

УДК 621

М.Н.Свирид

Национальный авиационный университет

К ГИПОТЕЗЕ О СОСТОЯНИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ

В статье представлена гипотеза о состоянии трибосистемы в условиях воздействия электрической энергии. Определены параметры вибрации испускаемой при трении. Установлено влияние величины и характера электрического сигнала на параметры трибоэлектрохимической технологии восстановления поверхностей от вспомогательного электрода.

Ключевые слова: *поверхность трения, трибосистема, энергия, электрическое поле, энергетическое состояние*

Научные предположения определяют существование гипотезы, которая выдвигается для объяснения, какого либо явления, при этом требует теоретических обоснований и экспериментальных доказательств, что бы стать научной теорией.

Существование материала определяется стабилизацией энергетического состояния внутреннего строения элементов. Если материал металлического происхождения это не значит, что строение кристаллической решётки прекращено и данный субъект «внутренне не существует», в нём непрерывно продолжаются процессы балансирования энергетических параметров для удержания электронов протонов и других составляющих структур. Для кристаллизации необходимо нарушение термодинамического равновесия в так называемой маточной среде – пересыщением или недостатком элементов. Энергетическая нестабильность характеризуется отклонением температуры, концентрации, давления, электрического потенциала между фазами от их равновесных значений. В системах с химическими реакциями мерой пересыщения служит отклонение произведения давлений или концентраций компонент от точки насыщения, что характеризуют константы равновесия.

В электрохимических процессах переход электронов или ионов от одного участника реакции к другому проходит путь намного превышающий толщину покрытия, поэтому энергетические затраты на преодоление электросопротивления среды значительно увеличиваются при её электрическом сопротивлении. Электрохимические процессы базируются на технологическом пространстве разделения участников реакции: восстановитель и окислитель должны быть разделены, а электрические заряды должны передаваться от восстановителя к окислителю по одному общему пути перехода. Чтобы поток зарядов был непрерывным, нужно обеспечить прохождение электрического тока также и через реакционное пространство, что обычно осуществляется участниками электрохимической реакции (если они присутствуют в виде ионов) и специально добавленными соединениями, обладающими высокой ионной проводимостью.

Учитывая, что перенос материала в условиях трения проходит всегда на энергетически разбалансированные поверхности, которые представляют собой нестабильную поверхностную структуру, состоящую из атомной и электронной массы, обладающих различными электрическими зарядами процесс осаждения значительно ускоряется. Совместное действие трибологических процессов с электрохимическим способствует активному переносу материала на поверхность трения. Таким образом, трибоэлектрохимические механизмы восстановления проходят в условиях нестабильности поверхностей. В зависимости от природы взаимодействующих элементов тенденция к перестройке внешней оболочки атома достигается тремя путями: отдачей, присоединением или обобществлением электронов атомов этих элементов при образовании между ними химической связи. При этом атомы с числом электронов во внешнем слое меньше четырех обычно отдают электроны (восстановители), а с числом электронов больше четырех обычно принимают электроны (окислители). Способность атома отдавать или присоединять электроны зависит также от его радиуса и характеризуется величинами энергии ионизации, энергии сродства к электрону, а в составе молекулы относительной электроотрицательностью атома.

Электроотрицательность (ЭО) используется для характеристики способности атома элемента притягивать к себе общие электроны молекулы. За единицу электроотрицательности принята электроотрицательность атома лития (Li), равная 1,0 кДж/моль. Максимальная электроотрицательность фтора (F) 4,0 кДж/моль. Электроотрицательность увеличивается в пределах периода с увеличением заряда атомного ядра. Чем больше электроотрицательность, тем сильнее выражены у элемента неметаллические свойства и окислительная способность, а при малой электроотрицательности элемент обладает выраженными металлическими свойствами и высокой восстановительной способностью.

По закону Кулона при увеличении заряда ядра сила притяжения внешних электронов возрастает, а при увеличении радиуса атома уменьшается. Образование внутримолекулярных химических связей происходит при сближении атомов за счет неспаренных электронов с антипараллельными спинами. В зависимости от того, каким образом взаимодействует общая электронная пара с ядрами соединяемых атомов. Различают три вида химической связи: ковалентную, ионную и металлическую. Металлическая связь характеризуется слабым взаимодействием свободных электронов с ядрами соединяемых атомов и полной делокализацией этих электронов между всеми атомами в кристалле, что обеспечивает устойчивость данной связи.

Химические и физические свойства атома зависят, прежде всего, от строения его электронных оболочек. Рассмотрим механизм распределения электронов в атоме и главным образом тех из них, которые обуславливают химические свойства материалов.

В случае металлической связи невозможно говорить о направленности этой связи, так как общие электроны делокализованы равномерно по всему кристаллу, это обеспечивает электропроводность, теплопроводность и ковкость

Для трибоэлектрохимических методик используется внешний источник и материал донор. Независимо от назначения и способа нанесения поверхностные пленки должны обладать общими требованиями: адгезионной прочностью, необходимой структурной составляющей, равномерностью, способностью защищать от коррозии, механических повреждений, изменением микротвёрдости. Поэтому получение структуры осаждаемого материала имеет большое значение при насыщении поверхности. Сплошность и равномерность с мелкокристаллической структурой являются положительными параметрами покрытия, а условия их образования объясняются механизмом электрокристаллизации [1]. Формирование поверхности по механизму электрокристаллизации осуществляется путем образования двух и трёхмерных зародышей, распространяющихся по грани в виде слоев одноатомной или многоатомной толщины. В большинстве случаев кристаллы растут путем закономерного перемещения по поверхности грани многоатомных слоев роста - "пакетов", толщина которых в зависимости от режимов электролиза изменяется в пределах от 0,01 до 1 мкм. Толщина "пакета" зависит от ряда факторов и определяется концентрацией разряжающихся ионов металла в зоне наслоения зародышей и степенью пассивации его поверхности. После завершения развития "пакета" по нормали происходит его тангенциальный рост вдоль поверхности грани. К моменту достижения слоев края грани у места его зарождения вследствие диффузии восстанавливается начальная концентрация разряжающихся ионов. Поэтому вновь создаются условия для возникновения следующего слоя. Периодичность процессов роста приводит к формированию на катоде кристаллов, состоящих из множества субзерен слоистого типа с образованием ступеней из плоскостей. В результате тепловых флуктуации ступень содержит некоторое число трёхмерных входящих углов – изломов. Присоединение новой частицы к излому не изменяет энергии поверхности и поэтому является элементарным актом роста кристалла. Связь поверхностной энергии с теплотой кристаллизацией позволяет заключить, что для веществ и температур, в которых изменение энтропии при кристаллизации таково, что $D \frac{S}{k} > 4$, все плотноупакованные грани – гладкие. Переход от шероховатости к огранению возможен при изменении концентрации в двухкомпонентных системах. Если $D \frac{S}{k} < 2$, то поверхности любой ориентации шероховаты. При $2 \leq D \frac{S}{k} \leq 4$ отдельные гладкие грани сосуществуют с шероховатыми поверхностями. Зависимость свободной энергии и скорости кристаллизации от ориентации поверхности имеет острые (сингулярные) минимумы для гладких (сингулярных) граней и округлённые (несингулярные) для шероховатых поверхностей. В результате необратимое присоединение частиц к кристаллу, т.е. его рост, возможен только когда

на его поверхности есть изломы. На шероховатых поверхностях плотность изломов велика, и рост вдоль нормали к поверхности возможен практически в любой точке, такой рост называется нормальным. Таким образом, движущей силой электрокристаллизации служит разность потенциалов между шероховатостью поверхности металла и раствором электролита, образование и рост кристаллов на поверхности электрода в результате протекания электрохимической реакции. Имеет много общего с кристаллизацией из раствора, но в отличие от этого процесса в условиях электрокристаллизации происходит акт переноса заряда, который предшествует встраиванию атомов в места роста кристаллов или протекает одновременно с ним.

Зарождение кристаллов в условиях электрокристаллизации требует превышения электрохимического потенциала системы $\Delta\bar{m}$, пропорционального перенапряжению ε , $\Delta\bar{m} = nF\varepsilon$ где n - число участвующих в реакции электронов; F - постоянная Фарадея. Нуклеация в объеме раствора начинается путем образования трехмерных зародышей, т.е. частиц, размеры которых соизмеримы по всем кристаллографическим направлениям. Для малых перенапряжений - ε кинетика электрохимических нуклеации описывается классической флуктуационной теорией, согласно которой в результате флуктуационных процессов присоединения и отрыва частиц в маточной среде возникает набор кластеров, распределенных по размерам при зарождении новой фазы. Частоты присоединения и отрыва частиц для электрохимических систем определяются величиной перенапряжения и зависят от кривизны поверхности кластеров и адсорбционных характеристик. Вероятность возникновения кластера данного размера определяется законом распределения Больцмана, а кинетика - частотами присоединения и отрыва частиц. Кластер, присоединение атома к которому делает его устойчивым к дальнейшему росту при данном перенапряжении, называется критическим зародышем, работа образования которого для гомогенного зарождения равна: $A = \Phi \frac{V^2 \varepsilon^3}{(nF\varepsilon)^2}$, где Φ - фактор формы зародыша; V - молярный объем кристаллической фазы; ε - удельная межфазная поверхностная энергия [2, 3]. Соответственно скорость зарождения кристалла при температуре T описывается уравнением: $I = k \exp\left(-\frac{A}{kT}\right)$, где k - постоянная Больцмана. Для систем с высокими значениями тока обмена (электрод Pb) в небольших интервалах изменений ε коэффициент k остается постоянной величиной и наблюдается линейная зависимость $\lg I$ от $\frac{1}{\varepsilon^2}$. Число атомов в зародыше остается неизменным в некотором интервале перенапряжения [2, 3, 4].

Кинетика электрокристаллизации осуществляется фазовым переходом ионов из раствора по направлению атома в кристаллической решетке металла при этом протекает через ряд стадий: разряд иона с образованием адатомов, их поверхностная диффузия к месту роста и встраивание в кристаллическую решетку. При низких перенапряжениях (< 30 мВ) для Cu скорость процесса определяется поверхностной диффузией. Адатомы могут нести некоторый электрический заряд вследствие частичного разряда ионов. Вероятность разряда иона непосредственно на поверхности грани с последующей диффузией адатомов к месту роста зависит от концентрации ионов в растворе, энергии их десольватации и энергии связи атомов в кристаллической решетке. Предполагается, что преимущественный разряд ионов в месте роста может происходить при энергии сублимации (характеризующей энергию связи атомов в решетке) более 300 Дж/моль. Расположение частиц в кристалле упорядочено, и их энтропия S_k меньше энтропии S_c в неупорядоченной среде раствора. Поэтому снижение температуры T при постоянном давлении p ведёт к тому, что химический потенциал вещества в кристалле $m_k = e_k - TS_k + p\mu_k$ становится меньше его потенциала в исходной среде: $m_c = e_c - TS_c + p\mu_c$. Здесь e_k, e_c, μ_k, μ_c - энергии взаимодействия частиц и удельный объём вещества в кристаллическом и неупорядоченном состояниях (фазах), S_k и S_c - энтропии.

Таким образом, динамика роста покрытия осуществляется за счёт частиц материала, реагирующих на действия электрического поля. Сложной задачей является обеспечение прохождения тока в среде электролита, в наших условиях его роль выполняет полиэтиленгликоль 400.

Исходя из этого, внутреннее строение материала напрямую подчиняется внешним электрическим полям, реагирует на их изменение, что сопровождается перестройкой и формированием поверхностей трения при нестабильном энергетическом состоянии. Появляется техническая возможность осуществлять процессы управления и образования поверхностных и межповерхностных плоскостей в условиях трибологического воздействия.

Следует отметить, что при разряде в газах, который всегда есть в жидкостях имеющих контакт с атмосферой, есть общая черта на всех частотах от 10^2 до 10^{15} Гц число столкновений электрона v при минимуме $E_{пр}$ пропорционально частоте приложенного напряжения [5]. По мнению Эдлера, вблизи электрода имеется слой газовых пузырьков, электропроводность и теплопроводность которого значительно меньше, чем у жидкости. При наложении поля, на газовом слое возникает градиент температуры с максимальной температурой на границе его раздела с жидкостью.

При повышении напряжения поля эта максимальная температура возрастает и, когда она становится равной температуре кипения, происходит пробой. Решая уравнение теплового баланса при условии, когда $T_{max} = T_{кип}$, Эдлер находит: $j^2 \rho_1 = \frac{2k}{a^2} (T_{max} - T_0)$, здесь j – плотность электрического тока; ρ_1 – удельное сопротивление газового слоя; k – теплопроводность газового слоя. $T_{max} - T_0$ – температура.

Скорость вольтизация (δ) растёт с уменьшением давления, т.к. чем меньше давление, тем больше радиус газового пузырька и его поверхность, следовательно, большее число молекул жидкости, которые окружают пузырёк, могут подвергаться бомбардировке ионами. Отсюда – с уменьшением давления должно уменьшаться пробивное напряжение. Чем меньше радиус кривизна электрода тем больше напряжённость поля на его поверхности, тем, следовательно, чаще должны отрываться пузырьки, кроме того механизм процесса трения сбивает пузырьки которые мигрируют по объёму жидкости а поэтому должно быть ниже пробивное напряжение.

Если принять, что пробой происходит за один полупериод, то время разряда, пропорциональное вышеуказанному времени Δt должно быть не более $T/2 = 1/2f$. Следовательно, с увеличением частоты Δt уменьшается, т.е. электрическая прочность должна возрастать, что наблюдается, например, для трансформаторного масла в области низких частот. Однако при дальнейшем повышении частоты в область высоких частот прочность понижается, что связано, видимо, с переходом к тепловой форме пробоя. Исследование пробоя необезгаженных жидкостей на импульсном напряжении показали, что пробивное напряжение не зависит от внешнего давления. Это указывает на значительную длительность развития процесса пробоя жидкости, связанную с наличием газовых пузырьков [5].

В неочищенных жидкостях пробивное напряжение определяется действующим значением (тепловой характер пробоя), в очищенных - амплитудным (электрическая форма пробоя). Более сильное влияние примесей и загрязнений как жидких, так и газообразных сказывается на низких частотах. Увеличение электрической прочности трансформаторного масла происходит при фильтрации и сушке (при частоте 50 Гц - втрое, на частоте 10^5 Гц - только на 30%).

Для многих жидкостей значения пробивного напряжения от температуры имеют максимум при температурах 30-80°C, величина которого уменьшается с ростом частоты (в пределах 0,4-12 МГц). Кривая тангенса угла диэлектрических потерь при температуре максимума проходит через минимум.

Таким образом, научная гипотеза использования технологии переноса материала (донора) в средах обладающих высоким электрическим сопротивлением состоит, в понижении параметра проводимости тока в рабочей жидкости. Предполагаемые пути реализации процесса переноса материала обусловлены частотными и температурными параметрами. Деформационная составляющая поверхности трения повышает условия электрокристаллизации и образования защитных плёнок с помощью направленного регулируемого электрического сигнала.

Актуальность. Развитие машиностроения, особенно тяжёлого, применяет сложные устройства для передачи усилия на тяжелонагруженные механизмы, которые в свою очередь усложняют конструкцию и увеличивают удельную нагрузку на силовые агрегаты гидравлических систем, в первую очередь насосов. Работоспособность агрегатов, гидро или масляной систем, зависят от расчётных параметров (изменение которых на 2..3 мкм плунжерных пар и 10...20

шестерёнчатых), условия которых необходимо поддерживать. В связи с этим наиболее эффективно использовать безразборные технологии восстановления в процессе работы или на специальных стендах требуют разработки новых методик и технологических приёмов для решения поставленной задачи. Перспективным и наименее изученным направлением трибологии являются процессы управления перемещением продуктов износа с использованием внешних источников энергии.

При микронном износе поверхностей, массовая доля восстанавливаемого материала

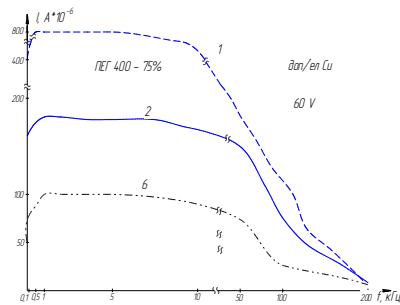


Рис.1. Электропроводность ПЭГ-400 концентрацией 75% в зависимости от частоты электрического сигнала используя вспомогательный электрод медь: 1 - переменный ток; 2 – однополупериодный ток; 6 - прерывистое напряжение со скважностью 6 Гц;

составляет доли процентов от массы изделия. Использование технологий наращивания поверхности в процессе работы с помощью внешних источников энергии один из путей решения задачи. Обычный путь восстановления прецизионных пар трения трудоёмкий и финансово затратный, требующий точности исполнения на всех этапах технологического процесса. В настоящее время трибология не располагает теоретическими и экспериментальными работами

относительно управления процессами изнашивания и восстановления деталей пар трения под действием внешних источников электрической энергии в средах с высоким удельным электросопротивлением.

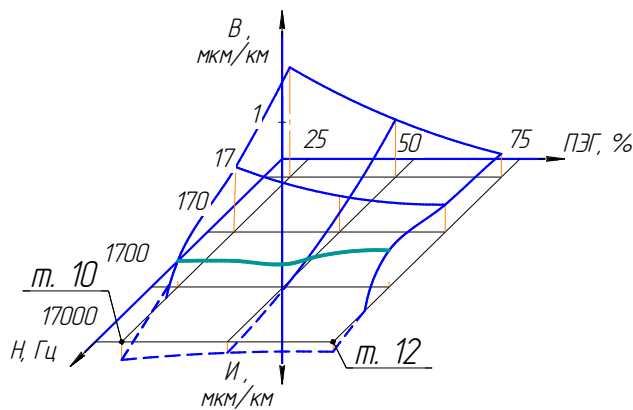


Рис. 2. Трибологические параметры Ст 2 по стеклу в среде ПЭГ от плотности среды и частоты подаваемого сигнала (вспомогательный электрод медь)

Для изучения процессов восстановления проведены исследования направленные на получение поверхностных защитных плёнок при трении под действием внешнего электрического поля высокой частоты. В связи с этим для определения электропроводных свойств смазывающей жидкости, использовали полиэтиленгликоль 400 концентрацией 75%, это поверхностно активное вещество, обладающее смазывающими свойствами, растворяется в воде, при концентрации более 75% практически не электропроводно. На

основании экспериментальных исследований (рис. 1, кривая 2) можно сделать вывод, что на режиме однополупериодного выпрямленного тока проходящего через зону контакта образца со стеклом от вспомогательного электрода, его величина составляет 0,4... 0,2 А, в диапазоне частот от 1 кГц до 5 кГц. Таким образом, эффективный рабочий диапазоном тока в среде ПЭГ400-75% наблюдается начиная с 1 кГц.

Для определения трибологических характеристик зоны контакта в ПЭГ 400 использовали исследовательский комплекс [6]. Установили, что при трении стали 2 по стеклу (рис. 2) в зависимости от частоты подаваемого сигнала в пределах концентрации 75% ПЭГ 400 повышаются параметры восстановления поверхности на частоте от 1 кГц до 2 кГц. Используя медный вспомогательный электрод, где следует отметить, что повышение линейных размеров образца наблюдается в частотном диапазоне 1000 Гц до 1700 Гц.

Трибологические показания при концентрации ПЭГ 400-25% объясняются преобладающим электрохимическим процессом, на которые активно влияет количество воды. При этом величина тока достигала 0,6...0,8А.

С повышением концентрации ПЭГ-400 до 75% повышаются смазывающие свойства среды, но увеличивается электросопротивление до 1,5 мОм, отчего понижается влияние электрохимической ячейки, при этом ток падает до уровня 0,2-0,3 А на частоте 1 кГц. Дальнейшее повышение частотного сигнала до 17 кГц (точке 10 рис. 2) с концентрацией 25% ПЭГ-400, трибологические параметры образца характеризуются гладкой поверхностью без видимых вторичных структур, что увеличивает износ материала. Изменение концентрации ПЭГ 400 до 75%, увеличивает износостойкость, за счёт повышения смазывающих свойств жидкости.

Условия переноса материала вспомогательного электрода на поверхность трения, характеризуются энергетической нестабильностью поверхности, которая создаёт условия для формирования электрокристаллизационных процессов вспомогательного материала (в данном случае меди). Таким образом, увеличение частоты электрического сигнала, провоцирует уменьшение электросопротивления рабочей жидкости, что способствует прохождению электрохимического процесса при трибоэлектрохимических процессах. Вибрационный сигнал, исходящий от перемещения пары трения наиболее ощутим на уровне частот от 1 кГц до 8 кГц и достигает мощности -20 дБ. На высокочастотной слагаемой отмечается значительное уменьшение силы вибрации до -60 дБ. Мощность вибрационного сигнала говорит об активных поверхностных превращениях, выраженных в изменении дислокационной структуры и образования трещин.

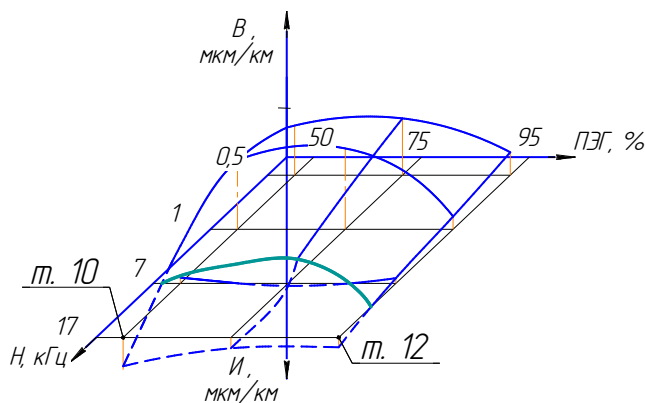
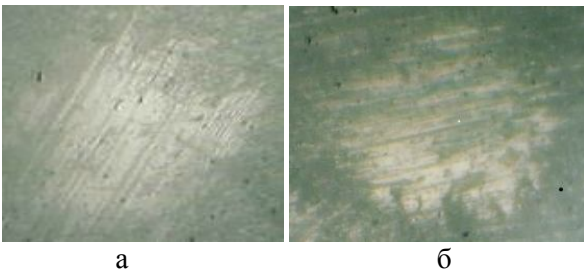


Рис. 3. Трибологические параметры Ст 2 по стеклу в среде ПЭГ от плотности среды на частоте электрического тока 1 кГц подаваемого сигнала через вспомогательный электрод (медь)

клеммы генератора ГЗ-33 и подключённым последовательно к электронному прерывателю с частотой скважности 6 Гц. Электрический сигнал 1 кГц модулированный 6 Гц от вспомогательного электрода (медь) через среду ПЭГ 400-75% к поверхности трения образца о стекло контролировали осциллографом. Низкочастотная составляющая изменяет внутреннюю структуру материала [7] приводит её в нестабильное состояние. Кроме этого, деформационная составляющая, обусловленная процессами трения, вместе с деформацией созданной низкочастотным импульсом, создают энергетическую нестабильность на поверхности трения. Образец сталь 2 (катод) технологически подключали к нулевой клемме. Для модельных исследований и чистоты эксперимента использовали контртело - стекло. Таким образом, обеспечивали направление прохождения ионов вспомогательного электрода на поверхность трения пары сталь 2 –стекло, в рабочих средах ПЭГ 400 концентрацией от 50% до 95%.

Принимая во внимание исходящие вибрационные параметры пары трения и изменение электрического сопротивления зависящего от частоты электросигнала, напрашивается вывод, что необходимо рассмотреть обратный процесс воздействия внешних энергетических составляющих на перенос материала донора.

Для дальнейших исследований использовали электрический сигнал частотой 1 кГц снятые с положительной



а б
Рис 4. Характер пятна контакта трибоэлектрохимического восстановления стали 2: а) начало наработки, б) образование трибоплёнок.

Результаты трибологических исследований представлены на рис. 3, где видно, что при концентрации ПЭГ 400-75% на поверхности в зоне контакта и вокруг неё скапливается материал «донор» рис. 4б. Условия его нанесения в зоне трения и накопления вокруг пятна контакта объясняется энергетическим состоянием материала. В местах фактического контакта рис.4а поверхность трения накапливает деформационную составляющую в свежее образованных зоны материала, куда активно осаждаются ион «донора» (б). Таким образом механизм трения

имеет вид намазанных участков на поверхности металла. Конгломераты продуктов износа отличаются по составу и механизму образования от порошковых. Их внешний вид показывает, что мельчайшие частицы объединяются в конгломераты за счёт величины энергетического состояния, и постоянно попадают в зону трения, отчего образуются дополнительные плёнки в центре пятна контакта.

Выводы:

Таким образом, гипотеза основной идеи включает:

1. условия изменения параметров электронной оболочки образовавшихся защитных плёнок в процессе трения;
2. рассмотрение возможностей перемещения материала на поверхность трения, учитывая её нестабильное состояние;
3. изучение и определение возможности управления прохождением электрического тока с целью восстановления поверхностей трения в противоизносных и других жидких средах;

1. А.Я. Алябьев, Ю.М. Болдырев, В.В. Запорожец. Ремонт летательных аппаратов. – М.: Транспорт, 1984. – 422 с.
2. К. Феттер. Электрохимическая кинетика. Пер. с нем. - М.: Транспорт, 1967. – 367с.
3. Р.Д. Каишев, А.И. Данилов, Ю.М. Полукаров. Избранные труды "Успехи химии". - София, 1987. Т. 56. - С. 1082-1104.
4. К.М. Горбунова, П.Д.Данков. Избранные труды "Успехи химии". - София, 1948. Т. 17. - С. 710-32.
5. Г.А. Воробьёв, Ю.П. Похолков, Ю.Д. Королев, В.И. Меркулов Физика диэлектриков. Томский политехн.ун-т Изд ТПУ, Томск 2003. - 243 с
6. Пристрій для дослідження матеріалів на тертя та зношування. Патент на корисну модель № 36600, G01N 3/56, Заявка u200809663, 23.07.2008. Опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20. – 3 с.
7. Онищук С.Г., Лобунец Е.Ю. Влияние магнитного поля на пластичность материала при поверхностно-пластической обработке с применением энергии магнитного поля. // Важке машинобудування. Проблеми та перспективи розвитку. Матеріали третьої міжнародної науково-технічної конференції 31 травня - 3 червня 2005 року / Під загальною редакцією Ковальова В.Д. - Краматорськ: ДДМА 2005. - 116 с.