

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОФИЗИКИ

На правах рукописи

ШВАДСКИЙ ЮРИЙ ФЕЛИКСОВИЧ

УДК 539.621:539.211

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ
ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТРЕНИИ
ЖЕЛЕЗА С МЕДЬЮ, КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ

Специальность 01.04.07 - физика твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КИЕВ 1994

Работа выполнена в Институте металлофизики АН Украины

Научные руководители

академик АН Украины,
доктор физико-
математических наук, профессор
В.В.Немошкаленко
кандидат физико-
математических наук, ст. н. сотр.
О.Н.Разумов

Официальные оппоненты

доктор физико-
математических наук, профессор
М.А.Васильев
(Институт металлофизики
АН Украины)
доктор технических наук,
профессор
М.В.Белоус
(Киевский политехнический
институт)

Ведущая организация

Институт проблем
материаловедения
АН Украины (г.Киев)

Защита диссертации состоится "4" апреля 1994 г. на заседании Специализированного Совета К 016.37.01 по физико-математическим наукам при Институте металлофизики АН Украины (г. Киев, просп. Вернадского, 36, конференц-зал Института металлофизики АН Украины).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу : 262680, ГСП, Киев-142, Институт металлофизики АН Украины. Ученому секретарю Спец. совета К 016.037.01 Федорову О.П. тел. (044) 444-95-27.

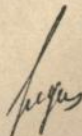
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлофизики АН Украины.

Автореферат разослан "4" апреля 1994 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Специализированного Совета К 016.037.01

доктор физико-математических наук



О.П.Федоров

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00756672 (X)

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Тема настоящей работы связана с новым малоизученным направлением - фрикционным синтезом порошковых материалов. Трение представляет собой уникальный метод получения неравновесных сплавов, поскольку структуры, получаемые при трении невозможно достичь прокаткой, термическим окислением и другими видами специальной обработки металлов. Кроме того, изучение порошков продуктов износа (ППИ) представляет интерес для создания научных основ прогнозирования поведения материалов при трении, т.к. продукты износа могут нести определенную информацию о вторичных структурах, формирующихся на поверхности трущейся пары. Продукты износа генетически связаны с вышеупомянутыми структурами, т.к. они получаются в результате отслаивания поверхностных слоев трущихся материалов после многократных термомеханических воздействий.

Особый интерес представляет исследование порошков, получаемых при трении переходных металлов в водовоздушной среде, т. к. в парах трения Cu-сталь, Ni-сталь обнаружено формирование уникальных кислородсодержащих сплавов [1-4]. В частности показано, что насыщение поверхностных слоев кислородом при трении может происходить и без образования оксидов. В результате такого насыщения происходит увеличение микротвердости поверхностных слоев, как и при образовании оксидов. Благодаря этому достигается высокая степень пластической деформации, приводящая к образованию гетерогенных аморфно-кристаллических структур. Установлено, что данные структуры образуются в узком диапазоне условий трения и обладают рядом уникальных физико-химических и физико-механических свойств.

Однако, до настоящего времени основное внимание исследователей [1-4] уделялось лишь изучению структур, образующихся на поверхности металлов при трении, а порошки, получаемые в процессе трения практически не исследовались. В тоже время, наиболее полную информацию о структурных изменениях в поверхностных слоях, образующихся при трении, можно получить при исследовании именно ППИ, т.к. при этом исключается влияние недеформированной матрицы. В связи с вышеизложенным исследование особенностей структуры и фазового состава порошков продуктов износа представляется актуальной задачей.

В настоящей работе рентгеновская дифрактометрия, мессбауэровская спектроскопия, масс-спектрокопия и другие современные экспериментальные физические методы применены для исследования сплавов, образующихся в ППИ в парах трения сталь-Со, сталь-Ni и сталь-Си. Эти пары дают возможность изучить процессы сплавообразования на удобных модельных системах, а также представляют чисто практический интерес как часто встречающиеся в технике комбинации.

Научная задача. Изучить природу сплавов, образующихся в ППИ при трении в водовоздушной среде в парах сталь-Со, сталь-Ni и сталь-Си. В соответствии с поставленной задачей целью настоящей работы являлось определение фазового состава и особенностей атомного строения сплавов, образующихся в порошках, получаемых в различных режимах трения, изучение роли охлаждающей жидкости, в частности H_2O в процессе формирования сплавов, установление форм нахождения H_2O в ППИ и ее влияния на изменения структуры порошков в процессе отжига. Ввиду наличия в сплавах аномально высокого содержания кислорода, являющегося одним из элементов рабочей среды, важно было изучить формы его нахождения в порошковых сплавах.

Научная новизна. Проведено исследование структуры и фазового состава сплавов, образующихся в ППИ пар трения Си-сталь, Со-сталь и Ni-сталь при различных режимах фрикционной обработки. Комплексный анализ, выполненный с помощью рентгеновской дифрактометрии, мессбауэровской спектроскопии и масс-спектрокопии показал, что кислород находится в порошковых сплавах в форме оксидов и гидроксидов (пара Со-сталь), а также в виде молекулярной воды (пара Си-сталь).

В настоящей работе установлено, что :

- увеличение скорости скольжения от 2 до 5 м/сек ведет к радикальному изменению фазового состава сплавов, образующихся в ППИ.
- в системе Си-Fe начиная со скорости скольжения 3 м/сек происходит формирование метастабильного Си-замещенного вюститита. При росте скорости трения сверхтонкие параметры указанного вюститита приближаются к параметрам FeO, полученного в равновесных условиях. На основании комплексных исследований с помощью мессбауэровской и масс-спектрокопии установлено наличие большого количества H_2O вблизи вюстититной фазы.
- в системе Со-Fe образуется аморфная фаза на основе СоО и (СоFe)ООН, причем максимальное количество этой фазы обнаруживается при скорости скольжения 3 м/сек.

- с ростом скорости скольжения в системах Cu-Fe и Ni-Fe происходит увеличение содержания вюститной фазы, тогда как в системе Co-Fe, наоборот, - содержание вюститной фазы падает.

Научное значение. Впервые измерены и проанализированы структурные характеристики и фазовый состав порошковых сплавов, полученных при трении в парах сталь-Co, сталь-Ni и сталь-Cu. Установлено, что значительная часть кислорода, находящегося в порошковых сплавах, связана в виде оксидов, гидроксидов (пара Co-Fe), а также в виде молекулярной воды, находящейся вблизи вюстита (пара Cu-Fe). Результаты исследования структуры, морфологии и фазового состава ППИ позволяют развить представления об основных особенностях формирования структуры порошковых материалов и представляют интерес как для углубленного понимания физики процессов трения, так и для получения сплавов с заданными свойствами.

Практическая ценность. Полученные в настоящей работе данные о структуре и фазовом составе порошковых сплавов, образующихся при различных режимах трения могут быть использованы для определения оптимальных условий получения порошков заданного состава, а также при разработке новых технологий, направленных на модификацию поверхности с помощью трибционной обработки.

Научные положения, выносимые на защиту

1. В сплавах переходных металлов, формирующихся в порошках продуктов износа в процессе трения в водовоздушной среде, при изменении режима трения происходит перераспределение атомов железа в кластерах различного размера. Для пары трения Cu-сталь увеличение скорости трения ведет к уменьшению доли малых (1-3 атома Fe) и росту больших (6 и более атомов Fe) кластеров в медной матрице.

2. В порошковых сплавах, образующихся при трении пары Cu-сталь начиная со скорости трения 3 м/сек атомы кислорода связаны в метастабильный дефектный Cu-замещенный вюстит и ассоциированные молекулы H_2O , находящиеся вблизи него. При дальнейшем увеличении скорости трения происходит стабилизация сверхтонких параметров указанного вюстита.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на :

- Уральской научно-технической конференции "Применение мессбауэровской спектроскопии в материаловедении", (Ижевск, 11-13 мая 1989г.)

- Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра (ICAME 89), (Будапешт, Венгрия, 4-8 сентября 1989г.)
- Всесоюзной конференции "Прикладная мессбауэровская спектроскопия", (Казань, 11-15 июня 1990г.)
- Первой Европейской конференции по порошковой дифрактометрии (EPDIC 1), (Мюнхен, Германия, 14-16 марта, 1991г.)

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 104 стр., содержит 53 рисунка и 8 таблиц и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 108 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны ее новизна и практическая ценность, приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава состоит из четырех разделов и посвящена обзору литературных сведений о структуре и фазовом составе сплавов, образующихся в системах Cu-Fe, Co-Fe и Ni-Fe, а также оксидам Fe, Co и Ni.

В первом разделе рассмотрена информация о сплавах, образующихся в системе Cu-Fe. Основными методиками исследования системы Cu-Fe были резистометрия, измерение магнитной восприимчивости, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия и мессбауэровская спектроскопия. Отмечается, что Cu-Fe - достаточно простая система, где не существует интерметаллидов, а относительно слабая взаимная растворимость наблюдается лишь при высоких температурах. Ввиду того, что формирующиеся в процессе трения материалы представлены, в основном, медным углом фазовой диаграммы Cu-Fe, большая часть рассматриваемых экспериментальных данных связана со сплавам на основе меди. Основное внимание уделено анализу данных мессбауэровской спектроскопии, поскольку мессбауэровская спектроскопия является уникальным методом изучения локальных характеристик вещества, зачастую дающая четкий отклик на изменения сверхтонкого взаимодействия из-за изменения локального атомного окружения.

Ключевой работой, позволяющей правильно проинтерпретировать результаты мессбауэровских экспериментов является работа [5]. В ней изложена модель, адекватно описывающая различные кластеры атомов Fe, образующихся в пересыщенных твердых растворах Cu-Fe. В рамках указанной модели различным кластерам атомов Fe в Cu соответствуют

одиночные линии или дублеты с различным изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением.

Обсуждаются эффекты, связанные с присутствием кислорода в системе Cu-Fe. Рассматриваются изменения, возникающие как при внутреннем, так и при внешнем окислении. Отмечается, что при внутреннем окислении, вызванном ионной бомбардировкой кислородом [6], на ранних стадиях возможно образование на поверхности образцов комплексов типа $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{FeO}$. При дальнейшей бомбардировке возможно образование дельтафосфита CuFeO_2 .

Второй параграф посвящен обзору исследований сплавов системы Co-Fe. Отмечается, что основная масса исследований связана с изучением процессов атомного упорядочения. Представленная в [7] концентрационная зависимость сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe имеет максимум в районе 25 ат. % Co. Величина изомерного сдвига для всех сплавов мала и положительна относительно α -Fe. Упорядочение сплавов эквиатомного состава вызывает уменьшение сверхтонкого поля.

В третьей части анализируются результаты исследования сплавов, образующихся в системе Fe-Ni. Отмечается, что сплавы Fe-Ni образуют непрерывный ряд твердых растворов кубической симметрии и являются ферромагнетиками за исключением области инварного состава (около 30 ат. % Ni). Мессбауэровские спектры сплавов Fe-Ni представляют собой зеемановские секстеты, за исключением области инварного состава.

В четвертом разделе дан анализ результатов мессбауэровских исследований оксидов FeO, CoO и NiO. Отмечается, что нестехиометричность вюстита (Fe_{1-x}O) является основной привлекательной особенностью для исследователей. Рассматриваются различные модели описания мессбауэровских спектров вюстита. Отмечается, что существует два типа оксида Co: CoO (I) и CoO (II). CoO (I) имеет структуру типа NaCl и полностью инертен на воздухе, тогда как CoO (II) имеет высокую реакционную активность к кислороду.

В заключении отмечается, что основная масса выполненных до настоящего времени исследований связана с изучением поверхностей трущихся деталей, а порошки продуктов износа подробно не изучались.

Во второй главе, состоящей из трех разделов описаны методика получения и обработки мессбауэровских спектров и рентгенограмм исследуемых материалов.

В первом разделе отмечается уникальность метода мессбауэровской спектроскопии для исследования ближайшего окружения атомов,

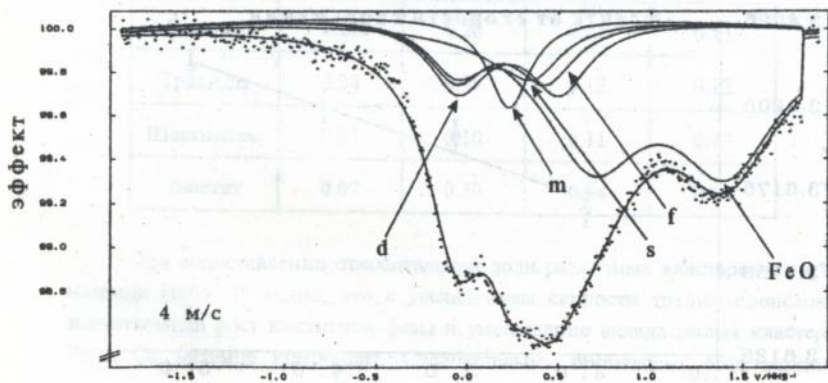
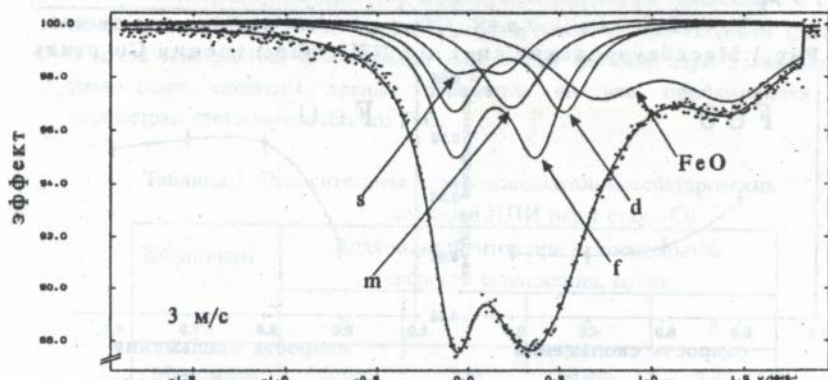
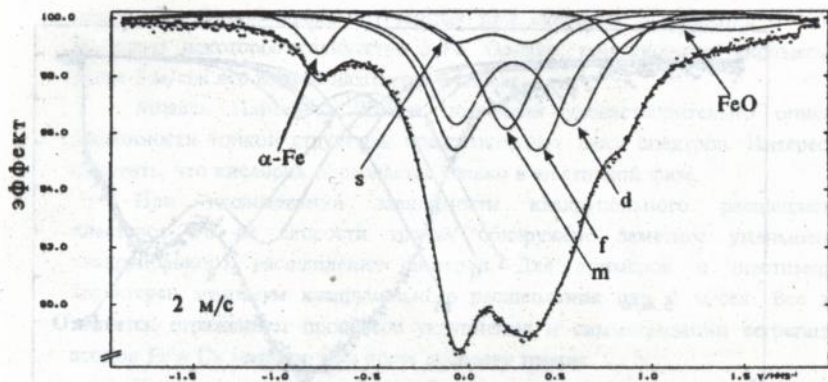
описываются сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров и их связь с изменением структуры твердых тел. Мессбауэровские исследования проводились на установке NP-255 с анализатором NTA-1024. В качестве источника γ -квантов использовался МИКХ-4 (^{57}Co в хромовой матрице активностью 30 мКи).

Во втором параграфе описываются особенности измерения рентгенограмм исследуемых материалов. Отмечается, что для улучшения статистики и устранения дрейфа аппаратуры измерения выполнялись в несколько проходов. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на универсальном дифрактометре HZG-4A под управлением мини-ЭВМ KSR-4100 в излучении K_{α} Fe.

Третья часть посвящена методикам обработки рентгенограмм и мессбауэровских спектров. Отмечаются требования, которым должно удовлетворять программное обеспечение, призванное решать указанные задачи, анализируются алгоритмы обработки данных, отмечаются их преимущества и недостатки. Для обработки рентгенограмм была разработана оригинальная программа RSPL.

Исследуемые порошки были получены на машине трения 2070 СМТ-1. Трение велось по схеме колодка - ролик со скоростями скольжения в диапазоне 2-4 м/сек при нагрузке 1.25 МПа в водовоздушной среде. Во всех парах трения в качестве ролика выбирался стальной диск, а колодкой служили, соответственно диски из Cu, Co и Ni.

Третья глава диссертации посвящена изложению результатов исследования особенностей структуры и атомного строения ППИ, образующихся при трении пары Cu-сталь. Детальный анализ тонкой структуры мессбауэровских спектров ППИ выполнен на основе модели, предложенной Панеком и Канси [5]. Спектры (рис. 1) разлагались на компоненты соответствующие мономерам (одиночные атомы Fe в матрице Cu), димерам, тримерам и сегрегациям из 6 и более атомов Fe в Cu матрице. Мономерам на спектрах соответствует одиночная линия, а другим компонентам - дублеты с различным изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением. Кроме того, на спектрах выделялся уширенный дублет, соответствующий вюститу (FeO), часть атомов Fe в котором замещена на



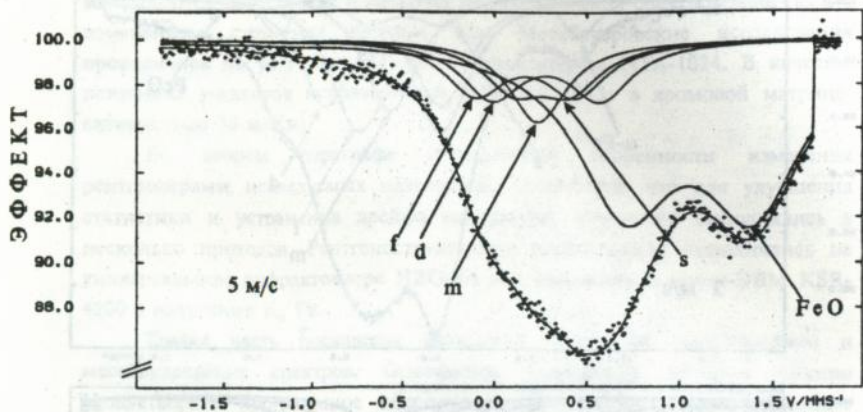


Рис.1 Мессбауэровские спектры ППИ пары трения Cu-сталь

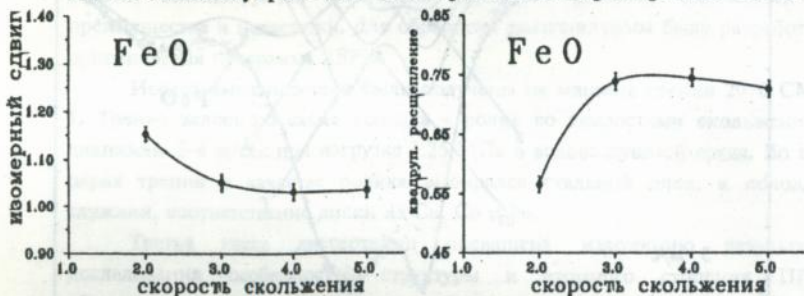


Рис.2 Зависимость сверхтонких параметров вюстита от скорости скольжения

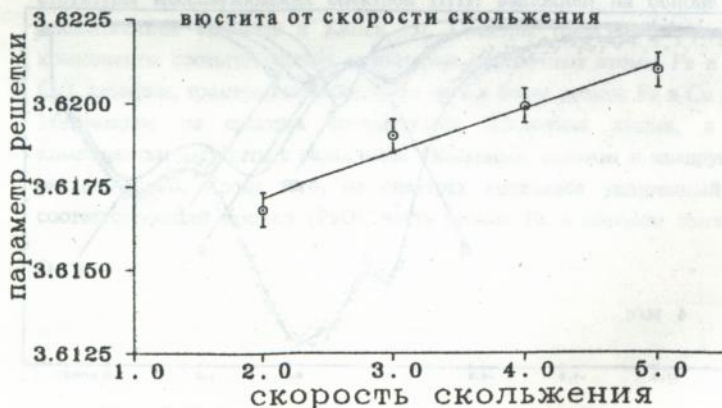


Рис. 3 Зависимость периода решетки твердого раствора Cu-Fe от скорости скольжения

атомы Cu . В порошках, полученных при скорости скольжения 2 м/сек выявлено некоторое количество $\alpha\text{-Fe}$. Однако, при скорости скольжения выше 3 м/сек все железо находится в сплаве.

Модель Панека и Канси позволила удовлетворительно описать особенности тонкой структуры представленных здесь спектров. Интересно отметить, что кислород проявляется только в вюститной фазе.

При исследовании зависимости квадрупольного расщепления кластеров Fe от скорости трения обнаружено заметное уменьшение квадрупольного расщепления димеров. Для тримеров и шестимеров характерен минимум квадрупольного расщепления при 3 м/сек. Все это является отражением процессов укрупнения и симметризации сегрегаций атомов Fe в Cu матрице при росте скорости трения.

Установлено, что наиболее характерные изменения происходят с Cu -замещенным вюститом (рис. 2а и 2б). Интересно, что при скорости трения 3 м/сек наблюдается стабилизация параметров вюстита. При дальнейшем увеличении скорости трения параметры вюстита приближаются к параметрам стехиометрического FeO .

Таблица 1. Относительная доля компонентов мессбауэровских спектров ППИ пары сталь- Cu

Компонент	Доля компонентов при относительной скорости скольжения, м/сек			
	2	3	4	5
Мономеры	0.19	0.12	0.08	0.07
Димеры	0.21	0.20	0.15	0.13
Тримеры	0.34	0.28	0.12	0.12
Шестимеры	0.09	0.10	0.11	0.13
Вюстит	0.07	0.30	0.54	0.56

При сопоставлении относительной доли различных кластеров Fe в Cu матрице (табл. 1) видно, что с увеличением скорости трения происходит значительный рост вюститной фазы и уменьшение вклада малых кластеров Fe в Cu матрице компонент. Следовательно, происходит рост крупных

сегрегаций за счет более мелких. Таким образом, на основании результатов исследования локальной атомной структуры ППИ удалось зафиксировать не только образование неравновесных сплавов при трении, но и наблюдать структурные релаксации в этих сплавах при увеличении скорости трения.

Рентгеноструктурные исследования ППИ пары сталь - Cu свидетельствуют, что основными компонентами в сплавах являются твердый раствор атомов Fe в матрице Cu, Cu_2O и FeO. Установлено, что возрастание скорости трения ведет к росту параметра решетки твердого раствора Cu-Fe (рис. 3). Это говорит об увеличении растворимости атомов Fe в Cu при росте скорости трения.

Установлено, что увеличение скорости скольжения повышает среднюю температуру зоны трения и при 4 м/сек она превышает $100^\circ C$. Это ведет к изменению режима охлаждения трущихся поверхностей, т.е. нагревая ППИ можно определить роль температурного фактора в процессе формирования сплавов при трении.

Микрорентгеноспектральный анализ состава порошковых сплавов показал, что они содержат до 14 ат.% Fe и 28 ат.% O, что согласуется с данными работ [1,2], полученными для массивных образцов. Наряду с этим мессбауэровскими исследованиями установлено, что вюститная фаза составляет около 50 % сплава. То есть, до 7 ат.% кислорода и железа связано в вюстит, а структурное состояние остальной части кислорода до конца не определено. Поэтому с целью выяснения особенностей строения ППИ и форм нахождения кислорода в них, а также определения влияния температурного фактора на формирование сплавов была выполнена серия изохронных отжигов на воздухе с контролем результатов по изменениям мессбауэровских спектров. Характерные трансформации в спектрах наблюдаются лишь при температуре $200^\circ C$ (рис. 4.). Зафиксированы изменения, происходящие в центральной части спектра и с вюститной фазой. Уникальным является появление здесь α -Fe, тогда как обычно при отжиге на воздухе ожидалось доокисление FeO до Fe_3O_4 .

Сравнение сверхтонких параметров соответствующих компонент спектров до (рис. 4а) и после отжига при $200^\circ C$ (рис. 4б) свидетельствует о том, что в процессе отжига происходит укрупнение и симметризация сегрегаций атомов Fe в Cu матрице. Наряду с ростом более крупных кластеров происходит уменьшение количества вюститной фазы и появление α -Fe. Необходимо отметить, что количество появившегося α -Fe значительно больше выделившегося при распаде твердого раствора Cu-Fe. Следовательно, указанное α -Fe явилось результатом структурных

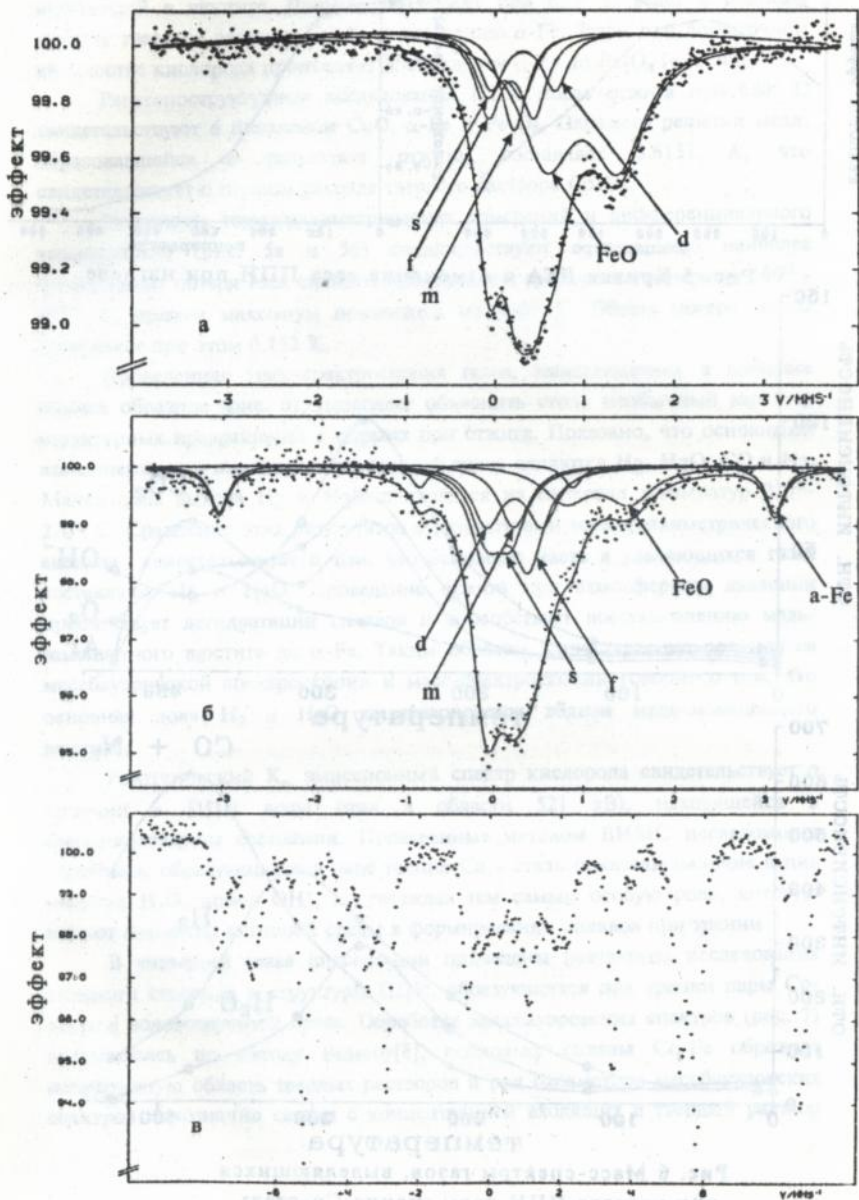


Рис. 4 Мессбауэровские спектры ППИ пары трения Си-сталь до (а) и после отжига при температуре 200 С (б) и 650 С (в)

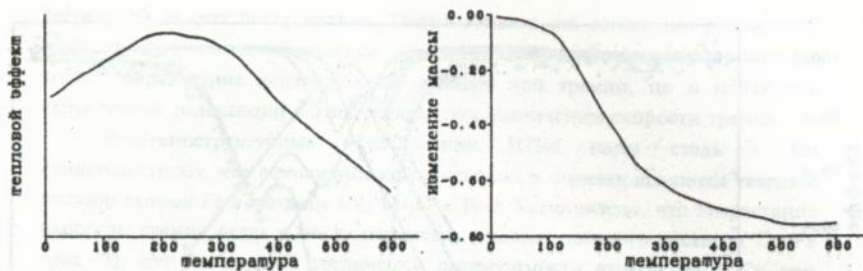


Рис. 5 Кривая ДТА и изменение веса ППИ при нагреве

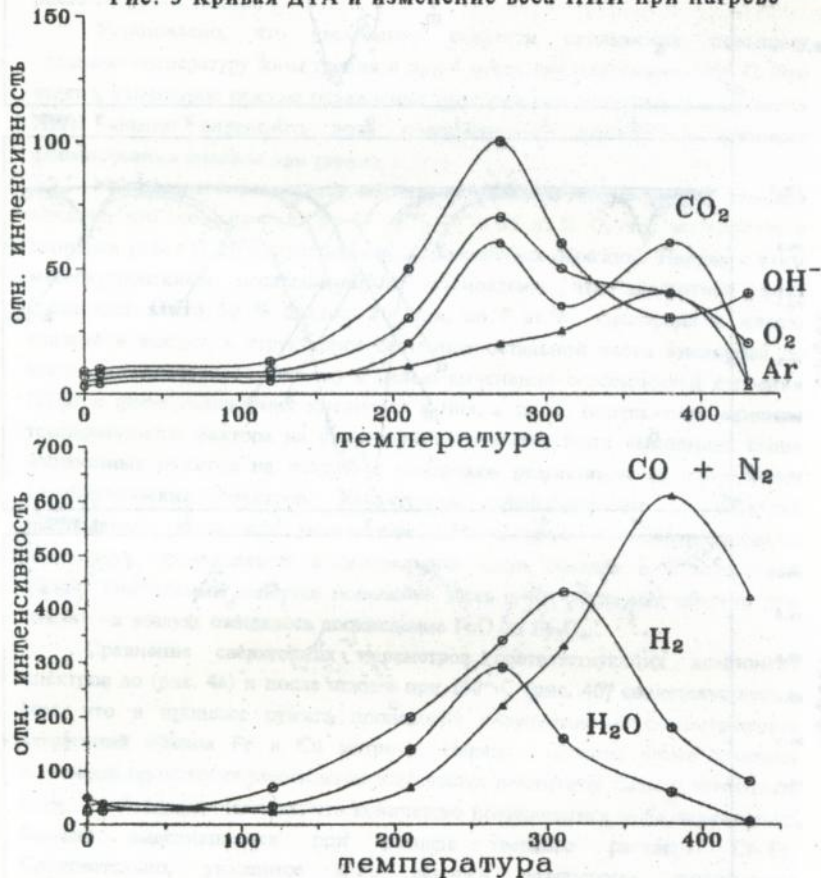


Рис. 6 Масс-спектры газов, выделяющихся при нагреве ППИ пары трения Си-сталь

релаксаций в вюстите. Дальнейший отжиг при 650°C ведет к полному распаду твердого раствора Cu-Fe и выделению $\alpha\text{-Fe}$. Затем при достаточном количестве кислорода происходит доокисление $\alpha\text{-Fe}$ до Fe_3O_4 (рис. 4в).

Рентгеноструктурные исследования ППИ после отжига при 650°C свидетельствуют о появлении CuO , $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 . Параметр решетки меди, образовавшейся в результате отжига, составляет 3.6151 \AA , что свидетельствует о полном распаде твердого раствора Cu-Fe .

Результаты термогравиметрических измерений и дифференциального термоанализа (рис. 5а и 5б) свидетельствуют о том, что наиболее интенсивная потеря веса сплавом происходит в интервале температур $100^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$, причем максимум приходится на 200°C . Общая потеря массы составляет при этом 0.752% .

Проведенная масс-спектрокопия газов, выделяющихся в процессе отжига образцов (рис. 6), позволяет объяснить столь необычный характер структурных превращений в сплавах при отжиге. Показано, что основными компонентами в выделяющейся газовой смеси являются H_2 , H_2O , CO и N_2 . Максимумы выхода H_2 и H_2O приходятся на интервал температур $210^{\circ}\text{C} - 270^{\circ}\text{C}$. Сравнение этих результатов с результатами термогравиметрического анализа свидетельствует о том, что основную часть в удаляющихся газах составляют H_2 и H_2O . Проведение отжига при атмосферном давлении препятствует дегидратации сплавов и способствует восстановлению медь-замещенного вюстита до $\alpha\text{-Fe}$. Таким образом, сопоставление результатов мессбауэровской спектроскопии и масс-спектрокопии говорит о том, что основная доля H_2 и H_2O концентрируется вблизи медь-замещенного вюстита.

Рентгеновский K_{α} эмиссионный спектр кислорода свидетельствует о наличии в ППИ воды (пик в области 521 эВ), находящейся в ассоциированном состоянии. Проведенные методом ВИМС исследования порошков, образующихся в паре трения Cu - сталь показали наличие в них молекул H_2O , ионов OH^- , подтверждая тем самым особую роль, которую играют элементы активной среды в формировании сплавов при трении.

В четвертой главе диссертации приведены результаты исследования атомного строения и структуры ППИ, образующихся при трении пары Co -сталь в водовоздушной среде. Обработка мессбауэровских спектров (рис. 7) выполнялась по методу Виндоу[8], поскольку сплавы Co-Fe образуют непрерывную область твердых растворов и ряд параметров мессбауэровских спектров однозначно связан с концентрацией входящих в твердый раствор

элементов. Это дает возможность получить информацию о ближайшем окружении атомов железа.

Анализ функции распределения $P(N)$ говорит о том, что ППИ при скорости скольжения 2 м/сек состоит из α -Fe с малым содержанием Co и фазы, где Co составляет 75-78 ат.%. Количество фазы, в которой Co 25 ат.% невелико. При скорости скольжения 3 м/сек наряду с вышеуказанными компонентами отмечается увеличение фазы с содержанием Co 25 ат.%, а также появление фазы на основе α -Co с примесью атомов Fe. В сплаве, полученном при 4 м/сек, наблюдается рост α -Co с примесью Fe и фазы, содержащей 25 ат.% Co, т.е. с ростом скорости скольжения в сплавах происходит увеличение содержания богатых Co компонент.

Аппроксимация мессбауэровских спектров, снятых с большим энергетическим разрешением (рис. 7) выполнялась с помощью трех дублетов, отвечающих а) 3 и 4 линиям зеемановского секстета Co-Fe, б) вюститу с небольшим содержанием Co и в) оксиду Co с примесью атомов Fe. В спектрах наблюдается уменьшение относительного содержания вюстита при увеличении скорости скольжения. Максимум содержания CoO приходится на скорость 3 м/сек.

Рентгеноструктурные исследования (рис. 8) показали, что основными фазами, обнаруженными во всех ППИ являются вюстит, о.ц.к. твердый раствор Fe-Co, г.ц.к. твердый раствор Fe-Co и твердый раствор атомов Fe в г.п.у. Co. Одновременно отмечается наличие фаз в аморфном состоянии. На основе анализа профиля рефлексов можно предположить что это CoO и (Fe Co)OОН. Наибольшее количество аморфной фазы обнаружено при 3 м/сек. На скорости же 2 м/сек наблюдаются рефлексы от кристаллической компоненты фазы (Fe Co)OОН.

Наличие аморфизированных фаз в ППИ исследуемой пары трения вызвано, вероятнее всего, более жестким режимом энерговыделений в пятнах фактического контакта трущихся поверхностей. Дело в том, что в данном случае пару трения составляют о.ц.к. Fe и г.п.у. Co, твердость которого значительно больше α -Fe. Поэтому трение происходит в более узком поверхностном слое и скорость закалки получаемых сплавов выше, чем наблюдаемая в паре трения Si-сталь. Изменение содержания аморфизированной компоненты связано с изменением режима охлаждения трущихся поверхностей при росте скорости трения.

Итак, в порошках продуктов износа пары Co - сталь обнаружено образование сплавов, содержащих твердые растворы Fe-Co в широком диапазоне концентраций, а также, наряду с ними, окислов и гидроокислов

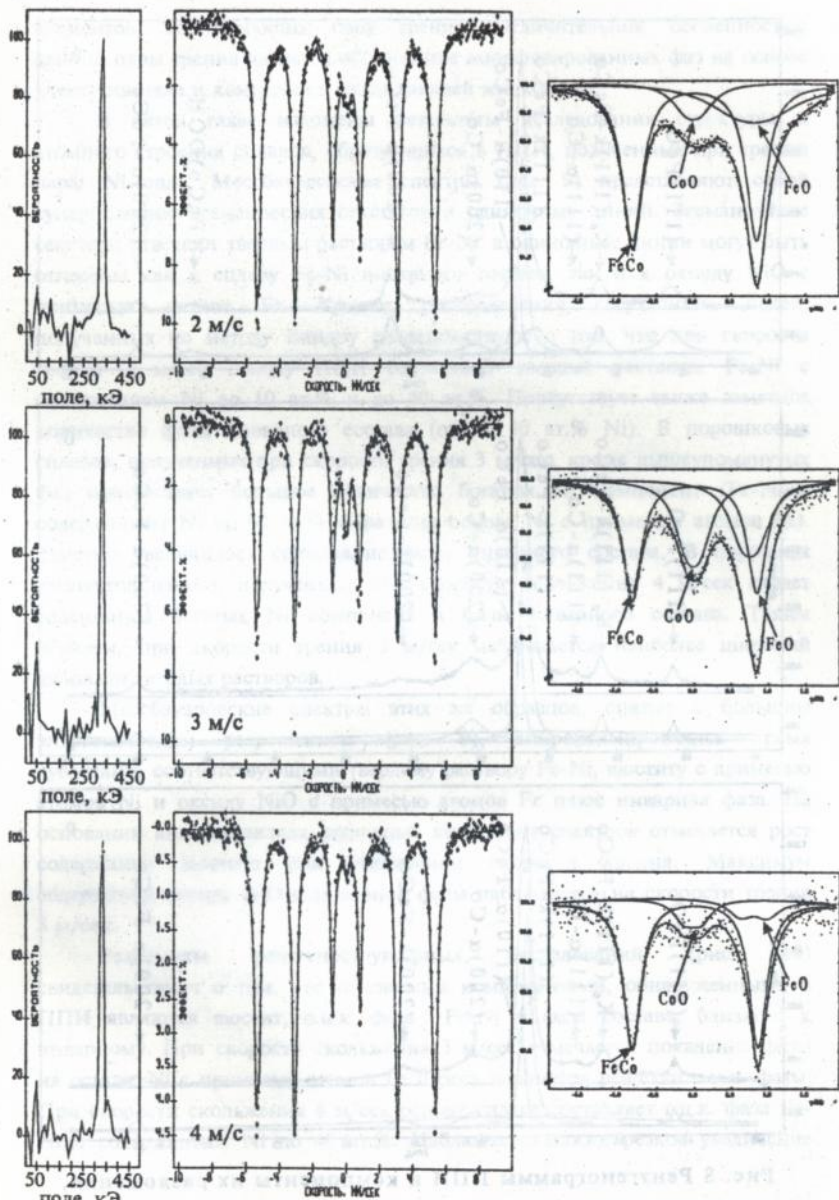


Рис. 7 Мессбауэровские спектры и кривые распределения
сверхтонких полей ППИ пары трения Co-сталь

В. Стефаника
АН України

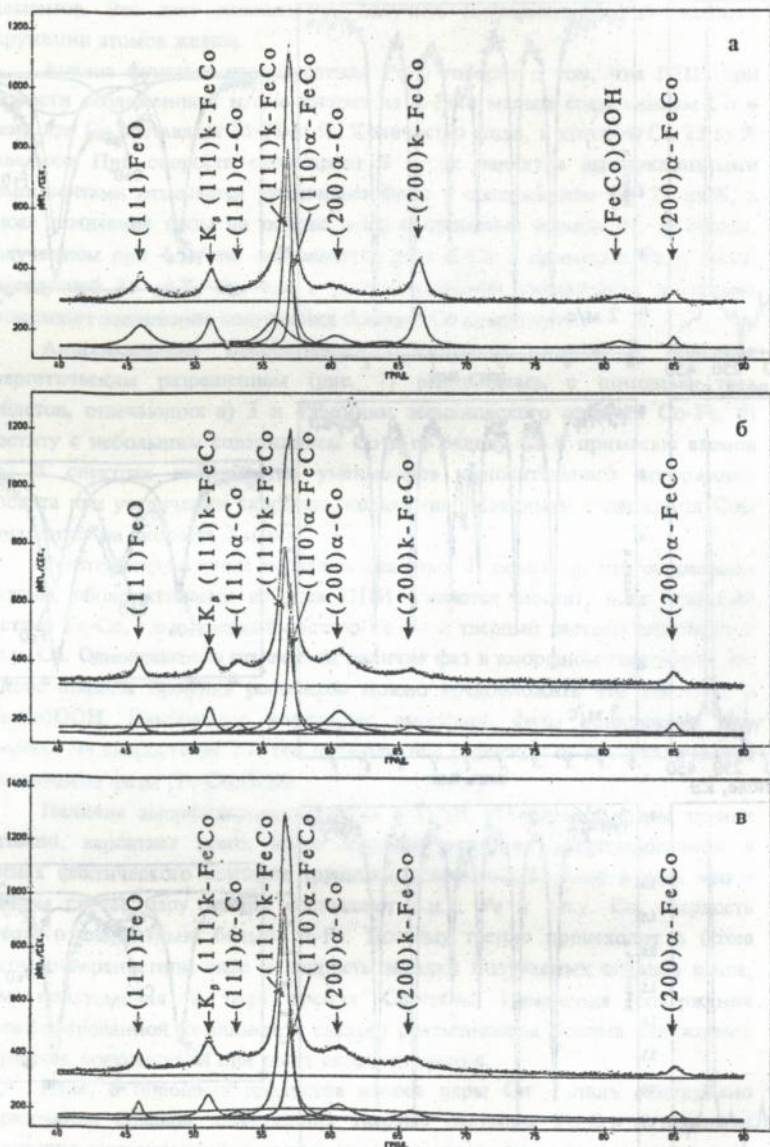


Рис. 8 Рентгенограммы ППИ и компоненты их разложения, отвечающие относительным скоростям скольжения :
 а-2, б-3, в-4 м/с

элементов, составляющих пару трения. Отличительной особенностью данной пары трения является образование аморфизированных фаз на основе элементов тела и контртела и охлаждающей жидкости.

В пятой главе изложены результаты исследования структуры и атомного строения сплавов, образующихся в ППИ, полученных при трении пары Ni-сталь. Мессбауэровские спектры (рис. 9) представляют собой суперпозицию зеемановских секстетов и одиночных линий. Зеемановские секстеты отвечают твердым растворам Fe-Ni, а одиночные линии могут быть отнесены как к сплаву Fe-Ni инварного состава, так и к оксиду NiO с примесью атомов Fe. Кривые распределения сверхтонких полей, полученных по методу Виндоу свидетельствуют о том, что при скорости трения 2 м/сек основу ППИ составляют твердые растворы Fe-Ni с содержанием Ni до 10 ат.% и до 40 ат.%. Присутствует также заметное количество фазы инварного состава (около 30 ат.% Ni). В порошковых сплавах, полученных при скорости трения 3 м/сек, кроме вышеупомянутых фаз присутствует большое количество богатых Ni компонент (Fe-Ni с содержанием Ni до 90 ат.% и фаза на основе Ni с примесью атомов Fe). Заметно увеличилось содержание фазы инварного состава. В порошках продуктов износа, полученных при скорости скольжения 4 м/сек падает содержание богатых Ni компонент и фазы инварного состава. Таким образом, при скорости трения 3 м/сек наблюдается наиболее широкий диапазон твердых растворов.

Мессбауэровские спектры этих же образцов, снятые с большим энергетическим разрешением (рис. 9), аппроксимировались тремя дублетами, соответствующими твердому раствору Fe-Ni, вюститу с примесью атомов Ni и оксиду NiO с примесью атомов Fe плюс инварная фаза. На основании анализа вклада отдельных компонент спектров отмечается рост содержания вюstitа при увеличении скорости трения. Максимум содержания оксида NiO и инварной фазы наблюдается на скорости трения 3 м/сек.

Результаты рентгеноструктурных исследований (рис. 10) свидетельствуют о том, что основными компонентами, обнаруженными в ППИ являются вюстит, о.ц.к. фаза Fe-Ni и фаза состава, близкого к инварному. При скорости скольжения 3 м/сек отмечается появление фазы на основе Ni с примесью атомов Fe и рост параметра решетки о.ц.к. фазы. При скорости скольжения 4 м/сек основу сплава составляет г.ц.к. фаза Fe-Ni с содержанием Ni до 40 ат.%. Наблюдается также резкое увеличение

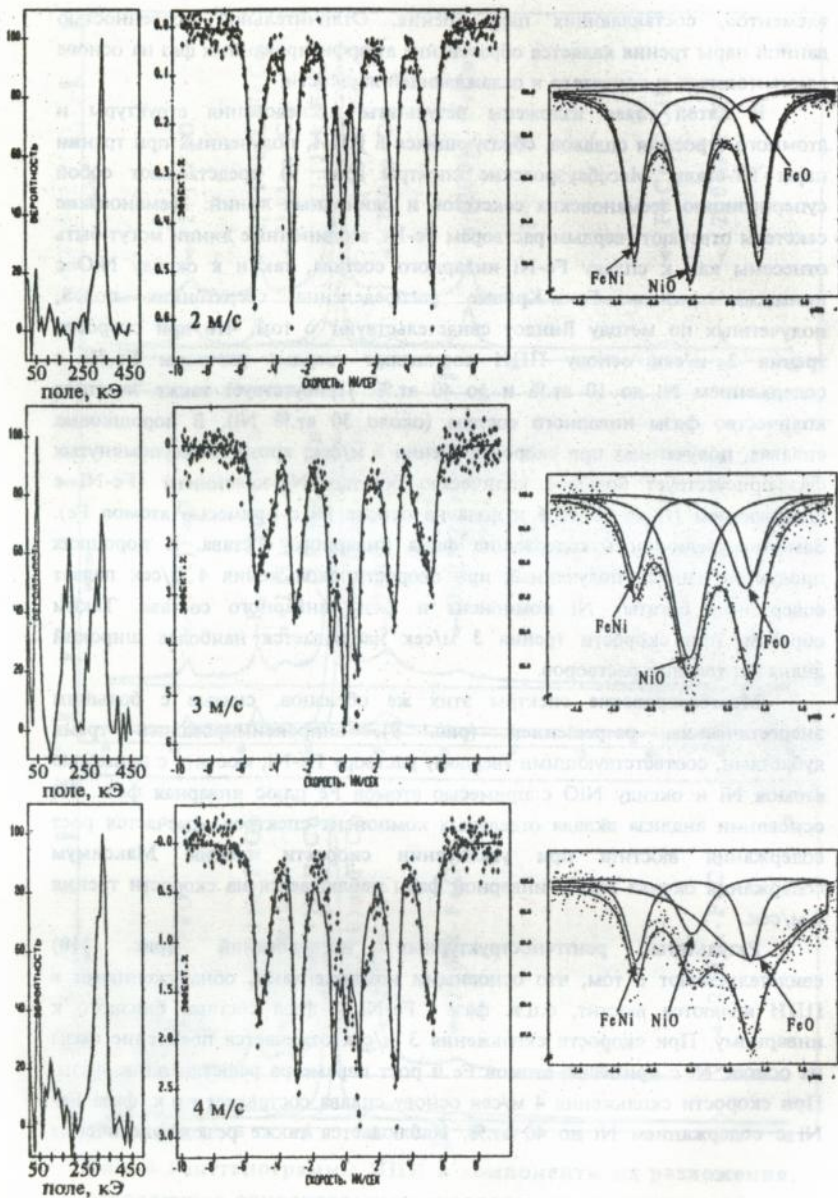


Рис. 9 Мессбауэровские спектры и кривые распределения сверхтонких полей ППИ пары трения Ni-сталь

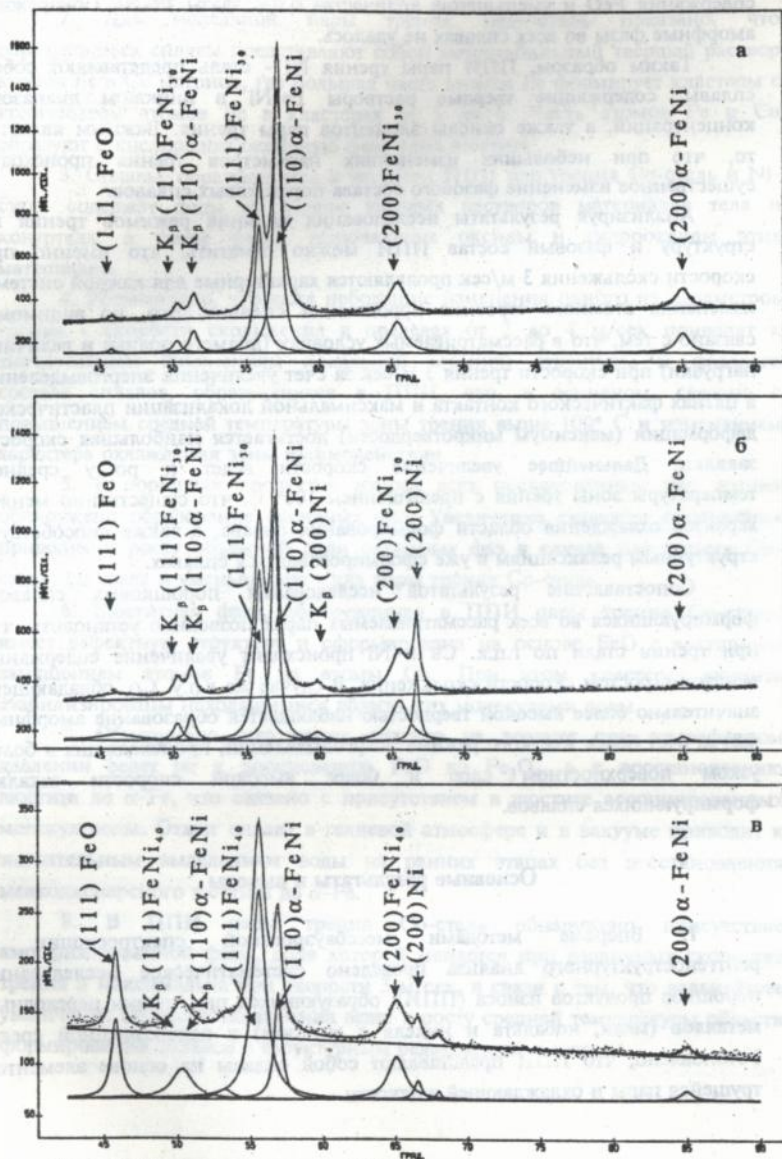


Рис. 10 Рентгенограммы ППИ и компоненты их разложения, отвечающие относительным скоростям скольжения :
 а-2, б-3, в-4 м/с

содержания FeO и уменьшение количества о.д.к. фазы Fe-Ni. Обнаружить аморфные фазы во всех сплавах не удалось.

Таким образом, ППИ пары трения Ni - сталь представляют собой сплавы, содержащие твердые растворы Fe-Ni в широком диапазоне концентраций, а также окислы элементов пары трения. Важным является то, что при небольших изменениях параметров трения происходит существенное изменение фазового состава порошковых сплавов.

Анализируя результаты исследования влияния режимов трения на структуру и фазовый состав ППИ можно отметить, что именно при скорости скольжения 3 м/сек проявляются характерные для каждой системы изменения атомного строения порошковых сплавов. Это, по видимому, связано с тем, что в рассматриваемых условиях (диаметр ролика и величина нагрузки) при скорости трения 3 м/сек за счет увеличения энерговыделений в пятнах фактического контакта и максимальной локализации пластической деформации (максимум микротвердости) достигается наибольшая скорость закалки. Дальнейшее увеличение скорости ведет к росту средней температуры зоны трения с превышением 100° С, что существенно меняет характер охлаждения области формирования сплава, а также способствует структурным релаксациям в уже сформировавшихся сплавах.

Сопоставление результатов исследования порошковых сплавов, формирующихся во всех рассматриваемых парах позволило установить, что при трении стали по г.д.к. Cu и Ni происходит увеличение содержания вюстита с ростом скорости скольжения. В случае же г.п.у. Со, обладающего значительно более высокой твердостью наблюдается образование аморфных фаз за счет более жесткого режима энерговыделений, происходящих в более узком поверхностном слое и более высокой скорости закалки формирующихся сплавов.

Основные результаты и выводы

1. Впервые методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа проведено систематическое исследование порошков продуктов износа (ППИ), образующихся при трении переходных металлов (меди, кобальта и никеля с железом) в водовоздушной среде. Установлено, что ППИ представляют собой сплавы на основе элементов трущейся пары и охлаждающей жидкости.

2. Для модельной пары трения медь-сталь показано, что образующиеся сплавы представляют собой метастабильный твердый раствор атомов Fe в Cu матрице, где большая часть атомов Fe формирует кластеры с количеством атомов Fe в кластерах от 1 до 6. Часть атомов Fe и Cu образуют с кислородом оксидную фазу типа вюститита.

3. Сплавы, образующиеся в частицах ППИ пар трения Co-сталь и Ni-сталь содержат фазы на основе твердых растворов материалов тела и контртела, а также фазы, включающие оксиды и гидроксиды этих материалов.

4. Установлено, что даже небольшие изменения одного из параметров трения - скорости скольжения в пределах от 2 до 4 м/сек приводят к значительным изменениям локальной атомной структуры и фазового состава сплавов, образующихся в ППИ, что, в основном, связано с повышением средней температуры зоны трения выше 100° С и изменением характера охлаждения зоны взаимодействия.

5. В порошках продуктов износа всех исследованных пар трения обнаружено образование оксидных фаз. Увеличение скорости скольжения приводит к росту объемной доли оксидных фаз в случае пар трения Cu-сталь, Ni-сталь и уменьшению - для пары трения Co-сталь.

6. Вюститная фаза, обнаруженная в ППИ пары трения Cu-сталь, имеет дефектную структуру и сформирована на основе FeO с частичным замещением атомов Fe на атомы Cu. При этом кластеры вюститита стабилизированы находящимися вблизи них молекулами воды.

7. Обнаружено, что отжиг сплавов на воздухе при атмосферном давлении ведет не к доокислению FeO до Fe₃O₄, а к восстановлению вюститита до α-Fe, что связано с присутствием в вюститите ассоциированных молекул воды. Отжиг сплава в гелиевой атмосфере и в вакууме приводит к значительным выделениям воды на ранних этапах без восстановления мелкодисперсного вюститита до α-Fe.

8. В ППИ пары трения Co-сталь обнаружено присутствие аморфизированной фазы, доля которой меняется при различных скоростях трения и максимальна при скорости 3 м/сек, в связи с тем, что дальнейшее увеличение скорости скольжения ведет к росту средней температуры области формирования сплавов и структурным релаксациям в них.

Литература

1. Пластическая деформация и массоперенос в поверхностных слоях металлов при трении / В.В. Горский, Е.К. Иванова, А.Н.Чубенко, А.Н. Грипачевский.- М., 1985.- 31с.- Рукопись деп. в ВИНТИ, N 9032-В Деп.
2. В.В.Горский, А.Н.Грипачевский, В.В.Немошкаленко, О.Н.Разумов, А.Н. Тимошевский Атомное и электронное строение быстрозакаленных структур в системе Cu-O-Fe. - *Металлофизика*, 1987, 9, N5, с.73-82.
3. Горский В.В., Чубенко А.Н., Якубцов И.А. О строении легированных кислородом структур в контактной зоне трения никеля.- *Металлофизика*, 1987, 9, N2, с.118-119.
4. Немошкаленко В.В., Горский В.В., Тихонович В.В. Якубцов И.А. Электронно-микроскопические исследования поверхностных слоев трения.- *Металлофизика*, 1984, 6, N6, с.93-95.
5. Panek T.J., Kansy J., The Mossbauer spectrum model of Cu-Fe alloys. - *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1982, 12, 1, p. 269-280.
6. Gries W.H., Sawicka B.D., Sawicki J.A. Investigations of the internal oxidation of an oxygen-bombarded impurity element (Fe) in a crystalline host (Cu) by Mossbauer spectroscopy. - *Nucl. Instr. Meth.*, 1987, B18, 3, p. 291-296.
7. Johnson C.E., Ridout M.S., Cranshaw T.E. The Mossbauer effect in iron alloys. - *Proc. Phys. Soc.*, 1963, 81, p.1079-1090.
8. Window B. Hyperfine field distribution from Mossbauer spectra. - *J.Phys. E: Sci. Instrum.*, 1971, 4,1, p.401-402.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Немошкаленко В.В., Швадский Ю.Ф., Разумов О.Н. Природа порошковых материалов, получаемых при фрикционной обработке в паре медь-сталь. // *Металлофизика*, 1993г., т.15, N 12, с.60-66.
2. Разумов О.Н., Швадский Ю.Ф. Строение поверхностных слоев, образующихся в процессе трения пар никель-сталь, кобальт-сталь при охлаждении водой. // *Металлофизика*, 1992г., т.14, N 1, с.94-103.
3. Горский В.В., Грипачевский А.Н., Разумов О.Н., Швадский Ю.Ф., Формирование аморфнокристаллических сплавов Cu-Fe-O при фрикционном воздействии, "Применение мессбауэровской спектроскопии в материаловедении." Тезисы докладов Уральской научно-технической конференции, 11-13 мая 1989г., с.43
4. Горский В.В., Грипачевский А.Н., Разумов О.Н., Швадский Ю.Ф., Структурные релаксации в аморфном сплаве Cu-Fe-O, "Применение

мессбауэровской спектроскопии в материаловедении." Тезисы докладов Уральской научно-технической конференции, 11-13 мая 1989г., с.44

5. Gorskii W.W., Gripatchewskii A.N., Razumow O.N., Shvadskii Yu.F. Amorphous - crystal Cu-Fe-O alloys formation under friction impact, International Conference on Applications of the Mossbauer Effect (ICAME 89), Abstracts, Budapest, Hungary, 4-8 September 1989, p.45.

6. Gorskii W.W., Gripatchevskii A.N., Razumow O.N., Shvadskii Yu.F. Structural relaxions in amorphous Cu-Fe-O alloys, International Conference on Applications of the Mossbauer Effect (ICAME 89), Abstracts, Budapest, Hungary, 4-8 September 1989, p.46.

7. Разумов О.Н., Швадский Ю.Ф., Структурный и фазовый состав сплавов железо-никель образующихся в зоне трения, Всесоюзная конференция "Прикладная мессбауэровская спектроскопия", 11-15 июня 1990г., Казань, Тезисы докладов, с.70

8. Разумов О.Н., Швадский Ю.Ф., Особенности формирования железо - кобальтовых сплавов при трении пары кобальт-сталь в водовоздушной среде, Всесоюзная конференция "Прикладная мессбауэровская спектроскопия", 11-15 июня 1990г., Казань, Тезисы докладов, с.71

9. Razumow O.N., Shvadskii Yu.F. Complex investigations of products obtained by friction of steel and cobalt, nickel, First European Powder Diffraction Conference (EPDiC 1), Abstracts, Munich, Germany, March 14-16, 1991, p. 43

Подписано в печать 21.02.94г. формат 60x84/16
Бумага писчая . Усл.Печ.л. 1,0. Тираж 120 экз.Заказ № 302

Отпечатано ЦУОП "Плодвинконсерв" г.Киев, Саксаганского , 1.

110311

AB 29.195