

**Похмурський В.І.,
Василів Х.Б.,
Винар В.А.,
Арендар Л.А.**

Фізико-механічний інститут
ім. Г. В. Карпенка НАН України,
м. Львів, Україна

ВПЛИВ ВОДНЮ НА ЗНОШУВАННЯ МІДІ ЗА КІМНАТНИХ І ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР

Мідь широко застосовується як антифрикційний матеріал у складі сплавів та композитних матеріалів. Основна перевага цих матеріалів – низький коефіцієнт тертя, що часто поєднується з високою пластичністю і корозійною тривкістю [1 - 3].

Трибологічна поведінка мідних сплавів суттєво залежить від навколишнього середовища. При терті в окислювальних середовищах вже за помірних навантажень мідь порівняно швидко наклепується, руйнується і заклинює пару тертя [1].

При терті сплавів міді у відновлювальних середовищах може проявлятися ефект беззношуваності. У ділянках контакту внаслідок підвищення температури і тиску, а також деформації поверхневих шарів протікають своєрідні хемосорбційні процеси, що призводять до перерозподілу елементів на поверхні та її збагачення міддю. За цих умов на фрикційній поверхні утворюється новий м'який і тонкий шар міді, який забезпечує мінімальне тертя [2 - 6].

Мідна плівка, утворена на поверхні тертя, створює бар'єр для дифузії елементів з навколишнього середовища вглиб металу, тому вважається ефективним засобом захисту металевих матеріалів від наводнювання при терті. Крім того, відновлювальне водневе середовище запобігає утворенню оксидних плівок на поверхні, які погіршують трибологічні властивості мідних сплавів [3 - 4]. З іншого боку, іони водню, проникаючи всередину міді, можуть реагувати з розчиненими в ній оксидами з утворенням водяної пари, що призводить до виникнення тріщин і пухирів («воднева хвороба міді») і зміни механічних властивостей [7].

За надрівноважних концентрацій іонів водню, що досягаються методом катодної поляризації за довготривалої витримки (48 ... 72 год), спостерігається тріщиноутворення у поверхневих шарах міді та її сплавів, що призводить до їх крихкого руйнування під час тертя [8 - 10].

Оскільки проблеми водневого матеріалознавства і водневого зношування на даний час особливо актуальні, у даній роботі досліджували трибологічну поведінку чистої міді за водневого впливу. З цією метою вивчали характеристики зношування, мікроструктуру та властивості її поверхні після тертя за кімнатних та підвищених температур за різних умов наводнювання.

Методика експерименту

Випробування матеріалів тертям здійснювали на установці, створеній на базі серійної машини ИМАШ-20-75 (АЛА-ТОО), за таких умов: пара тертя мідь (пластина розміром $12 \times 50 \times 3$ мм) – кулька зі сталі ШХ15 чи з Al_2O_3 діаметром 8 мм, навантаження 2 Н, середня швидкість переміщення 1,6 мм/с, температура 20, 50 і 100 °С, тривалість експерименту 2000 сек. Випробування проводили на повітрі, в атмосфері водню (тиск 10^5 Па) та у вакуумі (10^{-1} Па).

Крім того, досліджувані зразки наводнювали електролітично в 1-н розчині H_2SO_4 за густини струму 1,0 ... 2,0 А/дм² протягом 1 ... 2 год.

Мікроструктуру поверхонь оцінювали металографічним методом на оптичному мікроскопі “Neophot-2”, сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP з системою мікрорентгеноспектрального аналізу на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA ENERGY 350.

Рентгенофазовий аналіз проводили за масивами рентгенівських дифракційних даних, отриманих на рентгенівському дифрактометри-дифрактографі ДРОН-2.0М (Fe K_{α} -промені). Ідентифікацію фаз проводили за допомогою програм WinXrow [7], на основі порівняння експериментальних дифрактограм з теоретичними. Для масивів рентгенівських дифракційних даних уточнення профільних та структурних параметрів фаз виконувалось за допомогою методу Рітвельда [8] з використанням програм WinCSD [9]. Розрахунок відносного внутрішнього напруження зразків за різних умов наводнювання виконувався за рівнянням:

$$\Delta B(2\theta) = 4\epsilon t \operatorname{tg} \theta,$$

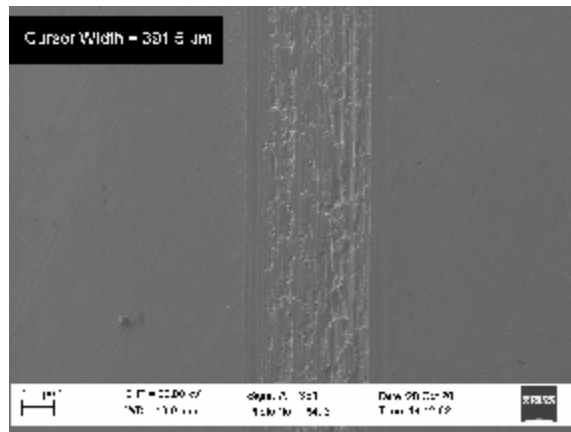
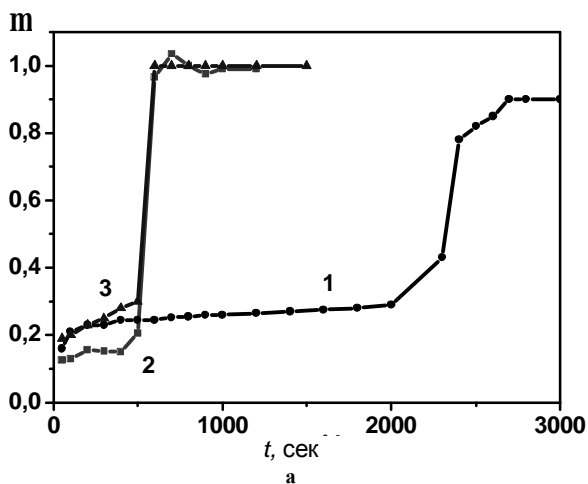
де ϵ – зважене середнє значення напруженості; Δ

B – зміна ширини піка на 1/2 висоти (FWHM);

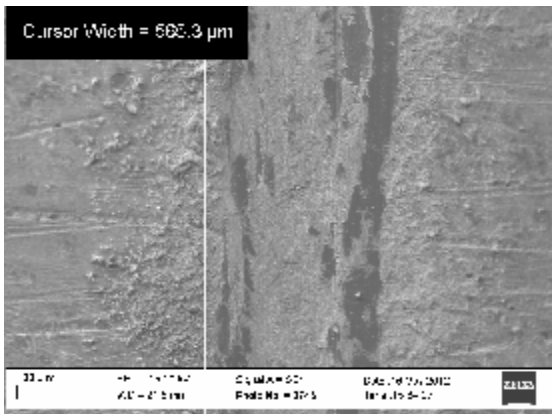
θ – позиція піка (в градусах).

Результати експерименту та їх обговорення

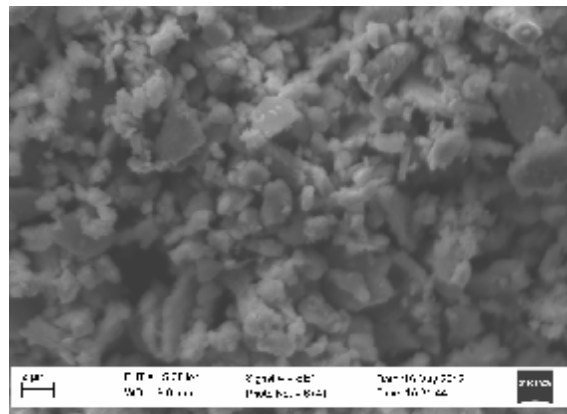
Характер зміни коефіцієнта тертя пари мідь-ШХ15 на повітрі залежить від температури (рис. 1, а). Так, за кімнатної температури на початковому етапі тертя він близький до 0,2. Через 2000 сек спостерігається зміна характеру фрикційної взаємодії, що супроводжується різким підвищенням коефіцієнта тертя до 0,9 ... 1,0. За підвищених температур стрибок коефіцієнта тертя спостерігається значно швидше: після 500 сек після початку тертя, як за 50 °С, так і за 100 °С. З ростом температури ширина доріжки тертя зростає (рис. 1, б, в). Стрибокподібна зміна коефіцієнта тертя зумовлена руйнуванням твердої оксидної плівки на поверхні тертя. На початку тертя до пошкодження оксидної плівки коефіцієнт тертя низький. Оксиди крихкі і швидко руйнуються, а їх уламки, потрапляючи в зону тертя, відіграють роль абразиву, пришвидшуючи руйнування. Крім того, виявлено перенесення оксидів міді на поверхню контртіла (рис. 1, б). З підвищенням температури дефектність поверхонь тертя підвищується (рис. 1, в). Це пов'язано з більш активним утворенням оксидних плівок (рис. 1, г) та їх руйнуванням, що інтенсифікує зношування матеріалу.



б



в



г

Рис. 1 – Характер зміни коефіцієнта тертя пари мідь-ШХ15 на повітрі за температури: 1 – 20 °С; 2 – 50 °С; 3 – 100 °С (а); поверхня міді після тертя за температури: 20 °С (б); 100 °С (в), 250; мікроструктура оксиду міді, перенесеного на поверхню контртіла, 3250

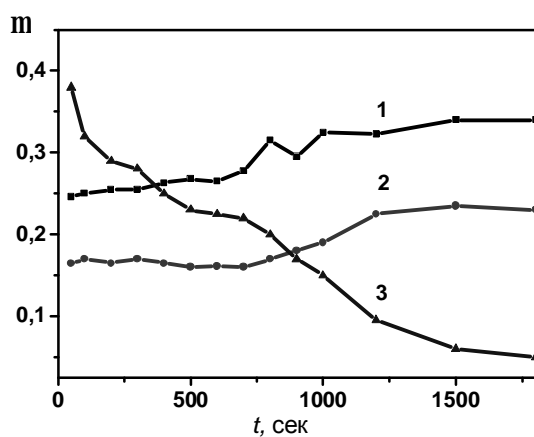
При терті у вакуумі 10^{-1} Па за кімнатної температури середні значення коефіцієнтів тертя змінюються в межах 0,25 ... 0,35 (рис. 2, а). За температури 50 °С характер зміни коефіцієнта тертя такий же, як на повітрі, проте його абсолютні значення дещо нижчі. Поверхня доріжки тертя свідчить про пластичну деформацію мікрорівнів (рис. 2, б). За температури 100 °С після нетривалого процесу притирання коефіцієнт тертя знижується до 0,05. Поверхня тертя гладка, блискуча, без пошкоджень і продуктів зношування (рис. 2, в). Ширина доріжки тертя за температури 100 °С удвічі менша, ніж за нижчих температур.

У вакуумі зносотривкість міді вища, ніж на повітрі внаслідок відсутності абразивного впливу уламків оксидних плівок на поверхні тертя та пластичної деформації мікрорівнів, яка збільшується з

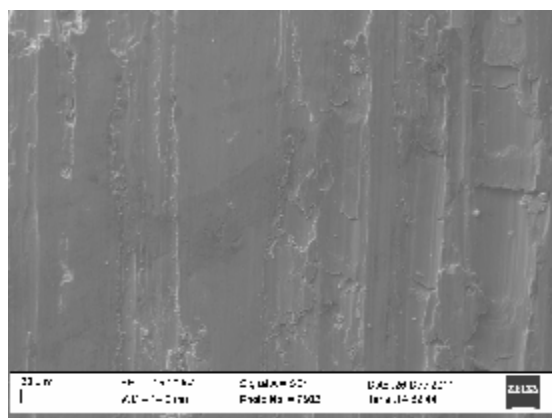
підвищенням температури. Крім того, внаслідок перенесення міді на поверхню сталевого контртіла за температури 100 °С спостерігається зниження коефіцієнта тертя до 0,05.

При терті пари мідь-ШХ15 у водні після нетривалого процесу притирання коефіцієнт тертя стабілізується на величині 0,32 за кімнатної температури і 0,24 – за 100 °С (рис. 3). Мікроструктура поверхні тертя гладка, блискуча, без пошкоджень і продуктів зношування, що свідчить про пластичну деформацію мікроставів і вигладжування поверхні тертя.

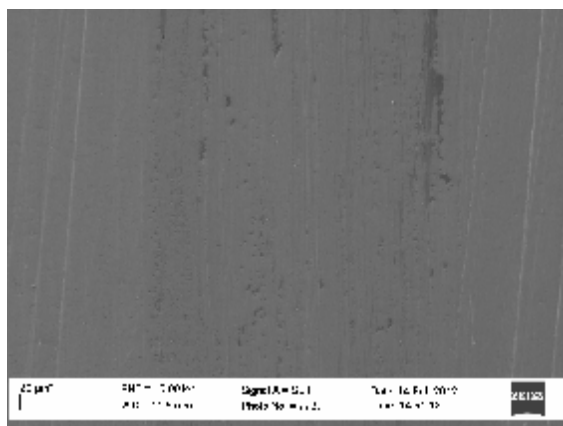
В атмосфері водню можливе відновлення міді з її оксидів, оскільки в електрохімічному ряді напруг вона розташована справа від водню. Потенціал Гіббса реакції відновлення міді від'ємний (- 91,29 кДж/моль), отже термодинамічно вона дозволена, особливо за підвищених температур, які виникають у зоні фрикційного контакту за тертя без змащування.



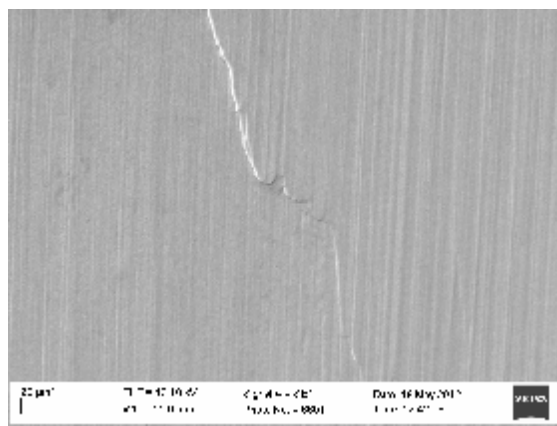
а



б



в



г

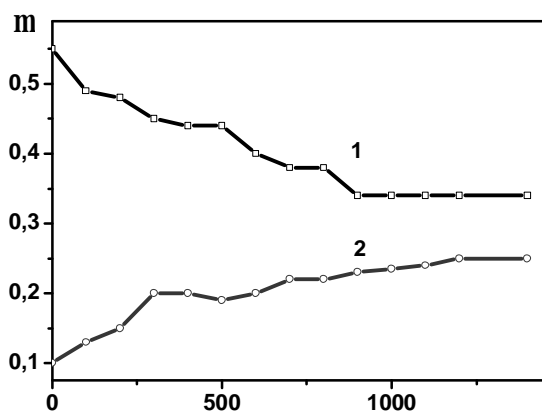
Рис. 2 – Характер зміни коефіцієнта тертя пари мідь-ШХ15 у вакуумі за температури: 1 – 20°C; 2 – 50 °С; 3 – 100 °С (а); поверхня міді після тертя за температури: 20 °С (б); 50 °С (в); 100 °С (г), $\times 250$

Експериментально підтверджено відновлення міді з її оксидів у водневому середовищі. Для цього зразки міді попередньо відпалювали 0,5 год на повітрі за температури 300 °С. Після відпалу на поверхні утворилася суцільна плівка оксидів, а мікротвердість збільшилася до 781 МПа. Під час витримки у водні оксидний шар на поверхні поступово зникає, а мікротвердість знижується.

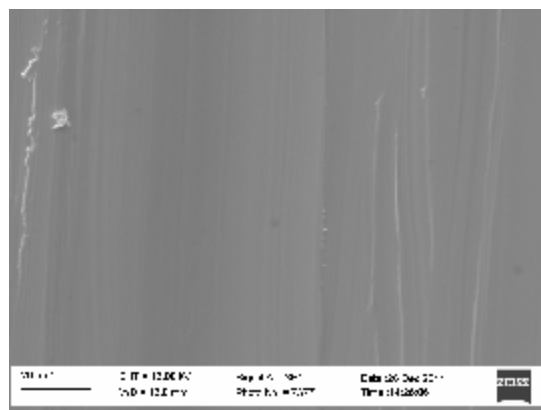
Тому підвищення зносотривкості міді в атмосфері водню можна пояснити відсутністю оксидних плівок, які відновлюються воднем. Очевидно, це відбувається на початковому етапі тертя та супроводжується зміною коефіцієнта тертя (рис. 3). З підвищенням температури хімічні процеси інтенсифікуються, а також збільшується пластичність міді, що призводить до вигладжування поверхні та стабілізації коефіцієнта тертя.

Таким чином, характер зношування міді у першу чергу визначається наявністю чи відсутністю оксидних плівок на поверхні тертя та пластичною деформацією мікроставів. Дифузія водню в метал, імовірно, не відіграє важливої ролі, оскільки за тиску 0,1 МПа розчинність водню у міді за температури до 100 °С не перевищує 10^{-5} ат % [11]. Активація поверхонь при терті внаслідок зміни фізико-механічного та хімічного стану сприяє підвищенню їх абсорбційної здатності. Проте, враховуючи, що

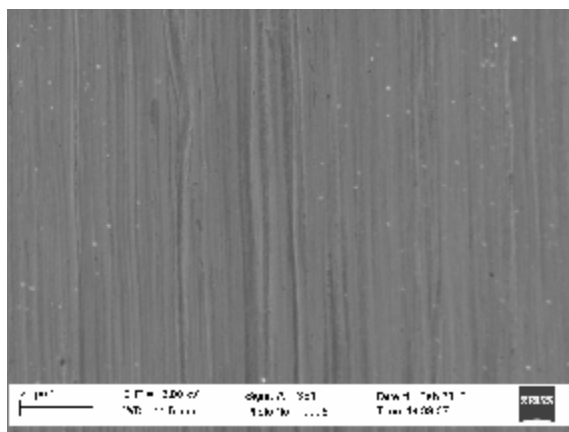
площа фрикційної зони не перевищує 2,3 % від загальної площі зразка, суттєвої зміни концентрації водню у зразку порівняно з рівноважною не очікується.



а



б



в

Рис. 3 – Характер зміни коефіцієнта тертя пари мідь-ШХ15 у водні за температури: 1 – 20 °C; 2 – 100 °C (а); поверхня міді після тертя за температури: 20 °C (б); 100 °C (в); 250

При насиченні металів воднем у процесі катодної поляризації водень потрапляє на поверхню металу в іонізованому стані, при цьому протікає реакція: $H^+ + e^- \rightarrow H^0$. Утворений атомарний водень частково адсорбується поверхнею і проникає всередину металу, розчиняючись у ньому. Електролітичним методом за низьких температур можна досягнути значного насичення воднем поверхневих шарів металу. Це відбувається тому, що при катодному виділенні водню біля поверхні металу створюється така концентрація іонів атомарного водню, яка за результатами еквівалентна тисячам атмосфер тиску газоподібного водню за підвищених температур [12].

Для моделювання описаної ситуації зразки наводнювали електролітично за густини струму 1,0...2,0 А/дм² протягом 1 ... 2 год. Випробування тертям попередньо наводнених зразків проводили на повітрі, з одночасним наводнюванням – у відповідному розчині. Щоб уникнути впливу наводнювання на матеріал контртіла, у парі тертя використовували кульку з Al₂O₃.

Після електролітичного наводнювання міді за густини струму 1 ... 2 А/дм² протягом 1 ... 3 год мікротвердість її поверхні знижується на 10 - 12 % (рис. 4, а) внаслідок відновлення оксидних плівок іонами водню. Явище підтверджено експериментально: після катодної поляризації за даних умов виявлено відновлення міді з оксидного шару, утвореного після відпалу на повітрі за температури 300 °C протягом 0,5 год.

На основі рентгенофазового аналізу зразків виявлено, що за даних режимів катодної поляризації параметри кристалічної ґратки міді не змінюються, оскільки півширини рефлексів дифракційних спектрів наводненої і ненаводненої міді співпадають.

За відсутності оксидних фаз на поверхні ненаводненого металу його трибологічна поведінка практично не відрізняється від наводненого. Коефіцієнти тертя змінюються в діапазоні 0,2 ... 0,3, мікроструктура доріжки тертя свідчить про пластичну деформацію і подекуди адгезійну взаємодію мік-

ровиступів поверхні (рис. 4 в, г). Якщо у зону тертя потрапляють оксиди міді, характер зношування змінюється: підвищується коефіцієнт тертя, особливо на початкових стадіях; збільшується ширина доріжки тертя, на її поверхні утворюються дрібнодисперсні продукти зношування (рис. 4, б, крива 1').

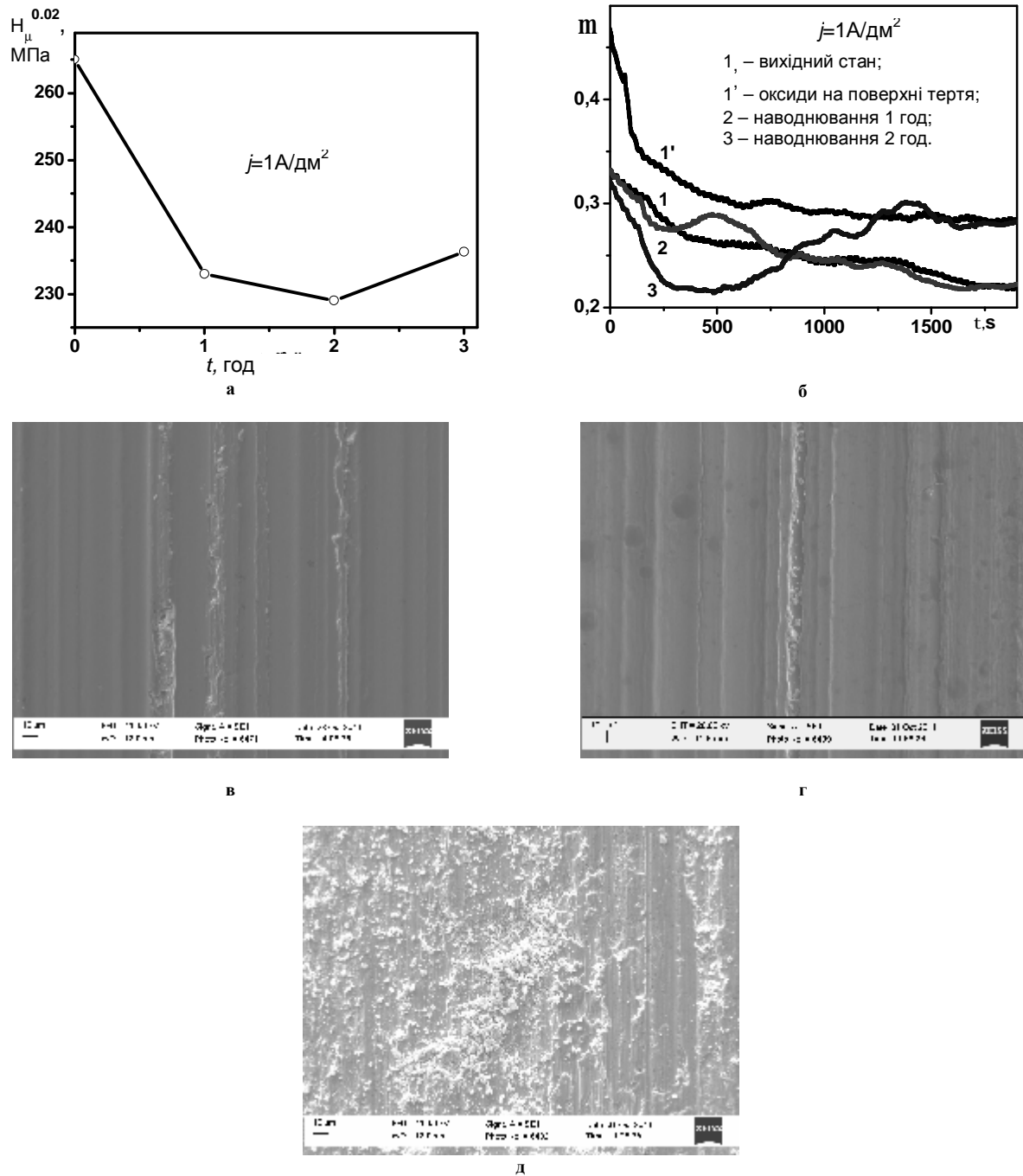


Рис. 4 – Вплив густини струму електролітичного наводнювання на мікротвердість (а) та коефіцієнт тертя міді (б). Поверхня тертя міді у вихідному стані (в); наводненої за густини струму 1 А/дм² (г); руйнування оксидів на поверхні тертя (д)

Висновки

Трибологічна поведінка міді у газових середовищах визначається хімічним складом поверхні тертя, зокрема, наявністю чи відсутністю оксидних фаз та пластичною деформацією мікровиступів поверхні тертя.

На повітрі крихкі оксиди, потрапляючи в зону тертя, руйнуються, а їх тверді уламки відіграють роль абразиву, пришвидшуючи зношування металу. З підвищенням температури зносотривкість міді

знижується, що пов'язано з більш активним утворенням оксидних плівок та їх стиранням, що інтенсифікує зношування матеріалу.

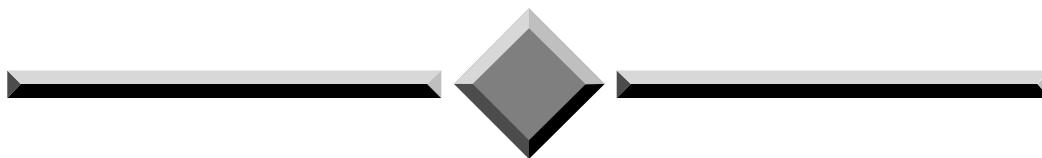
У вакуумі 10^{-1} Па зносотривкість міді вища, ніж на повітрі внаслідок відсутності абразивного впливу оксидів та пластичної деформації мікровиступів, яка збільшується з підвищенням температури. Крім того, за температури $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається зниження коефіцієнта тертя до 0,05 внаслідок перенесення міді на поверхню сталевого контртіла.

У відновлювальній атмосфері водню чи під час електролітичного наводнювання протікає реакція відновлення міді з її оксидів, яка інтенсифікується з підвищенням температури. При терті відбувається пластична деформація мікровиступів і вигладжування поверхні тертя, що призводить до зниження і стабілізації коефіцієнта тертя. За тиску газоподібного водню 0,1 МПа і катодної поляризації за густини струму $1...2\text{ А/дм}^2$ зміни параметрів кристалічної ґратки міді внаслідок абсорбції водню не виявлено.

Література

1. Беркович И.И., Громаковский Д.Г. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения, Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2000. – 268 с.
2. Справочник по триботехнике. Теоретические основы. / Под ред. М.Хебды, А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение. – Т.1, 1989. – 400 с.
3. Гаркунов Д.Н. Триботехника (износ и безизносность). – М.:МСХА, 2001. – 616 с.
4. Защита от водородного износа в узлах трения / Под ред. А.А.Полякова. – М.: Машиностроение, 1980. – 135 с.
5. Поляков А.А., Гаркунов Д.Н. Водородный износ в узлах трения. – М.: Наука, 1977. – 85 с.
6. Шпеньков Г.П.Физикохимия трения // Применительно к избирательному переносу и водородному износу. Минск: Изд-во БГУ, 1978. – 204 с.
7. www.cniga.com.ua/index.files/cuprum.htm.
8. Duheisat, S.; Al-Rawashdeh, S.; El-Amoush, A. S. Sliding friction wear of hydrogenated pure copper // *Surface Engineering*, Volume 23, Number 6, November 2007, pp. 464-469(6).
9. Sawae, Y., Sugimura, J. Tribology in gaseous hydrogen// *Journal of the Vacuum Society of Japan*.- 2010.- 53 (4).- P. 280-287.
10. Amjad Saleh El-Amoush Investigation of wear properties of hydrogenated tin brass heat exchanger.-*Journal of Alloys and Compounds*.- Vol. 448- 2008.- P. 257–262.
11. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт; Перевод с нем. В. Т. Бурцева, М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
12. Пасечник А.А. Основы трибологии резания конструкционных материалов в условиях наводороживания.-Хмельницький, 2009. – 293 с.

Надійшла 26.06.2012



ЧИТАЙТЕ

журнал

“**Problems of Tribology**”

во всемирной сети

INTERNET !

<http://www.tup.km.ua/science/journals/tribology/>