Шевеля В.В.,*·***
Олександренко В.П.**
*Жешувський технічний університет,
м. Жешув, Польща
**Хмельницький національний університет,
м. Хмельницький, Україна

ВПЛИВ ДИСИПАТИВНИХ ЯВИЩ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ НА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ СПРЯЖЕНИХ ПОВЕРХОНЬ В УМОВАХ ТЕРТЯ БЕЗ МАЩЕННЯ

Вступ

В основі природи зовнішнього тертя лежить дисипативний процес [1]. Динамічне контактування твердих тіл супроводжується безперервним підводом до трибосистеми механічної енергії, її розсіюванням і поглинанням. Трансформація механічної енергії відбувається завдяки реалізації в зоні динамічного контактування спряжених поверхонь різноманітних механо-фізико-хімічних явищ [2, 3]. На зношування ж витрачається порівняно досить мала пружна енергія, що накопичується матеріалом. І чим менше буде рівень накопиченої енергії, що іде на руйнування і більше величина розсіяної енергії, тим вищою повинна бути роботоздатність і зносостійкість пари тертя.

Більшість вузлів тертя працюють в хімічно активних середовищах і виготовляються з металів або їх сплавів, які є термодинамічно нестійкими. Це обумовлює протікання між ними трибохімічних реакцій, які впливають на формування фрикційних властивостей спряжених поверхонь.

З одного боку трибохімічні реакції відносяться до потужних релаксаційних процесів, що сприяють дисипації підведеної до твердого тіла механічної енергії. В роботі [4] за допомогою S-теореми Климонтовича показано, що виникнення на поверхні тертя продуктів трибохімічної взаємодії відповідає процесу утворення дисипативних структур. Різновидом хімічних процесів, що відбуваються в ході фрикційної взаємодії твердих тіл є реакції в твердих фазах – схоплення, які в основі прояву також мають дисипативний характер [5].

З іншого боку вплив трибохімічних явищ на процеси тертя та зношування металів пов'язаний із властивостями, складом, кількістю продуктів гетерогенної взаємодії [2, 6], що залежать для певного трибоспряження і умов його навантаження від хімічної активності оточуючого середовища. І в значній мірі, в тому числі і для рідин [7, 8], це обумовлено його газовмістом [9].

Аналіз раніше проведених досліджень підтвердив значний вплив навколишнього середовища на процеси зношування, однак, при цьому врахування діючих факторів було переважно відокремленим.

Особливості хімічної взаємодії металів із газами достатньо досліджені в стаціонарних умовах в залежності від температури середовища [10, 11]. Але у відповідності із наявними даними [12] властивості і склад твердих продуктів гетерогенної взаємодії компонентів оточуючого середовища і поверхні металу при стаціонарних і динамічних умовах взаємодії можуть бути різними.

Таким чином, не дивлячись на очевидну значимість проблеми, дослідженню трибохімічних явищ приділяється достатньо мало уваги. У зв’язку із чим виявлення загальних закономірностей взаємодії газів з поверхнею твердих тіл під час фрикційного контактування становить значний інтерес з точки зору підвищення контактної міцності вузлів тертя.

Методика досліджень

Триботехнічні дослідження проводились на установці КИИГА-2 [13] на парі тертя три кульки-площина, виконаної із сталі ШХ15. Умови випробувань: швидкість ковзання – 1,18 м/с; осьове навантаження – 50 Н; час – 30 хв.

В якості робочих були вибрані газові середовища із різною хімічною здатністю і активністю: водень – відновлююче; азот – нейтральне; повітря – окиснююче; хлор – високоокиснююче.

Топографію поверхні тертя вивчали на растровому електронному мікроскопі “KamScan-4VD” з мікрорентгеноспектральною приставкою, що дозволяє проводити поелементний хімічний аналіз з локальністю 5 мкм.

Властивості фрикційного контакту визначаються процесами, що відбуваються в тонких приповерхневих шарах спряжених деталей. Для встановлення хімічного складу поверхонь елементів пари тертя використовували високолокальний метод електронної Оже-спектроскопії, який дозволяє аналізувати шари товщиною до 2 - 3 моноатомів. Зразки вивчали на спектрометрі “Escalab-5” з пушкою LEG-100 і додатковою іонною пушкою А6-2 у вакуумі 10^{-7} Па. Дослідження проводились в режимі зняття Оже-спектрів. Діаметр електронного збуджуючого пучка на поверхні зразка складав 1 - 2 мкм. Спектри знімалися як з вихідних поверхонь зразків, так і після пошарового травлення іонним пучком. Використання іонного розпилення поверхні об’єкта і можливість завдяки цьому пошарового аналізу

значно розширює інформативність Оже-спектроскопії. Послідовне видалення шарів здійснювалось за допомогою іонної гармати, в якості робочого газу використовувався аргон. Енергія іонного пучка складала E_{Ar} = 5 кеВ, іонний струм ~ 50 мкА, зфокусований так, що щільність іонного струму на поверхні зразка при травленні була 40 мкА/см^2. При таких умовах іонного бомбардування швидкість травлення сталі можливо оцінити в 90 $\overset{0}{A}$/хв.

Умови зйомки спектрів були наступними: струм крізь зразок I_p ~ 2,8мкА, модуляція синхронного детектора (1…10)В, напруження на канальному множнику 2,8кВ. Режим роботи аналізатора CRR=4. Чутливість синхронного детектора 100мВ. Постійна часу τ =100мсек, час запису спектру 5 хв.

Оже-спектри записувались в диференціальному вигляді. По осі абсцис відкладалась кінетична енергія імітованих електронів: $E_{\hat{e}^3\acute{i}}$ = KE, еВ. По осі ординат, $\frac{dN(E_{\hat{e}^3\acute{i}})}{dE_{\hat{e}^3\acute{i}}}$, де − величина, що пропорційна кількості електронів при певній кінетичній енергії. Реально по осі ординат відкладена похідна швидкості рахунку кінетичної енергії в довільних одиницях.

Кількісна оцінка результатів досліджень може проводитися за амплітудою піків з врахуванням відносних факторів чутливості для даного піку. В представленій роботі можливо говорити про якісну зміну вмісту окремих елементів на поверхні зразка за відношенням амплітуд піків, оскільки відношення числа атомів на поверхні не дорівнює відношенню амплітуд піків, а фактори чутливості не враховані.

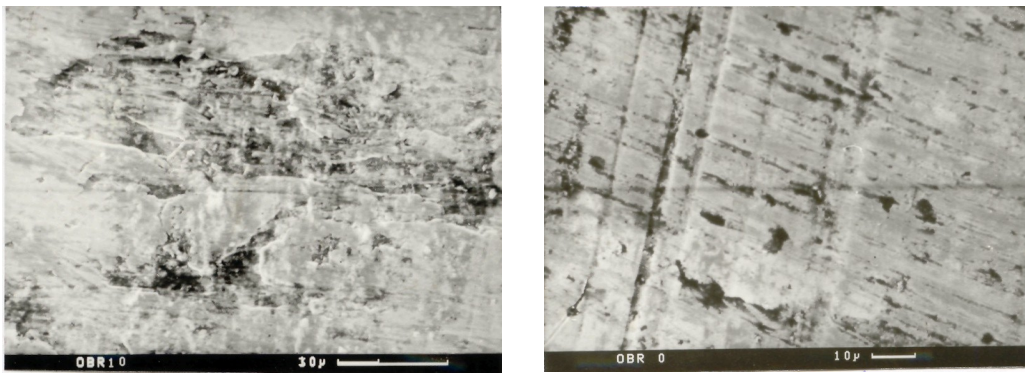
Результати досліджень та їх обговорення

З отриманих результатів досліджень (табл. 1) видно суттєвий вплив складу газового середовища на фрикційно-зносні характеристики трибоспряження. При терті в середовищі азоту і водню знос і момент тертя максимальні. Покращення вказаних характеристик відбувається при переході до повітря, а в хлорі вони мають мінімальні значення. Знос знижується, відповідно, в 1,6 і 10 разів, а момент тертя в 1,7 і 3,8 рази. Це обумовлено зміною характеру тертя (рис. 1). В нейтральному середовищі – азоті (рис. 1, а) спостерігається схоплення спряжених поверхонь. Аналогічний результат було отримано і в середовищі водню. В атмосфері повітря (рис. 1, б), як і в хлорі, розвивається усталений режим тертя без виривів і задирів.

Таблиця 1

Триботехнічні характеристики спряження

Середовище	Знос, г	Момент тертя, Н·м
Азот	0,0321	6,51
Водень	0,0351	6,73
Повітря	0,0193	3,82
Хлор	0,0033	1,80



а **б**

Рис. 1 – Топографія поверхонь і розподіл кисню по площині після тертя в середовищі азоту (а) і повітря (б)

Зміни розмірів і форми твердих тіл в ході фрикційної взаємодії відбивають лише зовнішній бік процесів їх деформування і руйнування. Механічне навантаження металу під час тертя, спричиняючи

його пружньо-пластичну деформацію, еквівалентно введенню в метал додаткової енергії Гіббса ΔG. Зовнішнє навантаження, як виходить з термодинамічних співвідношень: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, призводить до зменшення ентропії S і зростання внутрішньої енергії (ентальпії Н) металу, обумовленої виникненням внутрішніх напружень, носіями яких є деформовані міжатомні зв'язки. Це ініціює ланцюг релаксаційних процесів, громіздка ієрархія яких починається із збудження і розпорядкування атомної структури [14]. З розупорядкуванням структури – зародженням і розмноженням дефектів – пов'язане зростання реакційної здатності матеріалу. Хімічний потенціал дислокацій μ_d [15] становить:

$$\mu_d = \frac{\tau}{\bar{a}^{\frac{1}{m}}}, \qquad (1)$$

де τ – механічне навантаження;
$\bar{a}$ – концентрація дислокацій;
m – коефіцієнт.

До наступної ступені ієрархії можна віднести міграцію дефектів, що супроводжується процесами масопереносу, інтенсифікації дифузійно-контрольованих перетворень і анігіляцією дефектів. При міграції і гибелі дефектів звільняється накопичена в них енергія. Міграція дефектів в об'ємі кристалів, тобто переміщення вакансій по вузлам гратки, атомів по міжвузліям, ковзання дислокацій і таке інше, відноситься до порівняно легких процесів [14]. Енергія активації стрибка вакансії в сусідній вузол гратки або переміщення дислокацій в площині ковзання, як правило, мала, і вже при порівняно низькій температурі зсувні напруження суттєво прискорюють процеси масопереносу, в тому числі дифузійно-контрольовані хімічні реакції.

При терті тверде тіло відкрите з поверхні і геометричні обмеження для перебудови атомної структури мінімальні; з іншого боку, ці умови найбільш сприятливі для прояву високої реакційної здатності дефектів, що утворюються. Загальне прагнення трибосистеми до зменшення накопиченої надлишкової енергії з метою відновлення рівноважного стану є рушійною силою протікання трибохімічних реакцій. Основними каналами хімічної релаксації механічно активованого під час тертя твердого тіла є його взаємодія з молекулами оточуючого середовища або з атомами поверхні контртіла.

При роботі трибоспряження в нейтральному газі азоті передумови реалізації хімічної взаємодії металу поверхонь тертя з молекулами оточуючого середовища відсутні. Оскільки слідів кисню недостатньо для ефективної дисипації підведеної механічної енергії через трибоокиснювальні процеси із утворенням на ювенільній поверхні захисних плівок твердих продуктів хімічної взаємодії. На це вказують результати (табл. 2) мікрохімічного аналізу поверхні сталі – вміст кисню в матриці мінімальний при терті в середовищі азоту. А енергія активації реакцій утворення нітридів заліза є вищою, ніж реакцій між атомами спряжених металевих поверхонь, що обумовлює розвиток процесу схоплення.

Таблиця 2

Результати мікрохімічного аналізу поверхні після тертя в газових середовищах

Середовище	O	S	Si	Cl	Mn	Cr	Fe	Al	Ni	Mo
Азот	0,504	0,000	1,641	0,000	0,430	3,410	91,023	0,316	1,304	1,372
Повітря	1,106	0,000	1,947	0,000	0,450	3,835	88,956	0,318	1,798	1,590
Хлор	0,606	0,000	1,993	0,237	0,436	3,689	89,612	0,310	1,440	1,677

Процес схоплення металів можна розглядати як трибохімічну реакцію в твердій фазі, в результаті якої між атомами спряжених поверхонь утворюються енергетично стійкі конфігурації електронів [16]. В зонах активних центрів відбувається дифузія між контактуючими металами з утворенням металевих зв'язків. Природнім при цьому є добудова електронних рівней атомів металів, що об'єднуються, в енергетично вигідних співвідношеннях [17]. Для протікання такої реакції необхідно приведення атомів спряжених поверхонь в нерівноважний активований стан. Отже, нерівноважний динамічний стан поверхонь – це перехідний етап, а схоплення – це відновлення рівноважного стану. Результатом розвитку процесу схоплення є зниження фрикційно-зносних характеристик пари тертя.

При переході до повітря на динамічно контактуючих поверхнях з'являється значна кількість кисню. Про це свідчить зростання, порівно із середовищем азоту, числа темних ділянок на мікрофотографіях (рис. 1), що одержані у вторинних електронах та мікрохімічний аналіз зразків (табл. 2). Інтенсифікація трибоокиснювальних дисипативних процесів, що мають екзотермічний характер, обумовлює прискорене розсіювання підведеної під час тертя механічної енергії із утворенням на

поверхні продуктів хімічної взаємодії, запобігаючи розвитку реакцій у твердій фазі – схоплюванню. Це сприяє підвищенню трибологічних характеристик спряженої пари (табл. 1).

Ще більш енергійним окиснювачем у порівнянні із киснем є галоген – хлор [18], що пов'язано з особливостями його структури зовнішньої електронної оболонки, яка має сім електронів $(s^2 p^5)$. Тому він виявляє значну спорідненість до електрону – атом хлору легко приєднує електрон, утворюючи стійку благородногазову електронну оболонку $(s^2 p^6)$. Мікрохімічний аналіз пари тертя після випробувань у середовищі хлору виявив його присутність на контактуючих поверхнях (табл. 2).

Галогени легко реагують з металами, утворюючи солі. У відсутності води хлор достатньо інертний [18], але при наявності навіть слідів вологи активність його різко зростає. Він інтенсивно взаємодіє із залізом:

$$2Fe + 3Cl = 2FeCl_3 \qquad (2)$$

із виділенням великої кількості теплоти [18], що сприяє розсіюванню енергії в трибосистемі через захисні процеси. В той же час хлор в безпосередню реакцію із вуглецем не вступає. Це запобігає зневуглецьовуванню сталі і втраті нею механічних властивостей.

Надзвичайно висока хімічна активність хлору обумовлює ефективну нейтралізацію активних центрів, що з'являються на поверхнях під час динамічного контактування внаслідок зміни субструктури металу. Це упереджує виникнення між спряженими поверхнями дифузійних процесів і утворення металевих зв'язків в зоні контакту. Таким чином, в середовищі хлору прояв ушкоджуючих процесів релаксації зв'язаних із схопленням гальмується, а то і зникає, в результаті чого зносостійкість трибовузла зростає, а момент тертя знижується (табл. 1).

Трибохімічні реакції відносяться до гетерогенних і пов'язані із процесами переносу речовин – дифузійними явищами – проникненням реагента газового середовища вглиб твердого тіла, що в свою чергу формує трибологічні властивості фрикційної пари, адже адгезійне (сорбційне) зчеплення компонентів слабкіше за дифузійне.

На рис. 2 наведено Оже-спектри поверхонь тертя, які були піддані іонному розсіюванню на протязі 60с в аргоні після випробувань в різних газових середовищах. Енергетичне положення піків визначали за положеннями високоенергетичного мінімуму: пік вуглецю C KLL лежить на енергії ~ 275 еВ, кисню O KLL – 515 еВ, заліза Fe LMM – 550 еВ, 560 еВ, 600еВ, 655 еВ, 710 еВ, хлору Cl LVV – 185 еВ. Із результатів досліджень видно (рис. 2), що незалежно від складу середовища у поверхневому шарі підданих випробуванню зразків наявний кисень і лише в середовищі хлору в металі з'являються атоми Cl.

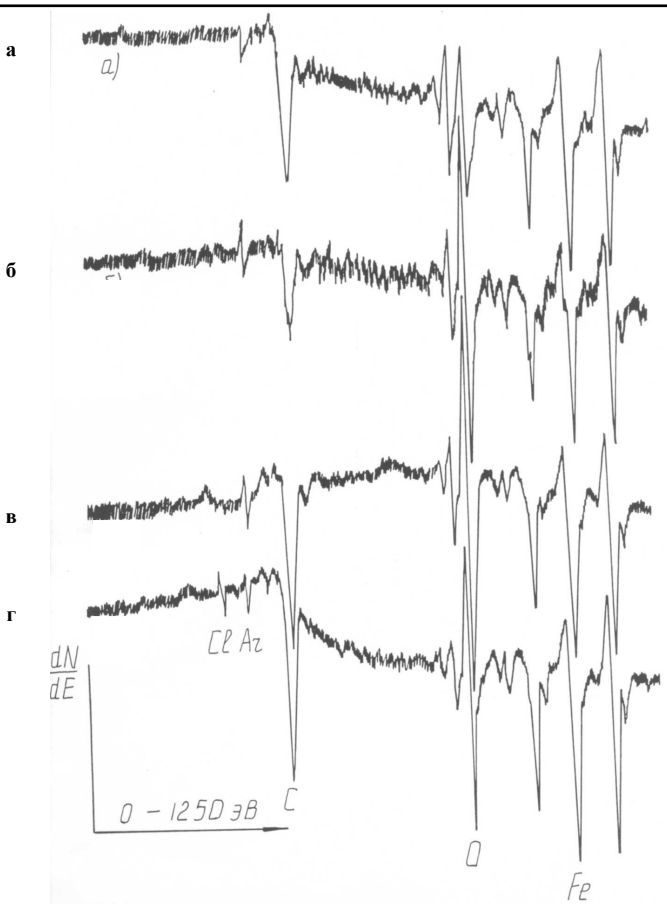


Рис. 2 – Спектри Оже-електронів поверхні після тертя в газових середовищах:
а – азот; б – водень;
в – повітря; г – хлор

Розподіл кисню і хлору по глибині поверхневого шару доріжки тертя представлено на рис. 3. По осі абсцис відкладена глибина, з якої брався локальний Оже-спектр, по осі ординат – відносний відсотковий вміст кисню O і хлору Cl стосовно вмісту заліза в сплаві: $I_{â³äí.(O,Fe)} = \frac{I_O}{I_{Fe}}$ та $I_{â³äí.(Cl,Fe)} = \frac{I_{Cl}}{I_{Fe}}$, відповідно.

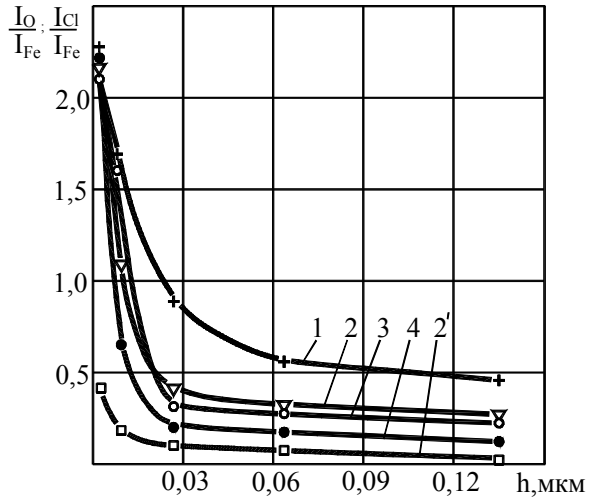


Рис. 3 – Вміст кисню (1, 2, 3, 4) і хлору (2′) по глибині зразка після тертя в газових середовищах:
1 – повітря; 2, 2′ – хлор;

3 – водень; 4 – азот

Аналіз залежностей (рис. 3) показує, що для різних газових середовищ: азоту, водню, повітря, хлору вміст кисню безпосередньо на поверхні тертя майже однаковий. Це може бути пов'язано як з трибохімічною взаємодією залишків кисню, що знаходився у випробувальній газовій атмосфері, якого достатньо для суттєвого окиснення лише самого верхнього тонкого робочого шару, так і з пост-фрикційним доокисненням металу повітрям перед проведенням металографічного аналізу. В той же час із просуванням вглиб зразка із зміною середовища концентрація кисню стає суттєво різною (рис. 3).

Найбільший відносний вміст кисню в сталі спостерігається після триботехнічних випробувань в середовищі повітря. Це вказує на інтенсивне протікання в цих умовах окиснювальних дифузійно-контрольованих перетворень, процесів масопереносу та хімічних взаємодій. Реалізація вказаних явищ вимагає енергетичних затрат, а отже обумовлює зсув в загальному енергетичному балансі процесу тертя у бік превалювання захисних (непошкоджуючих) дисипативних процесів пов'язаних із хімічною взаємодією компонентів середовища і матеріалу пари тертя.

В атмосфері азоту і водню в приповерхневому шарі пари тертя вміст кисню мінімальний. Тобто процеси за участю хімічно активних складників середовища і металу загальмовані і як наслідок розвитку набувають пошкоджуючі дисипативні явища хімічної природи – реакції у твердих фазах – схоплення. Результати досліджень не підтверджують як відновлюючих властивостей водню, так і гідридуючих, що спричиняють розвиток водневого зношування.

Низький відносний вміст кисню по глибині спостерігається і в середовищі хлору (рис. 3), але це не призводить до зростання зносу і моменту тертя (табл. 1), що зв'язано з безпосередньою хімічною взаємодією Cl з матеріалом спряженої пари. З одного боку це високоенергетичний процес, що сприяє ефективному розсіюванню підведеної в ході тертя механічної енергії, а отже знижує її акумулювання в твердому тілі і відповідно розвиток пошкоджуючих явищ, а з іншого боку хлорид заліза, що утворюється, має високі змащувальні властивості обумовлені специфічною гексагональною кристалічною граткою з малим зсувним опором на базисних площинах [19]. В результаті знос пари тертя (табл. 1) в середовищі хлору знижується в порівнянні з повітряною атмосферою з 0,0193г до 0,0033г.

Висновки

Трибологічні властивості пари тертя пов'язані із характером та інтенсивністю дисипативних явищ хімічної природи. За трибохімічною поведінкою азот і водень є інертними газами, що спонукає розвиток між спряженими поверхнями реакцій у твердих фазах – схоплення і як наслідок втрату ними контактної міцності. Гетерогенні трибохімічні процеси за участю активних компонентів середовища і матеріалу трибоспряження забезпечують локалізацію дисипативних явищ в тонкому приповерхневому шарі, що обумовлює реалізацію захисних механізмів розсіювання підведеної механічної енергії і відповідно зниження пошкоджуваності пари тертя. Ефективним способом підвищення триботехнічних характеристик вузла є регулювання інтенсивності хімічних взаємодій. При заміні в оточуючому зону тертя повітряному середовищі окиснювача – кисню на більш енергійний – хлор зносостійкість трибоконтакту зростає в 5,8 разів.

Література

1. Тейбор Д. Трение как диссипативный процесс // Трение и износ. – 1994. – Т.15, № 2. – С. 296-315.

2. Поверхностная прочность материалов при трении / Б.И. Костецкий, И.Г.Носовский, Л.И. Бершадский, А.К. Караулов. – Киев: Техніка, 1976. – 296 с.

3. Крагельский И.В. Основы расчетов на трение и износ / И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. – М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.

4. Гершман И.С. Реализация диссипативной самоорганизации поверхностей трения в трибосистемах / И.С. Гершман, Н.А.Буше // Трение и износ. – 1995. – Т.16, №1. – С. 61-70.

5. Каракозов Э.С. Соединение металлов в твердой фазе. – М.: Металлургия, 1976. – 263 с.

6. Костецкий Б.И. О роли вторичных структур в формировании механизмов трения, смазочного действия и изнашивания. – Трение и износ. – 1980. – Т.1, № 4. – С. 622-637.

7. Виноградов Г.В. Механизм противоизносного и антифрикционного действия смазочных сред при тяжелых режимах граничного трения / Г.В.Виноградов, Ю.Я. Подольский // О природе трения твердых тел. – Минск: Наука и техника, 1971. – С. 210-213.

8. Олександренко В.П. Трибохимические реакции и износостойкость стали в водных растворах. Часть 1. Кинетика трибохимических процессов // Проблеми трибології. – 2005. – № 2. – С 165-171.

9. Носовский И.Г. Влияние газовой среды на износ металлов. – Киев: Техніка, 1968. – 167 с.

10. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия, 1968. – Т.1 – 500с., Т.2 – 444 с.

11. Мержанов А.Г. Высокотемпературное взаимодействие металлов с газами // А.Г. Мержанов, Ю.М. Григорьев // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. – Черноголовка, 1981. – С. 52-61.

12. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 584 с.

13. Аксенов А.Ф. Трение и изнашивание металлов в углеводородных жидкостях. – М.: Машиностроение, 1977. – 152 с.

14. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механические реакции в твердых телах // Успехи химии. – 1984. – Т. LIII, вып. 11. – С. 1769-1789.

15. Гутман Е.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1975. – 261 с.

16. Семенов А.П. Схватывание металлов и методы его предотвращения при трении // Трение и износ. – 1980. – Т.1, № 2. –С. 236-246.

17. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. – К.: Техніка, 1970. – 395 с.

18. Кемпбел Дж. Современная общая химия. – М.: Мир, 1975. – 479 с.

19. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. – М.: Машиностроение, 1986. – 360 с.

Надійшла 2.07.2009