

**Кубич В.И.,
Ивченко Л.И.**

Запорожский национальный технический
университет

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЭЛЕМЕНТОВ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ

Постановка проблемы

Известно, что поверхностные свойства элементов трибосопряжений зависят от свойств вторичных структур, образующихся при трении из их исходного материала путем его структурной перестройки и взаимодействия со средой. Управление процессами образования вторичных структур позволяет получить оптимальные триботехнические характеристики и структурные параметры материалов. Свойства вторичных структур зависят от их химического состава и направленности протекания целого комплекса физико-химических процессов, обусловленных как средой контактного взаимодействия, так и самими материалами. В качестве такой среды может использоваться галлиево-индиевая среда, в которой на поверхности одного из элементов способом финишной антифрикционной безабразивной обработки (ФАБО) формируется медьсодержащее покрытие [1 - 3].

Результаты предыдущих исследований показали, что наиболее значимый состав поверхностно-активной галлиево-индиевой среды, обуславливающий износостойкость исследуемого сопряжения, соответствует содержанию индия 17 - 19 % ат. масс (сплавы № 1, 2) [4]. Покрытия формировались в процессе фрикционно-механической обработки поверхности ролика прутком из бронзы БрОФ4-0,25 при среднем содержании компонентов галлиево-индиевой среды. Содержание индия изменялось от 6 до 19 % ат. масс. Ролики изготовлялись из стали 45ХН2МФА, $d = 50$ мм, шероховатость поверхности $Ra = 1,25$ мкм, колодки - из высокоооловянистого алюминия АО20-1 ГОСТ 14113-78, материал основы сталь 08 кп ГОСТ 1050-88, номинальная площадь контакта 120 мм^2 , давление в контакте $0,9 \text{ МПа}$, частота вращения ролика 320 мин^{-1} .

В соответствии с этим наибольший интерес представляет характер распределения химических элементов в слоях трибопокрытий как первоначально сформированных на поверхности роликов при указанном содержании индия, так и после испытаний на износостойкость в сопряжении с антифрикционным слоем колодок. Поскольку исходный состав антифрикционного слоя колодок для всех вариантов исследуемых сопряжений оставался постоянным, то интерес представляет характер изменения его химического состава для колодок, контактирующих при испытаниях с покрытиями роликов, сформированными при использовании сплавов № 1 - 5 [4], а также с роликами без покрытия. Однако такие сведения при использовании вышеуказанных компонентов покрытий пока отсутствуют.

Данный факт вызывает необходимость в проведении рентгеноспектрального анализа приповерхностных слоев рассматриваемых элементов трибосопряжений.

Полученные результаты позволяют оценить степень влияния состава галлиево-индиевой среды на распределение химических элементов во вторичных структурах, образующихся в медьсодержащих покрытиях роликов и антифрикционных слоях колодок при их контактном взаимодействии, так и определить их химический состав, обуславливающий улучшение показателей износостойкости исследуемых трибосопряжений.

Методы исследования

Из образцов роликов и колодок электроэрозионным методом были вырезаны фрагменты, на поперечных срезах поверхностей которых выполнялись шлифы.

Рентгеноспектральный анализ поперечных шлифов роликов и колодок выполнялся на установке РЭММА JSM-6360 LA в режиме линейного перемещения зонда $U = 15 \text{ кВт}$, $I = 50 \text{ нА}$. Глубина проникновения рентгеновского луча в анализируемые слои для химических элементов составляла: $h_{Al} \approx 2,0 \text{ мкм}$; $h_{Fe,Sn,In} \approx 0,7 \text{ мкм}$; $h_{Cu,Ga} \approx 0,6 \text{ мкм}$. Химический состав, концентрацию элементов определяли по зонам (точкам). Распределение зон (точек) сканирования обуславливалось необходимостью получения наиболее полной картины послыонного и локального характера распределения химических элементов.

Результаты исследований и обсуждение

На рис. 1 а - в, 2 а - в приведены фотографии поверхности шлифов с покрытиями, сформированными на поверхности роликов при использовании сплавов № 1, 2, а в табл. 1, 2 распределение химических элементов по зонам (точкам), полученных в результате их сканирования.

Анализ полученных данных показал следующее.

Покрытие представляет собой ячеистую структуру. Каркас структуры сформирован на шероховатости поверхности ролика, в качестве связующего материала предположительно выступает индий, т.к. он обладает свойством хорошо смачивать металлы и выполнять функции припоя [5]. Данное утверждение основано на том, что концентрации элементов различны, а отсюда и разность цвета: галлий с индием имеет на рисунках более темный цвет, медь с оловом более светлый. Значительное превышение содержания меди, по отношению к галлию, и в некоторых зонах (точках) его отсутствие объясняется тем, что в данных случаях шлиф прошел по несущей стенке медного каркаса.

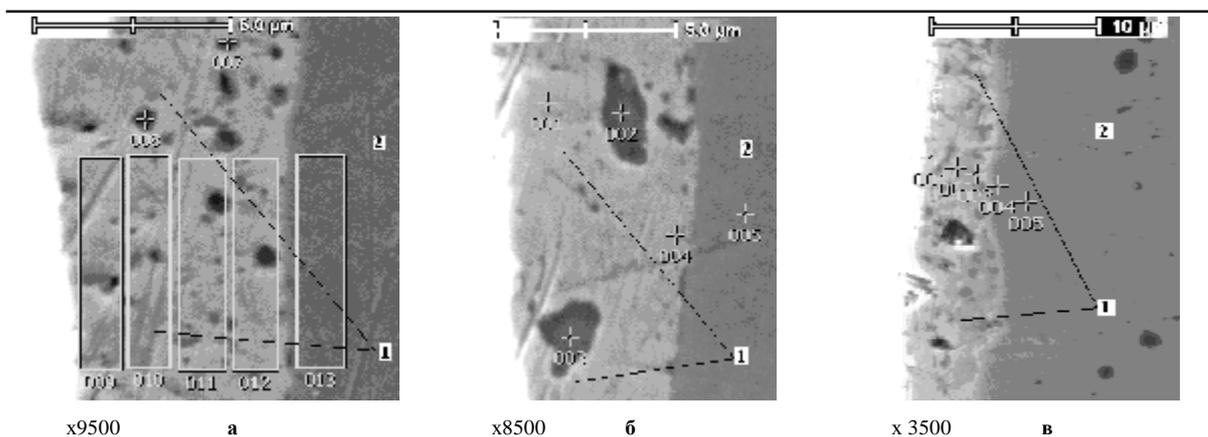


Рис. 1 – Зоны сканирования трибопокрытия, сформированного при использовании сплава № 2:
а, б – до испытаний; в – после испытаний;
1 – покрытие; 2 – основной материал ролика

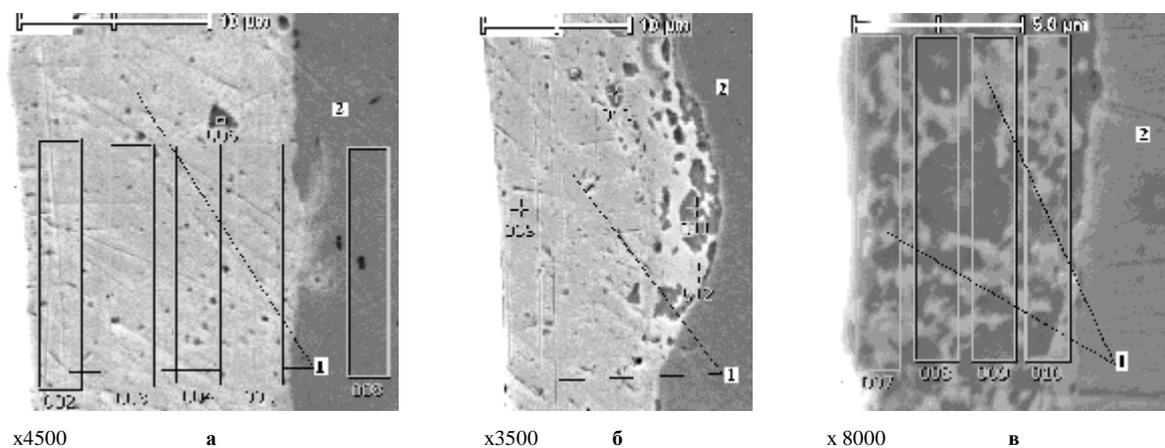


Рис. 2 – Зоны сканирования трибопокрытия, сформированного при использовании сплава № 1:
а, б – трибопокрытие до испытаний; в – после испытаний;
1 – покрытие; 2 – основной материал ролика

Таблица 1

Распределение химических элементов по зонам и точкам

| Позиция на рис. 1 | № зоны (точки) | O | Si | Cr | Fe | Ni | Cu | Ga | In | Sn | Всего, % |
|-------------------|----------------|------|------|------|-------|------|-------|-------|------|------|----------|
| а | 007 | 1,35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 43,39 | 46,89 | 1,27 | 7,11 | 100 |
| | 008 | 1,13 | 0 | 0 | 3,14 | 0 | 46,41 | 43,01 | 0 | 6,30 | 100 |
| | 009 | 0 | 0 | 0 | 1,72 | 0 | 89,47 | 0 | 0 | 8,80 | 100 |
| | 010 | 0 | 0 | 0 | 1,86 | 0 | 87,48 | 2,65 | 0 | 8,01 | 100 |
| | 011 | 0 | 0 | 0 | 3,89 | 0 | 77,97 | 10,17 | 0 | 7,97 | 100 |
| | 012 | 0 | 0 | 0 | 6,55 | 0 | 64,07 | 22,91 | 0,72 | 5,75 | 100 |
| | 013 | 0 | 0,07 | 2,25 | 93,89 | 3,79 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| б | 001 | 0 | 0 | 0 | 2,85 | 0 | 80,44 | 7,06 | 2,81 | 6,84 | 100 |
| | 002 | 4,04 | 0 | 0 | 4,43 | 0 | 7,14 | 80,29 | 2,36 | 1,74 | 100 |
| | 003 | 4,07 | 0 | 0 | 4,1 | 0 | 6,30 | 81,45 | 2,74 | 1,35 | 100 |
| | 004 | 0 | 0 | 0 | 7,14 | 0 | 71,19 | 13,6 | 1,61 | 6,46 | 100 |
| | 005 | 0 | 0,28 | 1,18 | 95,47 | 3,06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| в | 001 | 0 | 0 | 0 | 1,72 | 0 | 64,08 | 30,97 | 3,23 | 0 | 100 |
| | 002 | 0 | 0 | 0 | 2,12 | 0 | 64,92 | 29,67 | 3,29 | 0 | 100 |
| | 003 | 0 | 0 | 0 | 3,34 | 0 | 63,64 | 29,51 | 3,51 | 0 | 100 |
| | 004 | 0 | 0 | 1,19 | 97,37 | 1,44 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| | 005 | 0 | 0,24 | 0,91 | 98,86 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |

В обоих случаях в структурах после испытаний отсутствует олово, что указывает на его выход в смазочную среду.

Имеет место изменение содержания индия в образовавшейся структуре после испытания по сравнению с исходной структурой в 1,25 - 2,0 раз (сплав № 2), и в 1,31 - 2,04 раза сплава № 1.

Распределение соотношений меди и галлия послойно с поверхности образовавшейся структуры в ее глубь к основанию подложки ролика составляют:

- при использовании сплава № 1 – 2,3; 2,9; 2,5; 1,8 раза;
- при использовании сплава № 2 – 2,06; 2,18; 2,16 раза.

Достаточно интересным представляется распределение кислорода в анализируемых структурах. В структурах до испытаний кислород расположен только в ячейках сосредоточения галлия и индия. В каркасе, образованном медью, кислород отсутствует. При этом в процентном соотношении количество кислорода в структуре покрытия, сформированном при использовании сплава № 2 в 1,5 раза больше чем в структуре, образованной при использовании сплава № 1, табл. 1, 2, а (008), б (010). Данные сведения предположительно обуславливают факт отсутствия оксидов меди в рассматриваемых структурах.

Таблица 2

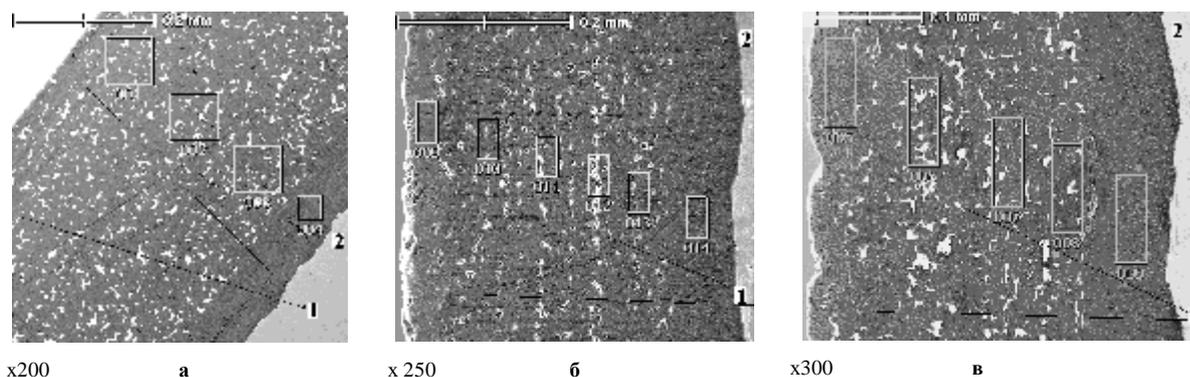
Распределение химических элементов по зонам и точкам

| Позиция на рис. 2 | № зоны (точки) | O | Si | Cr | Fe | Ni | Cu | Ga | In | Sn | Всего, % |
|-------------------|----------------|------|------|------|-------|------|-------|-------|------|------|----------|
| а | 002 | 0 | 0 | 0 | 1,17 | 0 | 90,11 | 0 | 0 | 8,72 | 100 |
| | 003 | 0 | 0 | 0 | 0,52 | 0 | 89,86 | 0 | 0 | 9,62 | 100 |
| | 004 | 0 | 0 | 0 | 1,93 | 0 | 88,5 | 0 | 0 | 9,57 | 100 |
| | 005 | 0 | 0 | 0 | 2,79 | 0 | 83,67 | 3,17 | 1,03 | 9,35 | 100 |
| | 006 | 3,32 | 0 | 0 | 4,79 | 0 | 13,07 | 76,27 | 1,49 | 1,06 | 100 |
| | 008 | 0 | 0,15 | 1,21 | 97,25 | 1,38 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| б | 009 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 90,1 | 0 | 0 | 9,90 | 100 |
| | 010 | 2,53 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20,17 | 65,56 | 3,53 | 8,20 | 100 |
| | 011 | 2,47 | 0 | 0 | 6,64 | 0 | 8,94 | 73,66 | 3,07 | 5,22 | 100 |
| | 012 | 0 | 0 | 0 | 4,27 | 0 | 59,54 | 36,19 | 0 | 0 | 100 |
| в | 007 | 1,52 | 0 | 0 | 2,81 | 0 | 63,45 | 27,57 | 4,64 | 0 | 100 |
| | 008 | 1,83 | 0 | 0 | 2,78 | 0 | 68,43 | 23,43 | 3,51 | 0 | 100 |
| | 009 | 1,77 | 0 | 0 | 3,34 | 0 | 64,45 | 25,47 | 4,97 | 0 | 100 |
| | 010 | 1,31 | 0 | 0 | 3,92 | 0 | 57,16 | 31,32 | 6,29 | 0 | 100 |

Характер распределения основных легирующих элементов в образующихся структурах: медь, олово, галлий, индий, указывает на их перестроение по поверхности роликов, более эффективнее – при использовании сплава № 1, т.е. при содержании индия 19 % ат. масс.

Полученные результаты объясняются тем, что галлий, обладая достаточно высокой смачиваемостью, проникает в пустоты кристаллического строения медьсодержащей структуры, заполняет их, вступая при этом в химическое взаимодействие с медью, препятствует ее окислению, восстанавливая тем самым олово, которое диффундирует к поверхности, и уходит из структуры в смазочную среду.

На рис. 3, а - е, 4, а, б приведены фотографии поверхности шлифов антифрикционных покрытий колодок, а в табл. 3 распределение химических элементов по зонам, полученных в результате их сканирования.



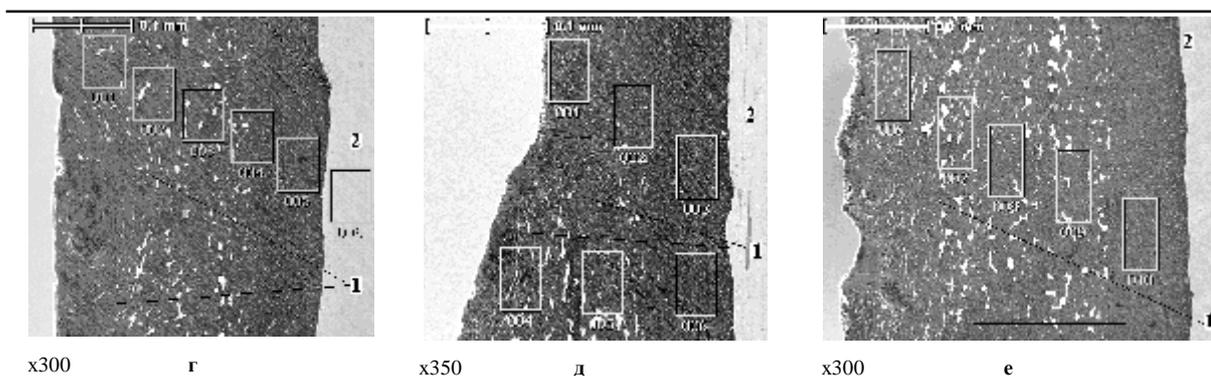


Рис. 3 – Зоны сканирования поверхностей шлифов колодок, контактирующих с трибокритиями роликов, сформированных при использовании сплавов № 1 - 5:
 а – исходная структура; б – сплав № 1; в – сплав № 2; г – сплав № 3; д – сплав № 4; е – сплав № 5;
 1 – антифрикционный слой; 2 – основа колодки

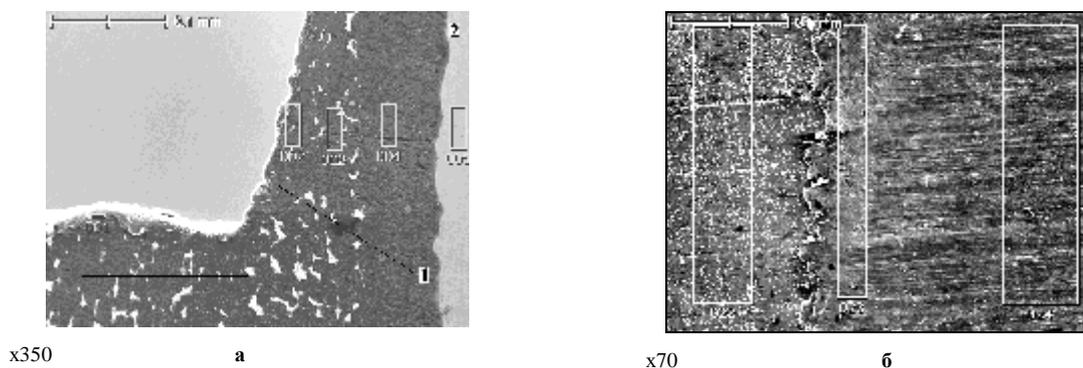


Рис. 4 – Зоны сканирования колодок:
 а – шлиф колодки, контактирующей с роликом без покрытия;
 б – поверхность колодки, контактирующей с покрытием ролика, сформированного с использованием сплава № 1

Анализ полученных данных показал следующее.

Исходная структура антифрикционного слоя колодки представляет собой алюминиевый каркас темного цвета с равномерно распределенными включениями (хлопьевидной формы в сечении) светлого цвета, основу которых составляет олово. Медь распределена как в каркасе, так и во включениях. Усредненное соотношение %-го содержания химических элементов в исходной структуре составляет: Al:Sn = 6,6:1; Al:Cu = 70,9:1; Sn:Cu = 12,6:1.

Взаимодействие антифрикционного слоя колодок с покрытиями роликов, сформированных при использовании сплавов № 1 - 5, обусловило изменения структур приповерхностных слоев колодок, которые стали неоднородными на глубине $\bar{h} \approx 50$ мкм:

- для сплава № 5 наблюдаются концентрические полуокружности с явно выраженными тонкими нитевыми включениями белого цвета, соотношения химических элементов составляют: Al:Sn = 5,0:1; Al:Cu = 87,9:1; Sn:Cu = 17,6:1;

- для сплава № 4 наблюдается темный фон с включениями слабовыраженными округлой и приплюснуто-вытянутой формы светлого цвета, соотношения химических элементов составляют: Al:Sn = 9,4:1; Al:Cu = 50,0:1; Sn:Cu = 5,3:1;

- для сплава № 3 наблюдается только темный фон с едва просматриваемыми включениями белого цвета нитевидной формы, соотношения химических элементов составляют: Al:Sn = 9,4:1; Al:Cu = 44,0:1; Sn:Cu = 4,7:1;

- для сплава № 2 характер распределения фона каркаса и включений подобно сплаву № 3, за исключением того, что структурирование включений белого цвета с приближением к поверхности выражено более четко, соотношения химических элементов составляют: Al:Sn = 12,2:1; Al:Cu = 53,8:1; Sn:Cu = 4,4:1;

- для сплава № 1 характер распределения фона каркаса и включений подобно сплаву № 2 только с более четко выраженной границей от остальной структуры под поверхностью колодки, которая почти подобна исходной, однако несколько уплотненная с своеобразными дырчатыми рядами, соотношения химических элементов составляют: Al:Sn = 10,5:1; Al:Cu = 62,3:1; Sn:Cu = 7,96:1.

- для колодки, взаимодействующей с роликом без покрытия, явных отклонений от исходной структуры не наблюдается, за исключением того, что на лицо явно выраженный износ и произошло изменение в соотношениях химических элементов: Al:Sn = 25,1:1; Al:Cu = 41,2:1; Sn:Cu = 1,6:1.

Распределение химических элементов по зонам

| Позиция на рис. | № зоны | O | Al | Cu | Sn | Всего, % |
|-----------------|--------|-------|-----------------|------|-------|----------|
| 3, а | 001 | 0 | 84,97 | 0,48 | 14,55 | 100 |
| | 002 | 0 | 81,82 | 1,58 | 16,60 | 100 |
| | 003 | 0 | 85,89 | 1,42 | 12,70 | 100 |
| | 004 | 0 | 100,0 | 0 | 0 | 100 |
| 3, б | 009 | 3,49 | 87,19 | 1,04 | 8,28 | 100 |
| | 010 | 3,32 | 84,68 | 3,06 | 8,94 | 100 |
| | 011 | 2,79 | 87,77 | 1,27 | 8,18 | 100 |
| | 012 | 4,07 | 76,00 | 2,43 | 17,5 | 100 |
| | 013 | 3,84 | 89,87 | 0 | 6,28 | 100 |
| | 014 | 2,45 | 97,55 | 0 | 0 | 100 |
| 3, в | 005 | 2,34 | 88,75 | 1,65 | 7,26 | 100 |
| | 006 | 1,64 | 74,51 | 1,13 | 22,72 | 100 |
| | 007 | 1,93 | 80,24 | 1,53 | 16,29 | 100 |
| | 008 | 2,50 | 81,02 | 1,69 | 14,79 | 100 |
| | 009 | 2,39 | 97,61 | 0 | 0 | 100 |
| 3, г | 001 | 2,44 | 86,41 | 1,96 | 9,19 | 100 |
| | 002 | 2,05 | 88,21 | 0,99 | 8,75 | 100 |
| | 003 | 2,03 | 81,29 | 1,07 | 15,62 | 100 |
| | 004 | 2,08 | 86,92 | 0 | 11,00 | 100 |
| | 005 | 2,79 | 97,21 | 0 | 0 | 100 |
| 3, д | 001 | 2,95 | 86,14 | 1,72 | 9,20 | 100 |
| | 002 | 2,64 | 93,5 | 1,31 | 2,54 | 100 |
| | 003 | 3,19 | 96,81 | 0 | 0 | 100 |
| | 004 | 3,70 | 77,47 | 0 | 18,83 | 100 |
| | 005 | 2,85 | 85,85 | 2,07 | 9,23 | 100 |
| | 006 | 3,52 | 96,48 | 0 | 0 | 100 |
| 3, е | 006 | 2,04 | 80,89 | 0,92 | 16,15 | 100 |
| | 007 | 2,35 | 70,52 | 1,23 | 25,89 | 100 |
| | 008 | 1,91 | 85,72 | 2,65 | 9,72 | 100 |
| | 009 | 2,39 | 83,06 | 0,53 | 14,02 | 100 |
| 4, а | 001 | 1,83 | 92,25 | 2,24 | 3,68 | 100 |
| | 002 | 1,96 | 74,49 | 1,07 | 22,48 | 100 |
| | 003 | 1,61 | 85,28 | 2,18 | 10,93 | 100 |
| | 004 | 2,07 | 97,93 | 0 | 0 | 100 |
| 4, б | 010 | 2,09 | 97,91 | 0 | 0 | 100 |
| | 022 | 0,96 | 78,69 | 1,50 | 18,86 | 100 |
| | 023 | 4,06 | 66,71 (1,77) | 2,76 | 24,70 | 100 |
| | 024 | 22,44 | 0 | 6,98 | 70,57 | 100 |

Существенные изменения в концентрации химических элементов в образовавшихся структурах наблюдаются:

- для олова, его уменьшение по отношению к исходной величине составляет 10,9 % для колодки, контактирующей с роликом без покрытий, и 5,4 - 7,35 % для колодок, контактирующих с покрытиями, сформированными при использовании сплавов № 2 - 5;

- для алюминия, его увеличение по отношению к исходной величине составляет 10,3 % для колодки, контактирующей с роликом без покрытий, и 3,92 - 6,53 % для колодок, контактирующих с покрытиями, сформированными при использовании сплавов № 2 - 5.

Контактное взаимодействие поверхностей исследуемых трибосопряжений вызвало появление в образовавшихся структурах антифрикционного слоя колодок кислорода, который отсутствовал в исходной структуре до испытаний на износостойкость. При этом его %-е содержание в колодках, взаимодействующих с различными трибопокрытиями имеет для некоторых сплавов существенное отличие. Так его увеличение для сплавов № 1, 2 по отношению к структуре, образованной при испытании с роликом без покрытия, составило в 1,28; 1,9 раза соответственно.

Просматривается тенденция к формированию приповерхностного слоя – ровной структуры, нижняя граница которого ограничена линейчато распределенными включениями белого цвета с достаточно ровным шагом по глубине, рис. 3, б. При чем эта структура схожа с исходной – не деформированной при контактном взаимодействии. Толщина образовавшегося слоя $\approx 25 - 35$ мкм, состав химических элементов: Al – 8,28%; Sn – 87,19%; Cu – 1,04%; O – 3,49%.

Структурное выделение формирующегося слоя вызвало определенный интерес и необходимость в поверхностном сканировании образца, рис. 4, б. В результате получена следующая картина:

- на всей контактной поверхности колодки, зона 024, на глубине $\sim 0,7$ мкм от поверхности образовался мини слой, основу которого составляет олово: Sn – 70,57 %; Cu – 6,98%; O – 22,44 %;

- в местах выхода из зоны трения, зона 023, но на поверхности обнаружено наличие Ga – 1,77 %, а также продукт взаимодействия, основу которого составляет уже алюминий, табл. 3.

Сравнительно большое количество меди 6,98 % в тончайшем поверхностном слое $h \approx 0,6$ мкм против 1,04 % в нижележащем $h \approx 20$ мкм указывает на возможное зарождение очагов пленки меди, источником которой, вероятнее всего, является медьсодержащая структура на поверхности ролика.

Полученные сведения в целом свидетельствуют о том, что при контактном взаимодействии формирующейся структуры медьсодержащего покрытия на ролике с образующейся структурой в приповерхностных слоях антифрикционного слоя колодки происходят химико-физические процессы. Степень активности таких процессов обуславливается составом галлиево-индиевой среды, компоненты которой являются формообразующими формирующихся структур на ролике. При чем галлий в слою антифрикционного слоя колодок не проникает, а сосредотачивается в образующихся при трении «подвижных формообразованиях» на поверхности колодок, оказывая тем самым влияние на диффузионные потоки химических элементов антифрикционного слоя колодок.

Выводы

Результаты рентгеноспектрального анализа приповерхностных слоев элементов трибосопряжений показали, что химический состав вторичных структур образующихся при их контактном взаимодействии определяется степенью активности галлиево-индиевой среды, обуславливаемой содержанием ее компонентов.

Существенная неоднозначность распределения химических элементов в анализируемых структурах указывает на протекание в них комплекса физико-химических процессов, обусловленных диффузионными потоками самих элементов.

Определено, что наилучшим показателем износостойкости соответствует характер распределения химических элементов в структурах образцов, обусловленного использованием сплава №1.

Полученные данные могут использоваться как основа для формирования износостойкого покрытия и его дальнейшего исследования в трибосопряжении «шейка-покрытие-вкладыш» двигателя внутреннего сгорания.

Литература

1. Гаркунов, Д.Н. Триботехника. Износ и безызносность [Текст] / Гаркунов Д.Н. – М.: Издательство МСХА. – 2001. – 616 с.
2. Степанов, В.Н. Повышение ресурса автомобильных двигателей при ремонте способом финишной антифрикционной безабразивной обработки [Текст] / Степанов В.Н., Колчаев А.М. // Автомобильный транспорт. – 1999. – № 10 – С. 38-40.
3. Кубич, В.И. К методике исследования избирательного переноса в трибосопряжении «шейка-покрытие-вкладыш» ДВС [Текст] / Кубич В.И., Ивченко Л.И. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 2 – С. 134-138
4. Кубич, В.И. Про вплив вмісту компонентів галієво-індієвого середовища на триботехнічні характеристики трибоз'єднання [Текст] / В.И. Кубич, Л.И. Ивченко // Проблеми тертя та зношування. – 2009. – № 52. – С. 92-101
5. Яценко, С.П. Индий. Свойства и применение [Текст] / С.П. Яценко. – М.: Наука, 1987. – 256 с.

Надійшла 01.10.2010