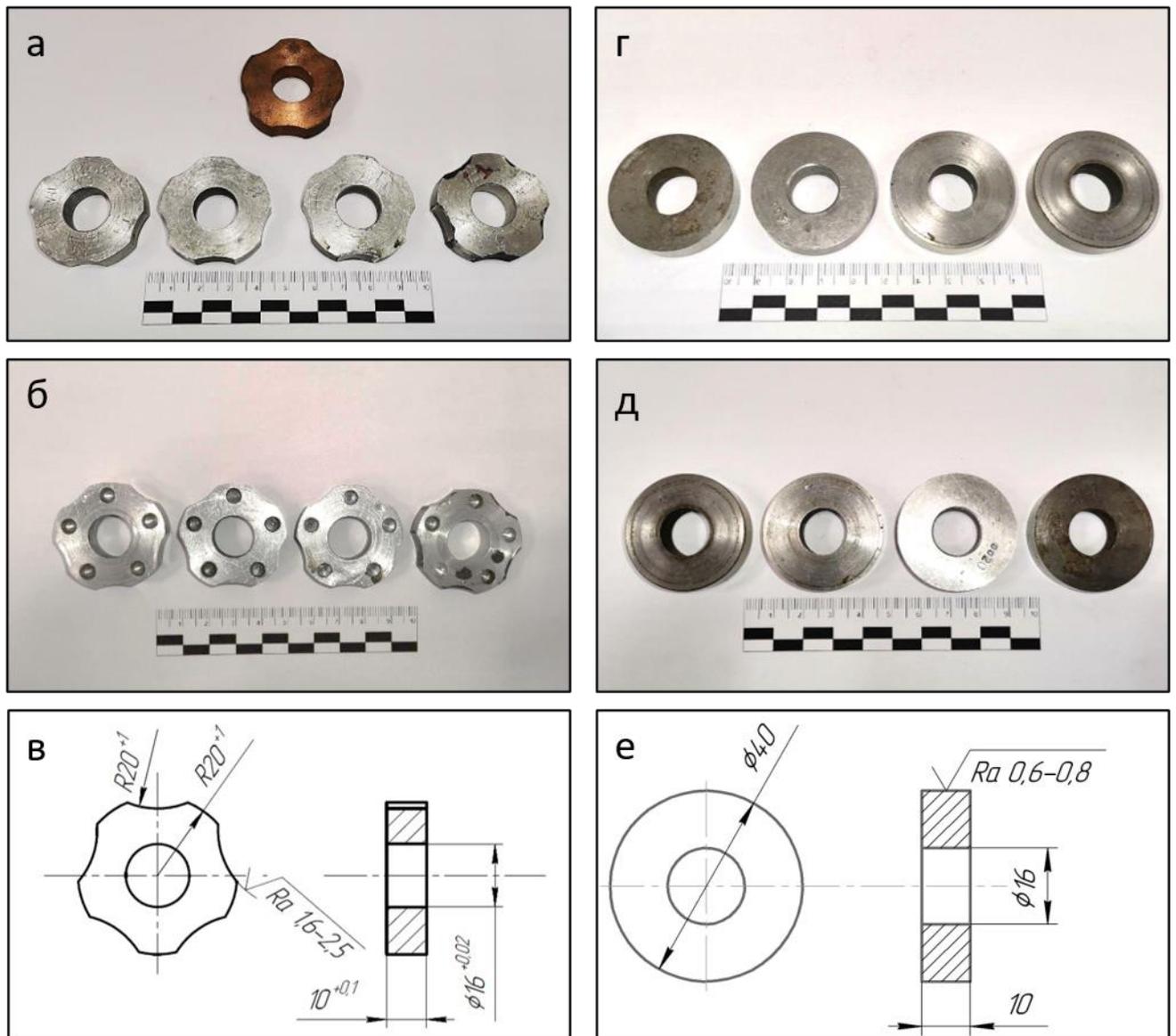
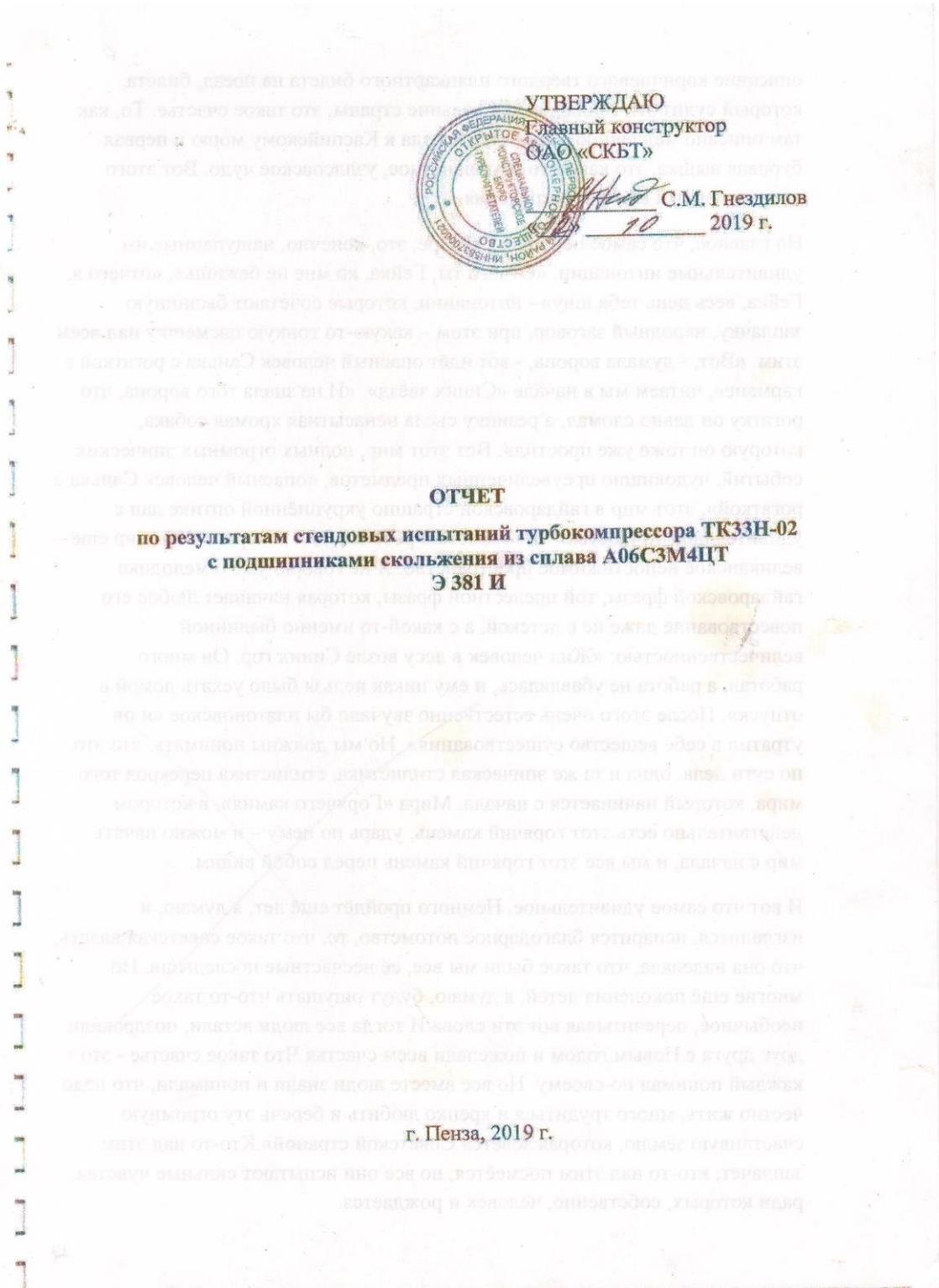


Рисунок П2.1. Экспериментальные антифрикционные алюминиевые сплавы первой серии плавков и образец бронзы БрО4Ц4С17 (а), экспериментальные антифрикционные алюминиевые сплавы второй серии плавков (б), эскиз изготовления колодок для длительных испытаний на износ и задиростойкость (в), ролики из стали 38ХНЗМА, испытывавшиеся со сплавами первой серии плавков (г), ролики из стали 38ХНЗМА, испытывавшиеся со сплавами второй серии плавков (д), эскиз изготовления роликов из стали 38ХНЗМА для трибологических испытаний (е)

**Приложение 3. Заключение ОАО «СКБТ» о стендовых испытаниях
монометаллических подшипников скольжения, изготовленных из
алюминиевого сплава А06С3М4ЦТ**



- изменение внутреннего диаметра втулок от первоначальной значения на величину 0,005 мм для втулки опорного подшипника и 0,01 мм для втулки опорно-упорного подшипника.

8.3. Состояние рабочих поверхностей шеек ротора, подпятника и втулки опорно-упорного подшипника из сплава А06С3М4ЦТ после испытаний удовлетворительное без следов выработки, на рабочей поверхности втулки опорного подшипника отмечены недопустимые натиры и риски.

9. Заключение

Для определения ресурсных показателей втулок подшипников из сплава А06С3М4ЦТ допускается их эксплуатационная проверка в подшипниковых узлах турбокомпрессоров ТК34, ТК30 и ТК33.

Выводы данного отчета касаются только опытных образцов втулок и подпятника из сплава А06С3М4ЦТ, подвергнутых испытаниям в составе подшипниковых узлов турбокомпрессора ТК33Н-02 зав. № 14531.

От ОАО «СКБТ»:

Начальник отдела



А.И. Бочкарёв

Инженер



А.В. Чесноков

От ОАО «ВНИИЖТ»:

Заведующий лабораторией



Г.Г. Антюхин

Зам. зав. лабораторией



П.В. Чернышев

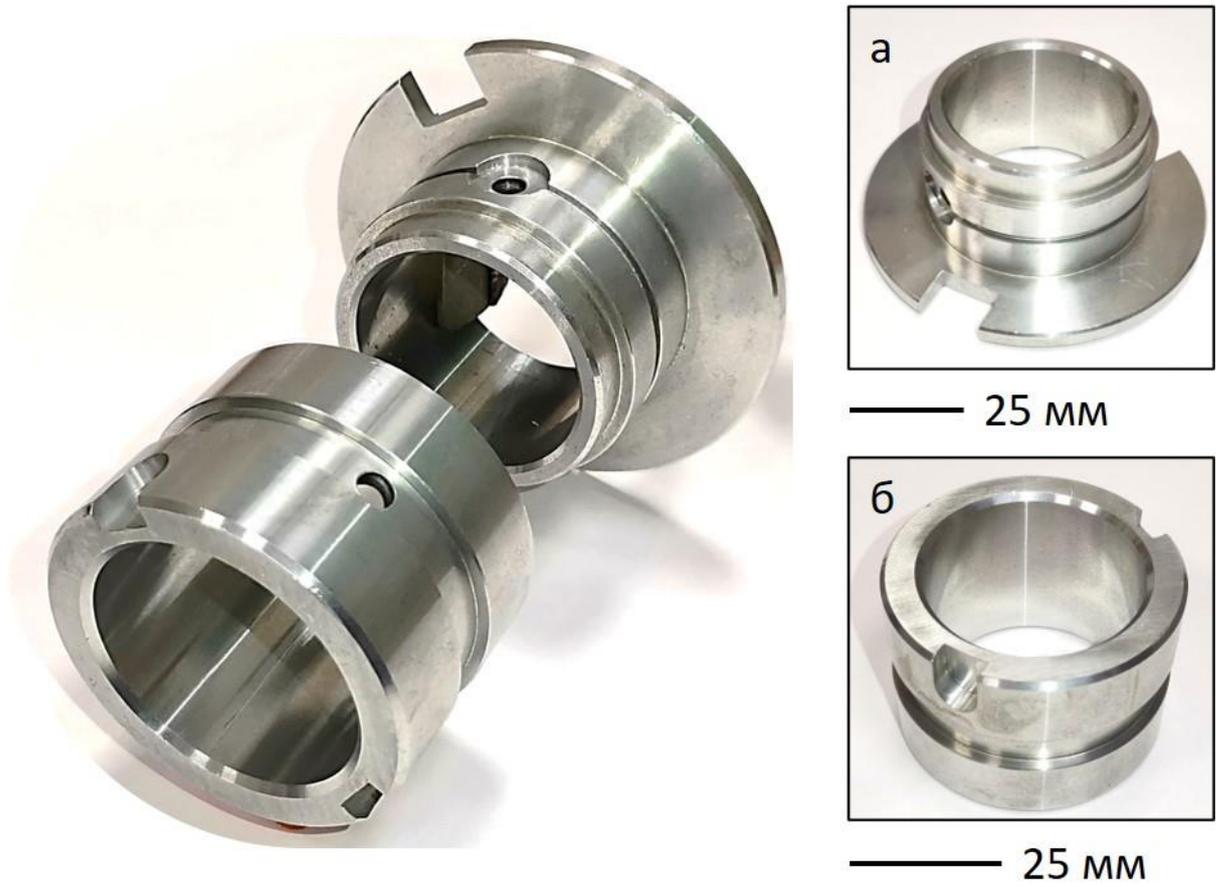


Рисунок ПЗ.1 Монометаллические подшипники скольжения, изготовленные из алюминиевого сплава АО6С3М4ЦТ, где: а – опорно-упорный подшипник; б – опорный подшипник.