

Денисенко М.І.¹,
Міщук О.О.²

¹ Національний університет біоресурсів і природокористування України

² УкрНДІНП «МАСМА»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРТЯ
ТА ЗНОШУВАННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДІВ
РЕНТГЕНОЕЛЕКТРОННОЇ І ОЖЕ-ЕЛЕКТРОННОЇ
СПЕКТРОСКОПІЇ

УДК 539.62:539.422

У статті наведено результати сумісного використання сучасних експериментальних і теоретичних методів аналізу міжатомних взаємодій на поверхні тертя і при поверхневих шарах. Метод електронної Оже-спектроскопії використано, як один з найінформативніших поверхнево чутливих методів.

Ключові слова: рентгено-електронна спектроскопія, оже-електронна спектроскопія, вторинні структури, поверхня тертя.

Постановка проблеми

При терті поверхневий шар проявляє властивості адаптації до зовнішніх умов шляхом безперервного активного пристосування за рахунок внутрішньої перебудови до зовнішніх факторів, що постійно змінюються. Адаптація здійснюється у відповідності з принципом найменшого впливу Ле – Шательє – Брауна [1], котрий вказує на те, що реакція системи завжди спрямована на послаблення зовнішнього впливу, що відхиляє її від стану рівноваги. Відповідно цьому принципу самоорганізація і еволюція дисипативних структур завжди спрямовані на досягнення найбільшої довговічності існування синергетичної системи.

Л.І.Бершадським [2] трибо система розглядається як відкрита термодинамічна система, що обмінюється енергією і речовиною з зовнішнім середовищем При русі у трибо системі за певного критичного значення потоку ентропії зовнішнього впливу (навантаження і середовища) – утворюються сталі дисипативні структури (рідкі кристали, трибо полімери, трибо метало полімери). Загальною тенденцією сучасних досліджень при аналізі процесу фрикційної взаємодії поверхонь з точки зору фізико хімії є розгляд енергетичних параметрів, що описують тверде тіло і його поверхню, будову і властивості подвійних електричних шарів, будову і властивості поверхневого шару.

Відмінності міжмолекулярної взаємодії в об'ємній і поверхневої фазах обумовлюють надлишок енергії поверхневого шару на границі розділу фаз – поверхневу енергію, котра визначає енергетичний стан поверхні. Енергетичний стан матеріалу на поверхні і в об'ємі різний. Якщо реальна будова матеріалу в об'ємі відносно зрівноважена, то на поверхні він знаходиться у різко вираженому не зрівноваженому стані.

В цьому випадку використовуються загальні фундаментальні уявлення про руйнування металів: 1) при всіх видах руйнування відбувається поглинання енергії, обумовлене розвитком недосконалостей кристалічної будови; 2) структурні механізми руйнування визначаються схемою напружено-деформованого стану; 3) термодинамічні параметри, за яких в даному матеріалі утворюється той або інший вид (механізм) руйнування, визначаються його електронною будовою і структурою [3,4,5].

В теперішній час, в результаті прогресуючого розвитку промисловості і агропромислового комплексу відбувся якісний стрибок у тих процесах, котрі зв'язані з тертям і зношуванням. Від зношування за різними оцінками виходять з ладу від 70% до 85% виробів машинобудування. При цьому, втрати від тертя у розвинутих державах досягають 5...6% національного доходу, а подолання опору тертя поглинає у всьому світі 20...25% виробленої за рік енергії.

Проблема управління фрикційно-контактною взаємодією конструкційних матеріалів трибо систем залишається гострою і невирішеною, не зважаючи на успіхи, досягнуті при вивченні тертя та зношування. Для того, щоби глибше зрозуміти походження таких характеристик матеріалів, як зносостійкість, коефіцієнт тертя, необхідно на атомному рівні виявити механізми різних явищ, що утворюються на поверхні, і оцінити їх вплив на процеси тертя та зношування. За допомогою методів рентгено електронної і Оже – спектроскопії досліджуються елементний склад на малих ділянках поверхні і поверхневих шарів (діаметром декілька мікрометрів), зміни у розподіленні цього складу у процесі тертя.

Аналіз останніх досліджень

При терті поверхонь виділяють дві ділянки з різними напружено-деформованими станами: ділянку пружно пластичної деформації і ділянку пружної деформації. За даними [6] глибина першої ділянки не перевищує сотень ангстрем, а ділянка пружної деформації може мати товщину декілька сотень мікрометрів. Пружно пластична деформація поверхневого шару матеріалу, що зазнає знакозмінних напружень, призводить до суттєвої зміни його фізико хімічних властивостей.

Різде посилення фізико-хімічної активності поверхневого шару є наслідком утворення в матеріалі високої неврівноваженості вакансій і атомів, щільність яких прямує до насичення. Відповідно дослідженням мікроструктури і хімічного складу поверхневих шарів елементарні процеси зношування утворюються на масштабному рівні порядку 10 – 100 нм [7], а макроскопічні зміни топографії поверхні, і винесення частинок зношування з ділянки трибо логічного контакту відбуваються у масштабі порядку 1 – 10 мм.

Найпоширенішим методом дослідження вторинних структур на поверхнях тертя став метод електронної Оже – спектроскопії (ЕОС) [8]. Як відомо, цей метод використовують для вивчення розподілу хімічних елементів як на площині поверхні, так і вглиб металу. Просторова роздільна здатність цього методу обмежена зворотною залежністю між інтенсивністю та діаметром електронного променя. Оже – електронна спектроскопія є методом, котрий дозволяє напряму вивчати явище зерно граничної сегрегації.

Метод електронно-растрової мікроскопії допомагає методично визначити ділянки поверхні для наступних Оже – спектральних досліджень. Електронно - растрові дослідження відбувалися за наступних параметрів електронно-оптичної системи: енергії електронного променя 10 кеВ, струмові променя $2 \cdot 10^{-10}$ А, діаметрі пучка 0,05-0,1 мкм.

Дослідження поверхні зразків у режимах:

- зображення поверхні у вторинних електронах, SEL контраст формується вторинними електронами – дозволяє отримати найбільшу роздільну здатність, найчіткіше зображення;
- зображення у пружно відбитих (первинних) електронах, BEI, режим фазового контрасту, СОМРО, дозволяє проаналізувати наявність ділянок поверхні з різним структурно-фазовим або хімічним станом. Загалом, структури, що мають більшу щільність, а також утворюються атомами більшої маси, виглядають на позитиві як світла фаза;
- зображення у пружно відбитих електронах, BEI, режим топографічного контрасту, ТОРО. Загалом, вершини мікро нерівностей поверхні виглядають на позитиві світліше, ніж впадини.

Режими формування зображення поверхні у пружно-відбитих (пружно розсіяних) електронах, СОМРО та ТОРО, характеризуються значно гіршою роздільною здатністю порівняно з режимом вторинних електронів, SEI.

Оже-спектральні дослідження проводили за енергії первинних електронів 10 кеВ,

струмові $2 \cdot 10^{-6}$ А, діаметрі пучка від 0,5 до 100 мкм. Забезпечувалось вакуумування зразків до тиску 10^{-9} - 10^{-7} Па.

Реєстрація диференціальних Оже-спектрів $E \cdot dN(E)/dE$ відбувалась за допомогою енергоаналізатору типу «циліндричне дзеркало» при роздільній здатності за енергією Оже-електронів $\Delta E/E=0,7\%$, амплітуді модуляції напруги на енергоаналізаторі 4 В, напрузі на каналотроні біля 2,5 кВ, сталі часу тракту підсилення 1 см. Оже-спектри реєстрували в режимі автоматичного запису з кроком 1 еВ з використанням комп'ютера та програм фірми JEOL.

Концентрацію елементів оцінювали за інтенсивністю характерних Оже-ліній та відповідних коефіцієнтів відносної чутливості за відомою [9] формулою:

$$C_j = \frac{I_j/g_j}{\sum_{k=1}^n I_k/g_k}, \quad (1.1)$$

де C_j , I_j та g_j – концентрація (в ат.%), інтенсивність всієї Оже-лінії або її характерної частини (визначається в розділі 2.2) та коефіцієнт відносної чутливості для j -го елемента відповідно; n – загальна кількість всіх елементів, концентрація яких розраховується.

Поверхню досліджувальних зразків розпорошували (травили) пучком йонів Ar^+ . Ступінчасте розпорошення поверхні забезпечували растровою йонною гарматою з диференціальною відкачкою вакууму за таких параметрів йонною пучка: енергії йонів 2 кеВ, струмі пучка $1 \cdot 10^{-6}$ А, діаметрі пучка 3 мм. За цих параметрів швидкість розпорошення поверхневого шару (в глибину) складає близько 3 нм/хв.

Після кожного окремого розпорошення поверхні реєстрували спектр та, використовуючи програму фірми JEOL, будували профіль зміни амплітуд спектральних ліній різних елементів з глибиною. Використовуючи розрахунок за формулою (1.1), профіль представляли (будували) у вигляді профілю розподілу концентрацій елементів у поверхневому шарі.

Метою досліджень є вивчення структурно-чутливих характеристик поверхневих шарів конструкційних матеріалів за допомогою методів рентгеноелектронної і Оже-спектроскопії та розробка методики Оже-спектрального аналізу вторинних структур.

Результати досліджень

Зовнішнє тертя відповідно молекулярно-механічній теорії має подвійну природу [9], обумовлену об'ємним деформуванням матеріалу і подоланням міжатомних і міжмолекулярних зв'язків, що утворюються між ділянками тертьових поверхонь.

З макроскопічної точки зору сформована структура і властивості матеріалу в межах плями торкання є однорідними у напрямку, паралельному поверхні тертя, та змінюються тільки в залежності від відстані до неї. У відповідності з термодинамікою нерівнозважених процесів нові упорядковані структури можуть виникати в природі при виконанні чотирьох необхідних умов вперше сформульованих І.Р. Пригожиним: 1) система є термодинамічно відкритою, тобто може обмінюватися з середовищем речовиною і енергією; 2) динамічні рівняння системи нелінійні; 3) відхилення від рівноваги перевищують критичні значення; 4) мікроскопічні процеси відбуваються узгоджено.

У відповідності з принципами мінімізації ефективного об'єму взаємодії, це повинно призвести до зменшення глибини активованого (деформованого) шару.

Результатом активування є пасивація (взаємодія з киснем) з утворенням вторинних структур. При цьому, критерієм товщини вторинних структур може слугувати критична товщина, нижче якої виникають аномалії елементарного складу у порівнянні з «масивним» станом зразка. Метод електронної оже-спектроскопії (ЕОС) використовували

для вивчення розподілу хімічних елементів як на площині поверхні (хімічні карти поверхні), так і вглиб металу (глибинні профілі концентрацій елементів). Об'єктами дослідження були зразки, зміцнені твердим сплавом ПГ-С27 і виготовлені з композиційного матеріалу КХЖ-65 та сталі 65Г. Результати спектрального аналізу представлені на рис. 1, 2, 3, 4, 5. За приведеними даними треба відмітити підвищений вміст в поверхневих шарах кисню, хрому, заліза і, особливо, вуглецю. Вторинні структури I типу також, як і «шари Бейльбі», треба розглядати як перенасичені тверді розчини кисню в пластично деформованих поверхневих об'ємах металу. Ця точка зору у відповідності з сучасними уявленнями фізики кристалічних матеріалів є найбільш достовірною. При зростанні питомої роботи тертя відбувається перехід від вторинних структур I типу до вторинних структур II типу. Типові концентраційні профілі елементів показано на рис. 1, 2. Вони характеризують окиснений стан поверхневого шару матеріалів після тертя, ступінь якого змінюється з відстанню від поверхні вглиб металу.

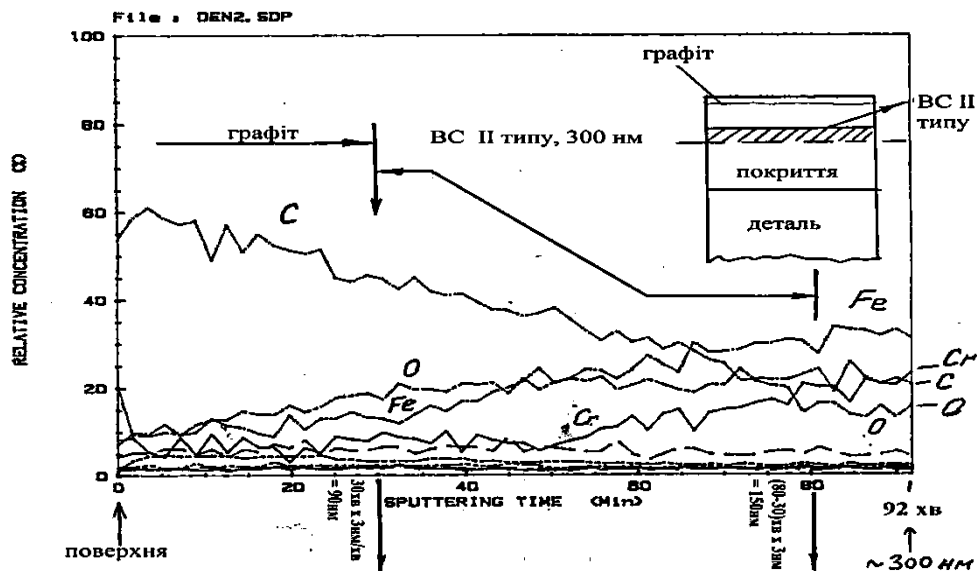


Рис. 1. Концентраційний профіль елементів у поверхневому шарі композиційного матеріалу КХЖ-65 товщиною 300 нм=0,3 мкм

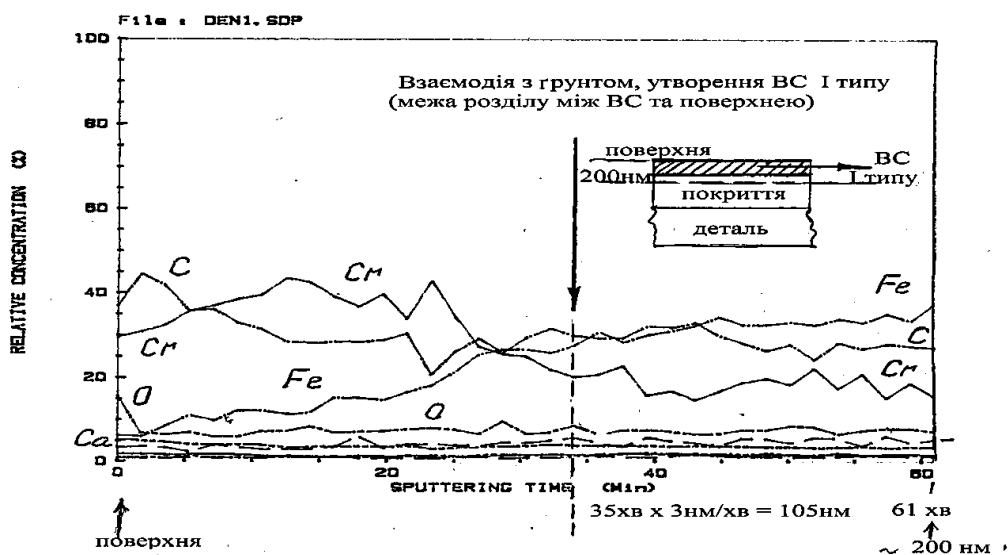


Рис. 2. Концентраційний профіль елементів у поверхневому шарі покриття товщиною 200 нм=0,2 мкм. Сталь - 65Г + твердий сплав ПГ-С27 (лапа культиватора, леміш плугу)

Аналізуючи ці профілі, важливо оцінити структурні відмінності сусідніх прошарків з різним ступенем окиснення. Внаслідок тривалих градієнтних деформацій у контактній зоні, щільність поверхневих прошарків може суттєво змінюватись у напрямку від поверхні до об'єму металу. Час у хвиликах вказує глибину поверхневого шару, з якого знімаємо спектр, і елементний склад якого аналізуємо. Елементний аналіз здійснювали з поверхневого прошарку товщиною 2 нм. За своєю будовою наведені структури близькі до структури дисперсно-зміцненого композиційного матеріалу.

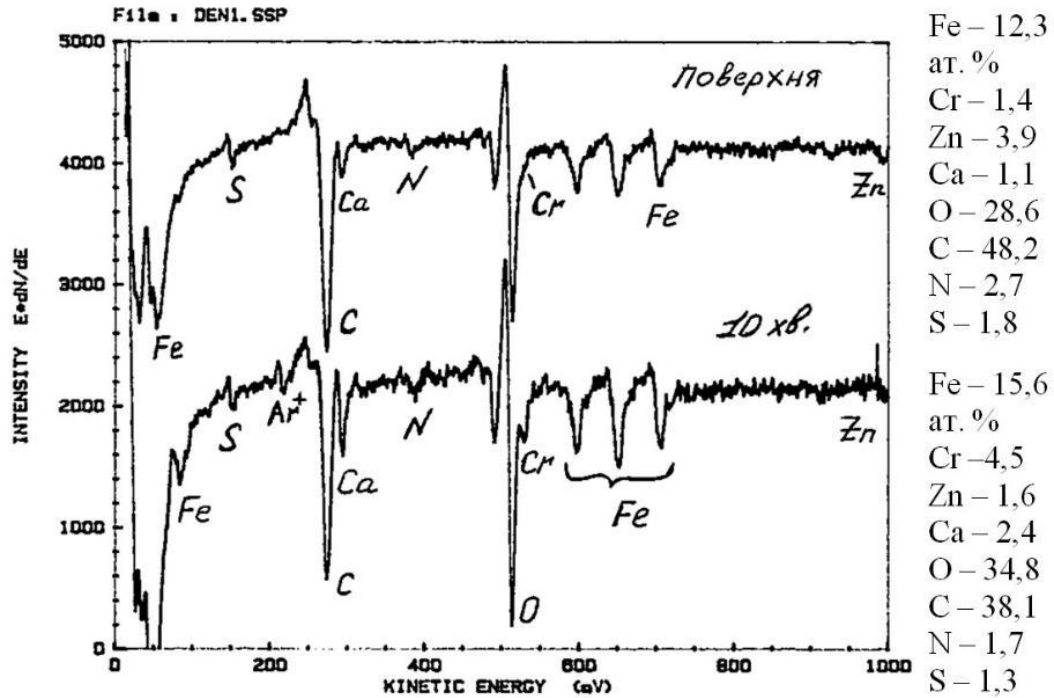


Рис. 3. Оже - спектри поверхні тертя покриття ПГ-С27

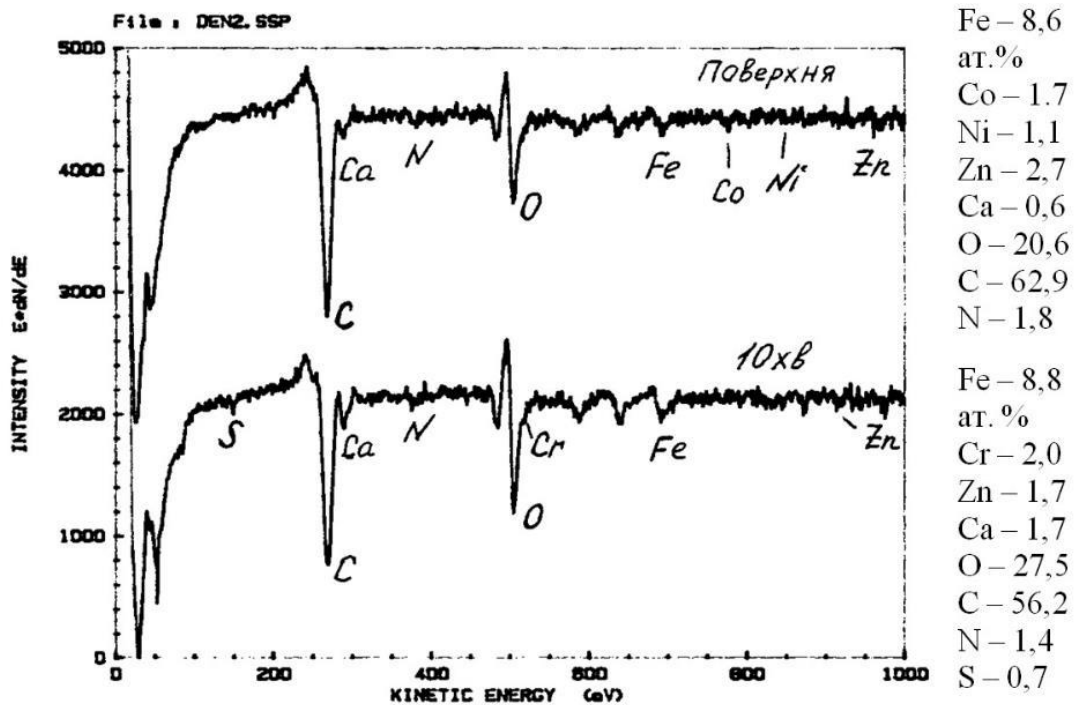


Рис. 4. Оже - спектри поверхні тертя покриття КХЖ-65

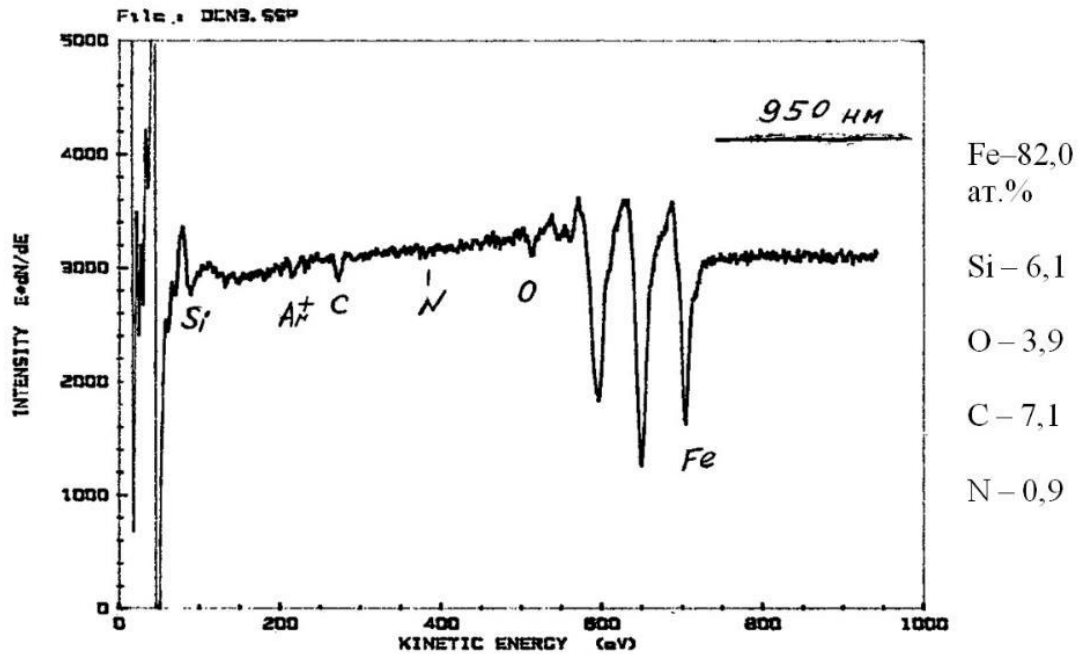


Рис. 5. Оже - спектри поверхні тертя сталі 65Г на глибині 950 нм

Для кожного металу і сплаву існують певні критичні умови зовнішніх механічних впливів і середовища, при яких на поверхнях тертя утворюються вторинні структури II типу, хімічні з'єднання металу з активними елементами середовища (зокрема, з киснем).

Градiєнт концентрацій за глибиною кисню і вуглецю спостерігаємо збагачений, в об'ємному стані цього елемента немає, кисень накопичується з навколишнього середовища де існує перехідна дільниця: покриття – вторинні структури - основа. Вимірювали інтенсивність характеристичних спектральних ліній, і використовували коефіцієнти відносної чутливості електронів в ОЖЕ – електронах. Аналіз рис. 5 свідчить, що в напрямку від поверхні до об'єму стрибком збільшується концентрація заліза, а концентрація кисню зменшується. В межах критичної товщини характерна також стабільна величина концентрації кисню. Окислювання контактних поверхонь очевидно, про що свідчить наявність великої кількості кисню у спектрах (рис. 3, 4, 5). Інтенсивні іонні піки відповідають місцям прилипання деталі. Внаслідок дискретності контакту, неоднорідності епюри навантаження в часі і за просторовими координатами, на різних ділянках поверхні тертя одночасно протікають різні фази локально циклічних процесів. Кисню багато (рис. 3, 4) згідно структурно-енергетичній теорії утворюється вторинна структура II типу. В ній на поверхні тертя присутня сегрегація кремнію і азоту, меншою мірою кальцію та сірки. Зростання концентрації кремнію в поверхневому шарі товщиною 180 нм, призводить до утворення оксидної плівки в поверхневому шарі товщиною близько 510 нм=0,51 мкм. Поряд з вказаними елементами виявлені компоненти домішок, концентрація яких значно менше і стабілізована. В межах критичної товщини характерна також стабільна величина концентрації кисню. Це ілюструється наведеними нижче даними елементного складу поверхні тертя. В поверхневому шарі покриття ПГ-С27 утворюється ВС I типу товщиною 105 нм (рис. 3). Поверхня тертя композиційного матеріалу КХЖ-65 (рис.4) вкрита плівкою графіту товщиною 90 нм, що утримується адгезійними силами на поверхні вторинними структурами ВС II типу товщиною 150 нм. Графіт слугує як тверде мастило, який полегшує умови тертя для залізної основи. В поверхневому шарі сталі 65Г (рис.5) утворюється ВС II типу товщиною 570 нм, яка переходить у ВС I типу товщиною 330 нм. Повна товщина антифрикційної структури конструкційних матеріалів наведена у таблиці 1.

Параметри антифрикційної структури конструкційних матеріалів

Товщина в (НМ) антифрикційної структури				
Захисні покриття	адгезійний шар	BC II типу	BC I типу	повна товщина антифрикційної структури
ПГ-С27	2	0	103	105
КХЖ-65	90	150	0	240
Сталь-65Г	60	510	330	900

Якщо обидві поверхні тертя вкриті плівками I типу, в зоні контакту утворюється граничний шар, що має малу товщину, і тому чинить ефективний опір зсуву та спрацюванню. На поверхнях тертя, вкритих плівками вторинних структур II типу, утворюється граничний мастильний шар з високим значенням роботи адгезії.

Концентраційний профіль елементів у поверхневому шарі композиційного матеріалу товщиною 300 нм = 0,3 мкм. показано на (рис. 1). На поверхні тертя утворюється плівка карбіду хрому. Вуглець за відношенням до кисню є елементом, що відновлює металеві зв'язки і перешкоджає процесам окислення металу, та процесам утворення вторинних структур II типу. У зв'язку з цим ці вторинні структури можна віднести до вторинних структур I типу. Це усталений стаціонарний процес динамічної рівноваги руйнування і відновлення плівок (вторинних структур), екрануючих основний метал поверхні деталей від пошкодження. Для зразка (рис. 3) між концентраціями хрому та заліза (в ат. %) виконується залежність типу $C_{Cr} = 0,8 C_{Fe} - 4,8$ в діапазоні концентрацій заліза 6-58 ат. %. Для зразка (рис. 4) – відповідна залежність типу $C_{Cr} = 1,25 C_{Fe} - 4,5$ в діапазоні концентрацій заліза 4-46 ат. %. Гальмування пластичної деформації включеннями карбіду хрому ілюструється фотографіями фрагментів поверхні тертя (рис. 6). Пластична деформація матричного матеріалу локалізована поблизу включення і отримує максимальний розвиток на межі розділу «матриця-включення». Включення карбіду хрому гальмують розвиток пластичної деформації у напрямку дії сили тертя. Як показують результати визначення ступені наклепу і вміст кисню в поверхневих шарах, гетерогенізація структури призводить до зниження деформації матричного матеріалу.

Як показали дослідження, процес руйнування поверхні відбувається під впливом різних чинників. Насамперед, він може створюватися концентрацією напружень в поверхневих шарах матеріалу при терті, що призводить до утворення тріщин, і відокремлення фрагментів матеріалу (частинок зносу) з поверхні тертя. Її характеристики, включаючи ті, котрі визначають швидкість зношування (мікрогеометрія, ступінь пошкодження та ін.), залежать від процесу фрикційної взаємодії. Таким чином, абразивне руйнування можна розглядати, як процес спадкового типу зі зворотнім зв'язком.

Структурний стан поверхонь тертя і результати мікроспектрального аналізу поверхонь тертя свідчить про еволюцію поверхневих явищ у всьому діапазоні навантаження пари тертя, типовим при цьому є наявність чітких ділянок структурного пристосування (адаптації) рис. 6.

Процеси самоорганізації і формування рівноважних структур при зношуванні є проявом дії оберненого зв'язку. Структура поверхневих шарів матеріалів чинить суттєвий вплив на багаточисленні його експлуатаційні характеристики, в тому числі і на довговічність. При цьому високі ступені деформації, що поєднані з масо переносом на поверхні, обумовлені ротаційним характером деформування з відносним розворотом ділянок структури переважно навколо вісі, яка перпендикулярна напрямку тертя і паралельної поверхні ковзання. Інтенсивність зношування залежить від виду контакту (пружний,

пластичний), навантаження, фрикційних властивостей матеріалу, мікрогеометрії поверхні, температури та ін.

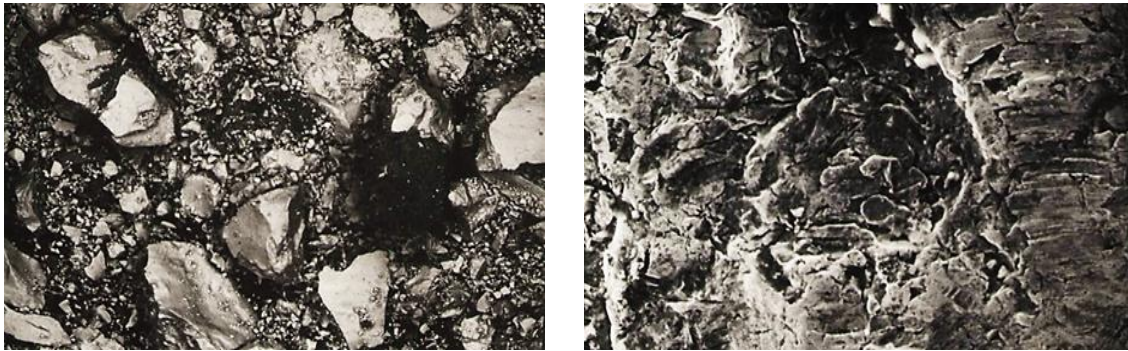


Рис. 6. Поверхня абразивного зношування композиційного матеріалу КХЖ-65, x2000

За достатньо низьких концентраціях кисню швидкість окислювання металів прямо пропорційна концентрації оксидатора у зоні хімічної взаємодії [10], причому при товщині оксидів, що не перевищує декілька мікрометрів, їх швидкість зростання практично не залежить від часу.

Висновки

1. Визначення елементного складу поверхневих шарів конструкційних матеріалів і покриттів, за вмістом кисню, дозволило встановити, що у процесі експлуатації на поверхнях тертя всіх досліджуваних деталей, що працюють в умовах абразиву та окислювального зношування, утворюється новий трансформований шар – вторинні структури механо - корозійного походження.
2. У поверхневому шарі покриття ПГ – С27 утворюється ВС I типу товщиною 105 нм.
3. Отримані результати свідчать про перспективність використання методів рентгеноелектронної та оже – електронної спектроскопії для дослідження процесів тертя і зношування конструкційних матеріалів.

Література

1. Бершадский Л.И. Структурная термодинамика трибосистем / Л.И.Бершадский. – Киев: Знание, 1990. - 253 с.
2. Костецкий Б.И. Поверхностная прочность материалов при трении // Б.И.Костецкий., Носовский И.Г., Караулов А.К., Бершадский Л.И., Костецкая Н.Б., Ляшко В.А., Сагач М.Ф. – Киев: Техника, 1976.296 с.
3. Костецкий Б.И. О роли кислорода при трении скольжения / Б.И.Костецкий Б.И., И.Г.Носовский И.Г., Никитин Л.В. – «Машиноведение», 1965, №6.
4. Костецкий Б.И. Процессы трения и износа при различном содержании кислорода в зоне контакта / Б.И.Костецкий Б.И., И.Г.Носовский., Л.В.Никитин // Физико-химическая механика материалов, 1965, №6.
5. Костецкий Б.И. О роли вторичных структур в формировании смазочного действия и изнашивания // Трение и износ. 1980. №4. С. 622-677.
6. Мішук О.О. Методологія ОЖЕ – електронного дослідження тонко плівкової структури поверхонь тертя. / О.О.Мішук Проблеми тертя та зношування. –техн.збірн.К.: видавництво НАУ, 2010. - Вип.53. - С.59-70.
7. Osterle W. Dmitriev A., Urban I. Towards a better understanding of brake friction materials / Wear. - 2007.-V.263.- P.1189-1201.

8. Міщук О.О.Телемко О.В., Горпинко Ю.Г. Тонкоплівкові властивості при поверхневих мікрооб'ємах металу, сформованих тертям // Фізика і хімія твердого тіла.-2002.-Т.3, №3.-С.491-497.
9. Fox-Rabinovich, G.S. Characteristic features of alloyed HSS-based deformed compound powder materials with consideration for tool self –organization at cutting / GS. Fox-Rabinovich //Wear.206.1997.r.214
10. Хайнике Г.Трибохимия / Г.Хайнике. - М.: Мир, 1987.-582 с.

Summary

Denisenko N.I., Mishchuk O.A. Study of friction and wear by X-ray electron and auger-electron spectroscopy

The review paper presents the results of joint application of modern experimental and theoretical methods to-analyze interatomic interactions on friction surfaces and in subsurface layers. Method Auger – electron spectroscopy employ of informative sensitive of surface method.

Keywords: X-ray electron spectroscopy, auger-electron spectroscopy, secondary structure, friction surface.

References

1. Bershadskiy L.I. Strukturnaya termodinamika tribosistem / L.I.Bershadskiy. – Kiev: Znanie, 1990.-253 s.
2. Kostetskiy B.I. Poverhnostnaya prochnost materialov pri trenii // B.I.Kostetskiy., Nosovski I.G., Karaulov A.K., Bershadskiy L.I., Kostetskaya N.B., Lyashko V.A., Sagach M.F. – Kiev: Tehnika, 1976.296 s.
3. Kostetskiy B.I. O roli kisloroda pri trenii skolzheniya / B.I.Kostetskiy B.I., I.G.Nosovski I.G., Nikitin L.V. – «Mashinovedenie», 1965, #6.
4. Kostetskiy B.I. Protsessyi treniya i iznosa pri razlichnom sodержanii kisloroda v zone kontakta / B.I.Kostetskiy B.I., I.G.Nosovski., L.V.Nikitin // Fiziko-himicheskaya mehanika materialov, 1965, #6.
5. Kostetskiy B.I. O roli vtorichnyih struktur v formirovanii smazochnoogo deystviya i iznashivaniya // Trenie i iznos. 1980. #4.S.622-677.
6. Mischuk O.O. Metodologiya OZhE – elektronnoogo doslIdzhennya tonko plivkovoYi strukturi poverhon tertya. / O.O.Mischuk Problemi tertya ta znoshuvannya. –tehn.zbIrn.K.: vidavnistvo NAU, 2010.-Vip.53.-S.59-70.
7. Osterle W. Dmitriev A., Urban I. Towards a better understanding of brake friction materials / Wear.-2007.-V.263.- P.1189-1201.
8. Mischuk O.O.Telemko O.V., Gorpinko Yu.G. Tonkoplivkovi vlastivosti pri poverhnevih mikroobEmiv metalu, sformovanih tertyam // Fizika i himiya tverdogo tila.-2002.-Т.3, #3.- S.491-497.
9. Fox-Rabinovich, G.S. Characteristic features of alloyed HSS-based deformed compound powder materials with consideration for tool self –organization at cutting / GS. Fox-Rabinovich //Wear.206.1997.r.214
10. Haynike G.Tribohimiya / G.Haynike.-М.: Мир, 1987.-582 с.