

УДК 621.891

П.П. Савчук, В.П. Кашицький, О.Л. Садова
Луцький національний технічний університет**НАУКОВІ ПЕРЕДУМОВИ ТА СВІТОВА ПРАКТИКА РЕАЛІЗАЦІЇ ЯВИЩА «ВИБІРКОВОГО ПЕРЕНЕСЕННЯ» В ПОЛІМЕРКОМПОЗИТАХ ПРИ НАВАНТАЖЕННІ ТЕРТЯМ**

В роботі показано передумови реалізації процесів самоорганізації при навантаженні тертям полімерних композитів, проаналізовано структурні зміни та трибохімічні процеси, наведено приклади досягнення оптимальної зносостійкості матеріалів пар тертя ковзання. Ключові слова: вибіркоче перенесення, тертя, самоорганізація, структура, властивості, полімеркомпозит

Постановка проблеми. Застосування самозмащувальних полімеркомпозиційних матеріалів (ПКМ) у вузлах тертя, де небажане або неможливе зовнішнє підведення мастил, на сьогодні є все більш актуальним. Важливим елементом забезпечення самозмащування є процес фрикційного вибіркового перенесення (ВП), тобто утворення в зоні тертя генерованого трибоматеріалами суцільного або фрагментарного прошарку (третього тіла), який відділяє поверхні контакту і активно впливає на величину й характер тертя та зношування, сприяє самоорганізації трибосистеми. При цьому фрикційний перенос і розробка на його основі методів підвищення зносостійкості пар тертя відкриває новий етап у розвитку триботехніки.

Метою досліджень є оглядовий аналіз кращих вітчизняних та світових практик використання полімеркомпозитів у вузлах тертя ковзання.

Матеріали і методи досліджень. Як еталонний матеріал використано епоксидні композити, сформовані на основі епоксидно-діанової смоли марки ЕД-20, твердника поліетиленполіамін – (ПЕПА), комплексу модифікаторів та наповнювачів [1], а також для порівняння представлено інші сучасні трибоматеріали.

Епоксидні композити формували методом гідродинамічного суміщення компонентів з наступною обробкою енергетичними полями (формування ультразвуком, ультрафіолетовим опроміненням та магнітним полем).

Степінь отвердіння матеріалів визначали за вмістом гель-золь-фракцій [1]. Структурні зміни та процеси термоокислювальної деструкції епоксикремнійорганічних композитів вивчали також методом диференційно-термічного аналізу на дериватографі системи Ф. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей. Нагрів здійснювали на повітрі в динамічному режимі зі швидкістю 10 град/хв в інтервалі температур 293-773 К. Характер розвиненості поверхонь часток, розподіл структурних складових в об'ємі матеріалу, наявність дефектів у системі аналізували на модульному комплексі Dimic 1000, що становить оптичну 3D-систему контролю [2]. Фрактограми зламу досліджували на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 (JEOL, Японія). Характеристики ЕКМ оцінювали за стандартними методиками, а аналогів за літературними даними.

Обговорення результатів. Відомо [3-5], що при проходженні фізико-хімічних процесів в зоні фрикційного контакту під дією механічних факторів відбувається вибіркоче розчинення і перенос частинок матеріалу (метал, полімер і ін.) на поверхню тертя.

Природу утворення нових структур при цьому пояснює ряд існуючих гіпотез, які в різній степені достовірності описують процес і механізм плівкоутворення та ВП при терті. Наприклад, у роботі [5] стверджується, що мідна плівка в парі бронза-сталь утворюється в результаті анодного розчинення бронзи. Автори роботи [6] підкреслюють, що в процесі формування поверхневого шару основне значення при терті відіграють три ефекти: ефект вибіркового розчинення (або корозійний); ефект Ребіндера (або адсорбційний); ефект Кіркендела (або дифузійний).

Встановлено, що в процесі тертя тонкий поверхневий шар матеріалу знаходиться в метастабільному стані з надхарактерною рихлістю і є близьким до розплавленого, а це дозволяє описувати його поведінку на основі параметрів молекулярно-кінетичної теорії рідких тіл [7].

Фрикційний перенос є комплексом таких систем: зниження тисків при контакті; компенсації деформацій і зниження опору зсуву поверхневого шару; повернення диспергованих частинок в зону контакту і нарощування плівки на контакті; попередження окислення металу; утворення захисної полімерної плівки.

Протириччя в поглядах на природу і механізм ВП матеріалу при терті пояснюється відсутністю достатньої кількості експериментальних даних про вплив окремих параметрів та умов

на утворення плівки на поверхні тертя. Більшість вчених стверджують, що при ВП утворення плівки пов'язане із виникненням металевих зв'язків, тобто таких сил взаємодії між атомами (іонами) двох сусідніх, введених в контакт поверхонь, які завжди мають місце всередині об'єму деталі і визначають його однорідність. Наприклад у роботі [8] розглядається метал як сукупність позитивно заряджених іонів і великої кількості вільних електронів, що перебувають у постійній взаємодії між собою і утворюють цілісну систему із міцністю набагато вищою за сили взаємодії між спряженими поверхнями. Тому при утворенні одиничних зон схоплювання на їх поверхні буде реалізуватися ефект фрикційного переносу із утворенням метастабільної плівки.

Реалізація процесу плівкоутворення при терті неможлива без появи зв'язків на атомарному рівні, які виникають в результаті тертя. Фізичний стан поверхні тертя характеризується наявністю і складом поверхневих плівок, особливостями структури поверхневих шарів. Ювенільна, вільна від окисних плівок і адсорбційних шарів рідких і газових молекул поверхня може бути створена і при виникненні заряду спряжених пар при терті. Над металевою поверхнею в цьому випадку спостерігається хмара вільних електронів, що залишають метал і знову повертаються в нього. Завдяки цьому процесу поверхня металу покривається подвійним електричним шаром.

При вивченні тертя і зношування терморективів (зокрема на основі епоксидних компаундів) велике значення отримують знання закономірностей утворення на контактуючих поверхнях плівок перенесеного матеріалу, їх механізму і впливу на фрикційні характеристики. На сьогодні існує великий експериментальний матеріал, що стосується різних сторін цього явища [6, 9-12], однак багато питань залишається невирішеними. Тому оцінка кінетики даного процесу, морфології і кількісних характеристик продуктів переносу в залежності від структури і властивостей поверхневих шарів, вплив температурно-часових і навантажувально-швидкісних параметрів, моделювання і аналітичний опис процесу утворення і фрикційної поведінки третього тіла, а також пошук методів управління фрикційним переносом визначають коло основних задач даного напрямку трибоматеріалознавства.

Аналіз результатів вивчення фрикційного переносу дозволяє виділити основні елементи цього процесу, які забезпечують механізм самозмащування із наступною їх послідовністю: контакт – адгезійна взаємодія – зсув поверхневого шару – багаторазова пластична деформація – відділення частинок матеріалу із меншою щільністю когезійної енергії – перенесення на контрповерхню – багаторазове деформування перенесеного шару – знос-втома – диспергування – винесення із зони тертя. Цей процес (або його окремі елементи) мають циклічний характер [13].

Матеріал плівки переносу істотно відрізняється від матеріалу основного металу за складом і властивостями – це продукт вибіркового розчинення. Її поведінка при навантаженні тертям залежить від величини номінального тиску і температури, при яких вона виникла. У результаті виділення вільної енергії після протікання хімічних реакцій вибіркового розчинення плівка стає термодинамічно стабільною при терті, якщо рівень навантаження не перевищує номінальний рівень, який існував при підготовчому процесі. Перевищення цього рівня веде до порушення хімічної реакції утворення комплексних сполук, що реалізується з поглинанням тепла.

У режимі вибіркового перенесення катодна (або воднева) поляризація обумовлюють відсутність на поверхні процесу окиснення металу, що має кардинальне значення для зменшення зносу. Крім безпосереднього усунення втрати металу на оксидування це обумовлює вільний вихід дислокацій на поверхню і максимальне проявлення ефекту адсорбційного зниження міцності, що необхідно при деформації для усунення накопичення дефектів [14].

Для режиму ВП застосовують мастила, які порівняно легко вступають в окиснення. На початковій стадії ВП інтенсивно протікають хімічні реакції окиснення між активними компонентами як мастильного матеріалу, так і сплаву (металу), в результаті яких відбувається зниження вільної енергії системи. Видозмінені за характеристиками матеріали не лише стають стабільнішими, але і до початку сталого режиму тертя набувають більш цінних мастильних властивостей, ніж вихідні. Від ступеня зниження вільної енергії в підготовчому процесі залежить термодинамічна стійкість продуктів реакції, тобто нових хімічних з'єднань, які виконують у ВП функцію мастильного матеріалу в сталому режимі тертя. В результаті реакцій утворюються трибо-ПАР, які мають високу мастильну здатність і великий ресурс роботи, а поверхні тертя покриваються мідною плівкою, яка захищає від контакту основні поверхні. Таким чином, після зниження вільної енергії при протіканні реакції окиснення система стає більш працездатною, ніж була до реакції. Це різко підвищує ресурс мастильного матеріалу і вузла тертя [1, 14].

Самоорганізація не є універсальною властивістю матерії й існує лише за певних внутрішніх і зовнішніх умов. Разом із тим, ця властивість не пов'язана з якимось особливим класом речовин.

Одним із прикладів самоорганізації є вузол тертя компресора холодильника, в якому деталі тертя виконано зі сталі, мастильним матеріалом слугує суміш 50 % масла і 50 % фреону. У процесі роботи на поверхнях тертя – шийках колінчастого вала (шатунної і корінних), підшипниках, поршні і циліндри – мимовільно утворюється тонка мідна плівка завтовшки 1...2 мкм. Плівка формується з іонів міді, які утворюються в мастильному матеріалі у результаті незначної корозії мідних трубок. До місця контакту деталей тертя іони переносять охолоджувальна суміш із фреону і масла, яка виконує також роль мастильного матеріалу.

Активність масляно-фреонової суміші стосовно мідних трубок охолоджувача підвищується в результаті утворення в зоні тертя при початковій роботі компресора слабких кислот (окиснення мастила). Після того, як у зоні контакту утвориться плівка міді, умови тертя деталей змінюються: знижується тиск, зменшується сила тертя і падає температура. Внаслідок цього процесу, які сприяють формуванню плівки міді (окиснювання масла і розчинення міді трубок), можуть припинитися [4].

В умовах ВП процес тертя можна розділити на два періоди: накопичення міді на поверхнях тертя сталі і мідного сплаву; сталий режим тертя міді по міді без окиснення [9].

Початковий період: у парі тертя сталь-сталь мастильний матеріал окислюється; кислоти, які утворюються, розчиняють поверхневі шари мідних трубок і доставляють у мастильну систему іони міді; іони міді, циркулюючи по мастильній системі, осаджуються на поверхні деталей тільки в зоні тертя; вузькі щілини на деталях стосовно маси деталі являють собою анодні ділянки; іони міді втягуються в зазори поверхонь контактної взаємодії; у результаті колективної дії іонів утворюється тонка плівка міді, яка покриває поверхні тертя деталей [4, 5].

Сталий режим: після того, як поверхні тертя покриваються плівкою міді, пара тертя сталь-сталь стає парою мідь-мідь; це приводить до зниження інтенсивності окислювання масляно-фреонової суміші, припиняється розчинення міді; у випадку порушення суцільності мідної плівки режим роботи поверхонь контактної взаємодії стає важчим; це викликає посилення окисних процесів у мастильному матеріалі і, як наслідок, розчинення міді трубок і "заліковування" пошкодженої поверхні; автоматизм підтримки захисту поверхонь тертя від зношування забезпечує тривалу роботу компресора.

У сталому режимі тертя мідна плівка не руйнується. Вона може переходити з однієї поверхні тертя на іншу. Продукти зношування утримуються в зазорі електричними силами.

На підставі розглянутого прикладу можна стверджувати, що тертя може супроводжуватись еволюційними процесами, в результаті яких руйнування поверхонь стає другорядним. Головним є характер тертя, який зумовлений обміном вузла тертя із зовнішнім середовищем енергією і речовиною, а також колективним поведінням іонів міді, з яких формується тонка мідна плівка, що захищає поверхні тертя від зношування.

Металева захисна плівка, яка утвориться в процесі тертя, являє собою речовину (у цьому випадку метал), утворену потоком енергії, що існує в процесі тертя. Тертя не може знищити плівку, воно її створює. Утворення захисної плівки належить до нового класу самоорганізованих явищ неживої природи.

Унаслідок деформування сервовитна плівка не руйнується і не піддається втомному руйнуванню. Вона сприймає всі навантаження, покриваючи шорсткі поверхні сталевих деталей, які майже не беруть участі у процесі тертя.

Властивості мідної плівки, утвореної в процесі тертя, інші, ніж властивості звичайної міді, отриманої відновленням мідних руд. Ця різниця зумовлена умовами утворення плівки. Так, у вузлах тертя компресора домашнього холодильника плівка міді утворюється з іонів міді, які надходять у мастильний матеріал з мідних трубок охолоджувача. Утворюється вона тільки в зоні тертя за наявності мастильного матеріалу і невисокої температури. Механізм її формування ще недостатньо з'ясований, хоча властивості досліджені багатьма сучасними методами.

Фізико-хімічні дослідження структури сервовитної плівки дали підставу висловити припущення, що матеріал плівки перебуває в стані, подібному до розплавленого. Вона не здатна до наклепу, має малі зсувні зусилля, пориста. Плівка у верхній частині не має оксидів, здатна до схоплювання, під час тертя її частинки можуть переходити з однієї поверхні тертя на іншу, тобто схоплюватися без утворення пошкоджень і збільшення сил тертя. Тертя бронзи по сталі в умовах ВП можна уподібнити ковзанню тіла по льоду, за якого низький коефіцієнт тертя замість води забезпечує плівка розплавленого металу [5].

Фізичними основами зменшення зношування і сил тертя за вибіркового перенесення є: здійснення контакту поверхонь тертя через пластично-деформовані м'який і тонкий шари міді,

запобігання процесу окислювання металу на поверхні тертя, реалізація ефекту Ребіндера, перенесення частинок з однієї поверхні тертя на іншу й утримання їх у зоні контакту електричним полем, утворення продуктів полімеризації мастильного матеріалу на поверхні сервовитної плівки, захист поверхонь тертя від водню.

Здійснення контакту поверхонь тертя через пластично-деформовані м'який і тонкий шари міді. За умов тертя як без мастильного матеріалу, так і за наявності граничної мастильної плівки, деталі контактують на дуже малій площі, що становить 0,01...0,0001 номінальної площі сполучених поверхонь. У результаті ділянки фактичного контакту піддаються дуже високим напруженням, що призводить до їх взаємного проникнення, пластичної деформації і, отже, до інтенсифікації зношування.

У процесі тертя з граничним мащенням і тертя без мастильного матеріалу поверхні деталей завжди покриті оксидними плівками, які, як відомо, запобігають безпосередньому контактуванню металевих поверхонь і їх схоплюванню. Однак оксидні плівки крихкі, не здатні багаторазово деформуватись і тому в процесі тертя руйнуються, унаслідок чого їх захисна дія слабшає. З підвищенням температури в зоні тертя оксидні плівки потовщуються, але при цьому збільшується об'єм їх руйнування.

Оскільки молекули ПАР містяться в порах сервовитної плівки, можливе ковзання і всередині плівки за принципом дифузійно-вакансійного механізму, але з малою витратою енергії. Усе це значно знижує тертя і зношування.

Продуктами зношування від тертя з граничним мащенням є переважно оксиди, які не мають електричного заряду, вільно виносяться із зони тертя і, переміщуючись між поверхнями контактної взаємодії, абразивно діють на них. Тому конструктори й експлуатаційники намагаються вжити усіх заходів для видалення продуктів зношування з мастильної системи.

За наявності на поверхнях тертя сервовитної плівки продукти зношування складаються з частинок міді; їх поверхня пориста і дуже активна, тому частинки покриваються адсорбційним шаром ПАР. Такі частинки (міцели) мають електричний заряд і під його дією зосереджуються у зазорах. Крім того, у разі ВП частинки зношування можуть переноситися з однієї поверхні тертя на іншу і схоплюватися, не спричиняючи пошкодження цих поверхонь.

У режимі ВП процеси схоплювання матеріалу сервовитної плівки з основою не шкідливі, як за звичайного тертя.

Для підвищення навантажувальної здатності мастильної плівки під час тертя в мастильний матеріал вводять спеціальні домішки (наприклад, суміш метилового ефіру багатоосновної кислоти і поліамінів), які у процесі тертя полімеризуються і створюють на поверхнях тертя додатковий захисний шар, який запобігає їх безпосередньому контактуванню. Однак в умовах граничного мащення утворенню такої плівки перешкоджає оксидна плівка.

У режимі ВП оксидні плівки відсутні, а сервовитна плівка є потужним каталізатором полімеризації. Полімерна плівка утворюється з вільних радикалів органічних речовин, які виникають у процесі трибодеструкції мастильного матеріалу, вона запобігає безпосередньому контакту металевих поверхонь і знижує пікові тиски [1].

Водневе зношування за масштабами прояву займає одне з перших місць серед усіх видів зношування [3]. Водень утворюється в процесі тертя як продукт розкладання водяної пари, палива, мастильних матеріалів, мастильно-охолоджувальних рідин, а також унаслідок деструкції в зоні контакту полімерів.

Водень легко дифундує вглибину металу, сприяє утворенню зародків тріщин в результаті молізації в дефектах ґратки і зрештою спричинює руйнування поверхневого шару деталі. Водневе зношування, як правило, супроводжує корозійно-механічне й абразивне зношування.

Оскільки методи захисту від водневого зношування для багатьох деталей ще не розроблені, поки найефективнішим захистом є ВП. Утворена при ВП мідна плівка знижує навантаження до рівнів, за яких утворення водню майже не відбувається; крім того, мідна плівка – ефективний бар'єр від проникнення водню в сталь.

Слід зазначити, що, крім розглянутих факторів, особлива будова і специфічні властивості сервовитної плівки (мала густина дислокацій, велика кількість вакансій тощо) також забезпечують у сукупності зменшення сили тертя й інтенсивність зношування [1, 5].

Висновки та перспективи розвитку. Таким чином, фрикційний перенос суттєво впливає на трибологічні (насамперед, антифрикційні) властивості матеріалів, а знання механізмів, структурних особливостей та кінетики процесу дозволяє знаходити ефективні шляхи керування механізмом самозмащування, а отже й довговічністю та енергетичними параметрами системи.

1. Савчук П.П. Наукові і технологічні основи створення та керованого функціонування епоксидних композитів з різним ступенем наповнення: дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 – Київ: ІПМ, 2010. – 320 с.
2. Савчук П. П. Особливості застосування епоксидних композиційних матеріалів у триботехніці / П. П. Савчук // Проблеми трибології. – 2008. – № 4 (50). – С. 120–125.
3. Трибологія: підруч. / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, М.І. Пашечко, Є.В. Корбут. – К. : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк». – 2009. – 392 с.
4. Крагельский И.В. Трение и износ. – М.: Машиностр., 1968. – 480 с.
5. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – М.: Машиностр., 1989. – 328 с.
6. Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В., Поляков А.А. Избирательный перенос в узлах трения. – М.: Транспорт, 1969. – 103 с.
7. Поляков А.А. Физико-химические принципы безысности // Повышение износостойкости на основе избирательного переноса / Под ред. Д.Н. Гаркунова. – М.: Машиностр., 1977. – 214 с.
8. Фенкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей // Сер. Классика науки. – М.: Наука, 1975. – 27 с.
9. Справочник по триботехнике / Под общ. ред. М Хебды, А.В. Чичинадзе. В 3-х Т. – М.: Машиностр., 1989. – 400 с.
10. Кашеев В.Н. Процессы в зоне фрикционного контакта металлов. – М.: Машиностр., 1978. – 213 с.
11. Стухляк П.Д., Близнец М.М. О влиянии оксидов металлов на износостойкость модифицированных эпоксидных смол // Трение и износ. – 1989. – Т. 10. – №3. – С.473–478.
12. Букетов А.В. Закономірності впливу обробки енергетичними полями зв'язуючого і наповнювачів на властивості епоксикомпозитних матеріалів для захисних покриттів: дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДГУ, 2007. – 337 с.
13. Свириденко А.И. Роль фрикционного переноса в механизме самосмазывания композиционных материалов // Трение и износ. – 1987. – Т.8. – №5. – С.773–778.
14. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. – Киев: Техника, 1970. – 390 с.