

ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТРЕНИИ МЕТАЛЛОВ

А. В. Баранов, В. А. Вагнер, С. В. Тарасевич, Н. В. Галышкин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
г. Барнаул, Россия

Исследования работы пар трения металлов показывают, что в основе изнашивания как смазываемых, так и несмазываемых трибосопряжений лежит механохимический (окислительный) механизм [1]. В то же время рассматривать процесс окисления при трении поверхностей, используя традиционные термодинамические и кинетические закономерности, присущие термически активируемым процессам, неприемлемо. Выделим ряд особенностей протекания трибохимических процессов с современных позиций.

При трении поверхностей выделяют две области с различным напряженно-деформированным состоянием: зону упругопластической деформации и зону упругой деформации. По данным [2] глубина первой зоны не превышает сотен ангстрем, в то время как зона упругой деформации может иметь толщину несколько сот микрометров. Упругопластическая деформация поверхностного слоя материала, подвергающегося знакопеременным напряжениям, приводит к существенному изменению его физико-химических свойств. Так, для поверхностей, подвергнутых фрикционному воздействию, присущ ряд характерных особенностей: усиление адсорбционно-диффузионных процессов и аномальные эффекты резкого повышения химической активности материала [3, 4, 5, 6].

Резкое усиление физико-химической активности поверхностного слоя является следствием возникновения в материале высокой неравновесной концентрации несовершенств: вакансий и дислоцированных атомов, плотность которых стремится к насыщению [7].

Причинами изменения реакционной способности при разупорядочении структуры ковалентных кристаллов являются процессы деформации и разрыва межатомных связей. На месте их разрыва образуются свободные радикалы.

В ионных кристаллах разупорядочение характеризуется увеличением межионных

расстояний с уменьшением энергии активации для разрыва ослабленных электростатических связей, свойственных ионным соединениям. При этом потеря электрона или снижение электронной плотности на анионе, эквивалентны превращению инертного газа в активную частицу. Таким образом, механическое разупорядочение ионных связей, как и ковалентных, предполагает резкое повышение реакционной способности любых веществ, и очень благоприятно для интенсификации самых различных химических реакций, которых в обычных, термически активных условиях, может и не быть. При этом очевидно, что энергия для производства химической реакции поставляется не термическим путем, а посредством механической активации. Не следует, однако считать, что основное уравнение химической кинетики – уравнение Аррениуса (1) при этом несправедливо.

$$W = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где k – постоянная химической системы, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

В данном случае энергия активации не является величиной постоянной. Она напрямую связана с уровнем механического воздействия на материал и имеет гораздо меньшую величину, чем в равновесных условиях, а это предполагает, исходя из уравнения (1), резкое падение степени влияния температурного фактора. Кроме того, рост температуры способствует перестройке структуры активированного состояния материала в более химически пассивное. По этой причине в ходе трибохимической реакции температурный фактор – с одной стороны малозначим, с другой – его, хотя и небольшое влияние, неоднозначно (рисунок 1).

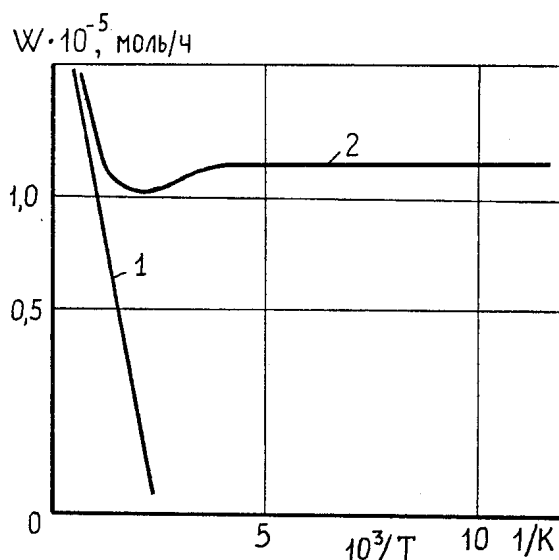


Рисунок 1 – Зависимость скорости окисления никеля от температуры [78].

1 – термически активируемый процесс; 2 – трибохимический процесс.

Согласно «основному энергетическому соотношению» сформулированному Хайнике [6] скорость трибохимических процессов прямо пропорциональна скорости диссипации механической энергии сообщенной реагенту. Однако заметим, что с точки зрения термодинамических позиций, реакционной активности материала будет способствовать только та часть энергии, которая пошла на увеличение внутренней энергии материала, а не выделилась в виде тепла. Это положение было нами эффективно использовано для описания скорости механохимического изнашивания металлов, разделив диссипативные составляющие на тепловой эффект, за который ответственна молекулярная составляющая сил трения и механическую составляющую. Последняя с точки зрения молекулярно-механической теории трения определяется гистерезисными потерями контактного взаимодействия.

С точки зрения термодинамики, механически активированный поверхностный слой находится в крайне неустойчивом состоянии, поэтому активность материала сохраняется недолго и быстро исчезает за счет интенсивного протекания реакций пассивации [6]. В [5] отмечается, что при трении возможны три вида процессов пассивирования поверхностей: взаимодействие материала с активны-

ми элементами среды, и как результат – образование пленок химических соединений (вторичные структуры); взаимодействие с материалом контртела (схватывание); внутренняя перестройка структуры поверхностных слоев. Процесс внешнего трения стальных поверхностей предполагает реализацию первого вида пассивации, протекающего при наличии активных компонентов окружающей среды [6]. При этом образуются структуры окисного происхождения, предохраняющие основной материал от разрушения. В дальнейшем по мере роста они сами становятся регенерируемыми объектами разрушения.

С указанных позиций открывается возможность внешнего регулирования скорости роста вторичных структур за счет изменения доступа реагента – кислорода, что является механизмом воздействия на интенсивности износа. Причем это возможно осуществлять различными способами.

Если пассивирующая способность среды недостаточна для образования и регенерации изнашиваемых пленок вторичных структур, то реализуется второй вид пассивации, характеризующийся схватыванием поверхностей трения. Это – катастрофическое изнашивание – заедание.

Впервые эффект усиления химической активности трущихся материалов был обнаружен М. Финком [5]. Им было установлено наличие окислов железа на трущихся поверхностях. Впоследствии, на основании экспериментальных исследований, вывод о реализации в зоне фрикционного контактирования окислительных процессов и их влияние на трение металлов посредством воспроизводимой пленки окислов, сделал Д.Ф. Коффин [8]. Дальнейшие исследования о роли окислительных процессов при трении нашли отражение в [9,10] и достигли наибольшего развития в работах [11, 12].

Согласно указанным представлениям, для трибохимических окислительных процессов, вызываемых механическим взаимодействием контактирующих тел, можно выделить ряд характерных особенностей.

1. Продукты окисления металлов, подвергающихся деформированию, часто отличаются по составу от окислов металла, образующихся в условиях термического воздействия на поверхности материала. Так, например, по данным работы [13], в продуктах из-

носа часто присутствует окисл FeO, однако в равновесных условиях это соединение образуется только при температурах выше 570°C. При более низких температурах оно неустойчиво и быстро распадается.

2. Деформированная поверхность обладает высокой химической активностью при сравнительно низких температурах. Так, установлено [14], что во время процесса прокатки стали за несколько минут образуется слой окарины, для роста которого без механических напряжений в подобных температурных условиях понадобилось бы 10^{17} лет.

3. В отличие от термически активируемых реакций, скорости трибохимических процессов очень слабо и неоднозначно зависят от температуры в широком диапазоне термических условий [6] (см. рисунок 1).

4. Вследствие нахождения материала поверхностей трения в особом термодинамически неравновесном состоянии, наблюдается значительное смещение констант химических реакций между металлом и окружающей средой. Тиссоном [15] это особое состояние металла было названо "магма-плазма". Вещество в таком состоянии, отмечает автор, способно вступать в реакцию с материалом контртела и окружающей средой, причем даже с инертными газами и благородными металлами.

В результате указанных особенностей в процессе трения на рабочих поверхностях реализуется процесс ускоренного роста окислов, разделяющих контактирующие поверхности. Согласно данным [16] скорость роста пленок при трении может достигать 400 А/мин.

Вначале образовавшаяся при трении тонкая пленка окислов обладает высокой прочностью и защищает контактирующие материалы от схватывания. Далее, по мере увеличения ее толщины, прочность сцепления окисной пленки с подложкой ослабевает. После достижения критической толщины окисел становится механически неустойчивым и внезапно разрушается [17]. Существование при трении критической толщины окисла подтверждается рядом зарубежных и российских исследователей [6, 13, 18, 19].

Потеря прочности пленки по мере ее роста, по мнению авторов [13], является следствием роста комплекса несоответствий (удельных объемов, коэффициентов темпе-

ратурного расширения и т.д.) основного материала и окисла, что приводит к увеличению напряжений на границе их раздела и внутренних напряжений в пленке. Достигнув предельных значений и под действием внешней нагрузки, развивается процесс разрушения вторичных структур.

Таким образом, при контактировании трущихся элементов в зонах фактического касания поверхностей возникают значительные механические напряжения, величина которых в тонком поверхностном слое превышает предел текучести материала. В результате упругопластических деформаций поверхностный слой материала приходит в термодинамически неравновесное состояние, характеризующееся резким повышением его химической активности. Взаимодействие механически активизированных поверхностей с окружающей средой приводит к образованию на поверхностях тонких пленок вторичных структур, которые, достигнув критической толщины в результате внешних механических воздействий разрушаются, образуя частицы износа. На месте отделившихся частиц износа процесс образования пленки возобновляется. При этом, наличие механически ослабленного слоя вторичных структур, сдвигая прочность которого ниже прочности основного материала, и непрерывное воспроизводство пленки по мере износа, обеспечивает при окислительном изнашивании выполнение правила положительного градиента - условия внешнего трения.

Связь пропорционального количества поглощенного кислорода воздуха сопряжением и его износа, представленного в ряде наших работ [1,11] убедительно доказывают данный поверхностный механизм изнашивания. Некоторые данные по этой связи приведены на рисунках 2,3.

Во всех случаях вторичные структуры представляли собой окислы железа стабильного нестехиометрического состава с недостатком по кислороду типа $FeO_{0.3}$. Это показали как приведенные выше исследования, так и Оже-спектральный анализ вторичных структур [11] на глубину до 1 мкм. Заметим, что ни режимы трения, ни нагрузки не изменяли стехиометрического состава. Теоретически это становится понятным на основе известного факта относительного постоянства фактических локальных давлений при

изменении номинального за счет пропорционального увеличения количества реальных контактных пятен с ростом внешней нагрузки.

Основываясь на указанных представлениях о природе механохимического изнашивания в работах [1, 11, 18, 20] данные представления нашли практическое использование для количественного описания интенсивности изнашивания металлов и улучшения триботехнических характеристик пар трения посредством осознанного воздействия на механизм трибохимических процессов. При этом указанный подход показал высокую эффективность в решении актуальных вопросов, связанных с трением и изнашиванием металлических поверхностей.

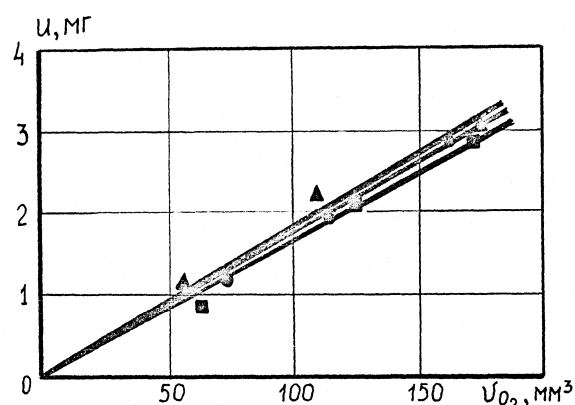


Рисунок 2 – Зависимость массового износа в функции объема поглощенного кислорода в течении эксперимента. Номинальная контактная нагрузка:

▲ - $p_a = 0,5 \text{ МПа}$, ● - $p_a = 2 \text{ МПа}$, ■ - $p_a = 5 \text{ МПа}$.

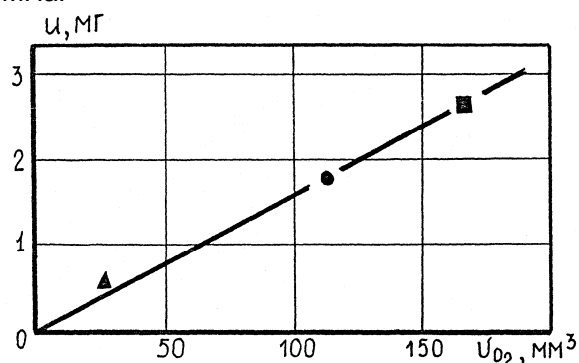


Рисунок 3 – Зависимость массового износа в функции объема поглощенного кислорода при различной контактной нагрузке при времени испытаний 3 часа.

▲ - $p_a = 0,5 \text{ МПа}$, ● - $p_a = 2 \text{ МПа}$, ■ - $p_a = 5 \text{ МПа}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов, А.В. Физические основы процесса изнашивания металлов / А.В. Баранов, В.А. Вагнер, С.В. Тарасевич // Ползуновский вестник.- Барнаул: АлтГТУ, 2009.- №2.- С.40-48.
2. Костецкий, Б.И. Механохимические процессы при граничном трении / Б.И. Костецкий, Л.И. Бершадский.- М.: Наука, 1972. - 170 с.
3. Виноградов, Г.В. Опыт исследования противозадирных и противоизносных свойств смазочных материалов / Г.В. Виноградов //Методы оценки противозадирных и противоизносных свойств смазочных материалов.- М.: Наука, 1969.- С. 3-11.
4. Гаркунов, Д.Н. Триботехника/Д.Н. Гаркунов.-М.: Машиностроение, 1985.- 424 с.
5. Fink, M. Wear Oxidation a New Component of Wear / M. Fink //Trens. Amtr. Soc. For Stil Trting, 1930.-Vol.18.-P. 1026-1034.
6. Heinicke, G. Tribochemistry / G. Heinicke.- Berlin, 1984.- 495 с.
7. Костецкий, Б.И. Поверхностная прочность материалов при трении / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, А.К. Караулов.- Киев.: Техника, 1976.-296 с.
8. Коффин, Д.Ф. Исследования трения металлов в различных средах / Д.Ф. Коффин //Машиностроение, 1957.- №11.
9. Archard, J. F. Wear of Metal under Unlubrication Condition / J. F. Archard, W. Hirst //Proceedings of the Royal Socaiety.- London, 1966.- Vol. 236.- P. 397-410.
10. Quinn, T. The Effect of Hot Sopt Temperature on Unlubricated Wear of Steel / T. Quinn //ASLET, 1967.- Vol. 10.- P. 158-168.
11. Баранов, А.В. Метод прогнозирования и способы повышения ресурса изнашивающих подвижных сопряжений деталей машин / А.В. Баранов // Диссерт. на соиск. ученой степени канд. техн. наук. Л.: ЛПИ, 1988.
12. Quinn, T. An Experimental Study of Heat and Surfase Temperature Sliding Steel Intesfacas and their Relation to Oxidational Wear / T. Quinn //ASLET, 1978.- Vol. 21.- P. 78-86.
13. Костецкий, Б.И. Фундаментальные закономерности трения и износа / Б.И. Костецкий.- Киев.: РДЭНТП, 1981.- 30 с.
14. Хайнике, Г. Трибохимия / Г. Хайнике.- М.: Мир, 1987.- 584 с.

15. Thissen, P.A. Grundlagen der Tribochemie / P.A. Thissen // Abh. Dtsch. Wiss., Kl, Chem, u, Biol., No. 1, 1966, S.15.
16. Krause, H.R. Tribomechanical Reaction in the Friction and Wearing Procees of Iron / H.R. Krause // Wear, 1971.- Vol.18. No.3.- P.403-412.
17. Quinn, T. Application of the Oxidational Theory of Hild Wear to the Slidin Wear of Low-Alloy Steel / T. Quinn, D.M. Rowson //Wear, 1980.- Vol. 85.- P.1-20.
18. Дедков, А.К. Скорость окислительно-го изнашивания металлических твердых тел / А.К. Дедков //Задачи нестационарного трения в машинах, приборах и аппаратах.- М.: Наука, 1978.- С. 129-139.
19. Bowden, F.P. The Friction and Lubrication of Solids / F.P. Bowden, D. Tabor // Oxford at the Clarendon Press, 1964.- 544 p.
20. Баранов, А.В. Проблема оценки износа сопряжений зубчатых колес транспортных машин и энергетического оборудования / А.В. Баранов, В.А. Вагнер, С.В. Тарасевич // Ползуновский вестник, 2010.- №1.- С. 99-105.°С.