

УДК 620.17:531.44

Э.А. Ткаченко, д-р техн. наук, проф.
Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск
т/ф (056) 374-82-17, e-mail: texmash@ua.fm

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ РЕНОВАЦИОННЫХ СЛОЕВ ИЗ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ W/Cu/Ni В ТРИБОСОПРЯЖЕНИИ

Рассмотрены вопросы применения трибомеханических методов активации порошковой смеси компонентов системы W/Cu/Ni в технологии формирования реновационных слоев на поверхностях подвижных сопряжений. Проанализированы химические превращения в процессе механохимического синтеза реновационных слоев на стадии приработки поверхностей сопряжения. Установлены допустимые и предельные размеры диспергируемых частиц, обеспечивающие эффективные условия формирования износостойких покрытий.

Ключевые слова: трещины, диспергирование, активация, механохимия

Введение.

В последние годы широкое распространение получают технологии твердофазного синтеза структурированных наноматериалов, обладающих уникальным сочетанием физико-механических и эксплуатационных свойств, которые позволяют их применение в качестве многофункциональных материалов и износостойких покрытий.

Одним из примеров объемных материалов могут служить специальные композиты на основе W/Cu/Ni, полученных методом механохимической активации порошковой смеси с последующим прессованием и спеканием [1]. Удобный в технологическом отношении прием, позволяющий реализовать импульсный подвод механической энергии активации к порошковым смесям, является их диспергирование в планетарном реакторе-активаторе [2].

Трибомеханическая обработка порошковой смеси компонентов широкого ассортимента сопровождается образованием дефектов различного типа, что активизирует подвижность элементов структуры и позволяет значительно снизить температуру синтеза наноструктурированных композиционных материалов [3]. Механическая активация при трении включает специфические поверхностные механизмы, когда локальный разогрев может быть не только результатом трения частиц, но и результатом неоднородной пластической деформации как в объеме частиц порошковой смеси, так и в микрообъемах поверхностей трибосопряжения. В твердофазных реакциях наряду с образованием активных центров большое значение имеют пластические свойства веществ компонентов системы и скорости реакций определяются в основном пластической деформацией твердых частиц порошковой смеси [4].

Размер частиц компонентов порошковой смеси заметно влияет на химическую активность контактной массы [5]. В случае крупной дисперсности частиц реакционная способность порошковой смеси ниже требуемой для формирования сплошного функционального покрытия [5]. При тонком субмикроскопическом диспергировании частиц смеси реакционная способность резко повышается и часто требует интенсивного отвода тепла из зоны реакции [6]. В большинстве случаев структурные параметры и реакционная способность при трибомеханическом воздействии

изменяются аналогичным образом. Ускорение реакции и снижение температуры синтеза объясняется образованием молекулярно-плотного контакта между частицами различного уровня наслоения компонентов смеси как результат их пластического течения под влиянием активации и диспергирования [7]. Процесс дефектообразования, происходящий в течение трибомеханической активации, усиливается при переходе от хрупкого разрушения к стадии пластического течения твердых частиц компонентов смеси [6]. Одним из главных факторов, влияющим на формирование наноструктурированного подслоя зарождающегося реновационного слоя роста, является исходный параметр микрогеометрии поверхностей сопряжения и начальные условия диффузии компонентов реакционной смеси в подповерхностный объем материалов подвижного сопряжения [7]. Без учета влияния продуктов износа поверхностей трибоконтакта и изменения химического состава компонентов порошковой смеси не возможно идентифицировать селективную роль каждого реагента порошковой смеси в сложном механохимическом механизме формирования реновационных слоев, особенно на стадии приработки поверхностей трения. В работе ставится задача с помощью модельной системы W/Cu/Ni, диспергируемой в зоне трибоконтакта из исходного состояния микропорошков порядка $\sim 1,0$ мкм, оценить роль продуктов износа и микрогеометрии поверхностей трения на формирование порождающего подслоя реновационных слоев.

Основное содержание и результаты работы.

В связи с малым свободным объемом в плотноупакованном веществе возможности перестройки атомной структуры ограничены и зависят от характера напряженного состояния. Для процессов трибомеханического деформирования поверхностных микрообъемов твердых тел трения и порошковой смеси, частицам системы W/Cu/Ni характерна релаксация упругой энергии, обусловленная возбуждением межатомных связей или изменением атомной структуры. Основным каналом последующей релаксации при трении является разрушение, излучение и выделение тепла. При образовании новой поверхности в результате разрушения или трения поверхности сопряжения открыты и геометрические ограничения для перестройки атомной структуры минимальны. Эти условия наиболее благоприятны для проявления высокой реакционной способности дефектов в реакциях частиц компонентов порошковой смеси с атомами трибоповерхностей. Деформация сдвига с присущими ей смещениями атомов относительно друг друга в трибоконтакте эффективна для структурных изменений как поверхностей подвижных сопряжений так и частиц порошковой смеси. Деформация всестороннего сжатия связана лишь с изменением межатомных расстояний и значительно реже сопровождается химическими эффектами. Локализация в тонких подповерхностных слоях трибосопряжения и замкнутом межплоскостном пространстве трибоконтакта процессов диспергирования, активации и механохимических реакций с участием порошковой смеси, протекающих одновременно в течение короткоживущих состояний, выделяет механохимические твердофазные реакции по эффективности в ряд наиболее перспективных в технологии формирования реновационных слоев и специальных покрытий элементов подвижных сопряжений. Вместе с тем из-за малого времени жизни сверхвозбужденных состояний при раздельном применении этапов твердофазных механохимических процессов их вероятность, особенно в объемных телах, невелика. Это означает, что в большинстве случаев химическую реакцию можно обнаружить только при повторяющейся механической обработке. Данное обстоятельство осложняет анализ физико-химических

процессов, особенно ту элементарную физическую стадию в твердом веществе, которая приводит к элементарному химическому процессу в результате трибомеханического воздействия. В большинстве работ по реакционной способности твердого тела исследуется влияние интегрального воздействия, что дает возможность получить информацию об основных причинах трибоактивации косвенным путем, анализируя физические и химические свойства порошковых материалов и классифицируя таким способом механохимические реакции [2-5].

Экспериментальная часть. Использование экспериментальных данных селективных исследований направлено на уточнение результатов и представлений об элементарных процессах, протекающих при трибомеханическом воздействии на порошковые компоненты системы W/Cu/Ni с примесью продуктов износа поверхностей трения.

На стадии приработки поверхностей трибоконтакта наблюдается активация поверхностей подвижного сопряжения с одновременным отделением частиц разрушения микрогеометрии элементов пар трения. При этом высота микронеровностей достигает установившейся величины, которая характеризует снижение активности процесса приработки. На данном этапе порошковая смесь выполняет с одной стороны функцию абразива, с другой стороны диспергируется в пределах допустимого размера частиц, определяемого интенсивностью подводимой механической энергии.

План постановки экспериментов включает два режима протекания реакций в смесях твердых частиц, в зависимости от интенсивности активации. При малых интенсивностях подвода механической энергии скорость реакции зависит от числа и площади точечных контактов как между компонентами смеси, так и с поверхностями трибосопряжения. При больших интенсивностях реализуется режим пластического течения для одного или всех реагирующих компонентов смеси, когда контакты из точечных превращаются в контакты по всей поверхности трудно измельчаемых частиц W и поверхностей трибосопряжения. Добавки сравнительно легких компонентов смеси меди и никеля к тяжелому вольфраму уменьшают абсолютную плотность композита на основе W/Cu/Ni. Для достижения максимально возможной плотности и облегчения синтеза компонентов системы в сплав, обладающий максимальным соотношением твердости к модулю упругости за основу принята концепция сформулированная в работе [1]: применительно к объемным материалам наличие прослоек из легкоплавкого соединения (температура плавления меди 1057°C), не растворяющегося в вольфраме, облегчает подвижность вольфрама в термонапряженном состоянии системы; никель обеспечивает связь между фазами вольфрама и меди, с одной стороны способствуя активации спекания вольфрама, а с другой растворяется как в вольфраме, так и в меди, образуя неограниченный раствор.

Экспериментальные исследования влияния дисперсности и гранулометрического состава компонентов порошковой смеси W/Cu/Ni при диспергировании в подвижных сопряжениях в процессе реновации поверхностей опор скольжения и качения проведены на испытательном стенде на базе измерительного комплекса ИВК 7607 [8]. Механохимическая активация порошковой смеси проведена в трибореакторе с полной герметизацией узла трибодиспергирования [9]. Применяется сухой и жидкий носитель смеси порошков системы в зону сопряжения. В качестве диагностических параметров используются переходное омическое сопротивление дисперснонаполненного масляного слоя, токовые сигналы мгновенных значений температуры и амплитудно-частотный спектр вибрации элементов пары сопряжения.

Трибомониторинг включает непрерывный контроль момента трения, частоты вращения и состояния фрикционно-износных и реновационных характеристик деталей узлов трения. Для получения

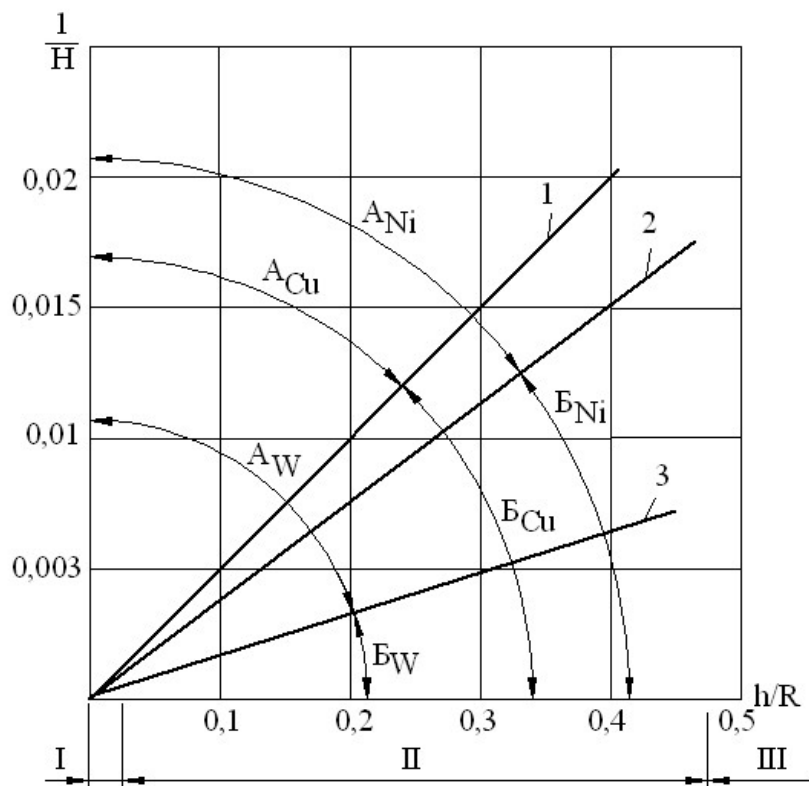


Рис. 1. Определение условий диспергирования компонентов системы W/Cu/Ni между поверхностями трибосопряжения: 1 – Cu; 2 – Ni; 3 – W; А – область без разрушения частиц компонентов смеси; Б – область диспергирования частиц; I – упругий контакт; II – пластический контакт; III – микрорезание

трении задавалась условием перехода к микрорезанию h/R (где h – величина внедрения и R – радиус сферической частицы), которое осуществляется при таких же нагрузках как и хрупкое дробление (рис.1).

Трибомеханическому воздействию подвергались системы на основе вольфрама (W, W/Cu, W/Cu/Ni). Дифрактограммы системы $W_{80}Cu_{20}$ показывают уширение линий вольфрама и меди после различной интенсивности трибомеханического воздействия, а при интенсивности выше 40 Вт/г в спектрах появляются линии фазы железа. При высокой мощности трибовоздействия появляется некоторое количество рентгеноаморфной фазы. Размер области когерентного рассеивания вольфрама уменьшается до ~ 10 нм, предельное значение которой достигается при интенсивности 10-15 Вт/г. Из-за низкой интенсивности анализ формы линий меди невозможен. В процессе трибомеханического диспергирования частиц вольфрама и его смесей в результате приработки поверхностей сопряжения в системе появляется железо, концентрация которого увеличивается пропорционально продолжительности и интенсивности трибомеханического воздействия (рис.2). При интенсивности около 50 Вт/г в режиме приработки объем компоненты железа сравнивается с количеством

Для получения сравнимых результатов использованы методы рентгеновской дифракции, электронной микроскопии согласно применяемым в работе [1] для объемных образцов. Концентрация различных элементов в переходном подслое формируемого слоя, в частности железа – продукта износа поверхностей трения на стадии приработки, рассчитывалась из интегральной интенсивности характеристического излучения данного элемента, отнесенной к интенсивности эталона. Испытания проведены на кольцевых образцах из закаленных сталей твердостью HB 300-600, которые используются в сопряжениях подшипников качения и скольжения. Вероятность разрушения твердых частиц W при

исходного вольфрама, достигая стехиометрического состава $W_{45}Cu_{10}Fe_{45}$. Появляющееся в системе железо на стадии приработки поверхностей сопряжения растворятся в вольфраме. После образования насыщенного твердого раствора $W(Fe)$ с массовой долей $Fe \sim 10\%$, железо накапливается в виде отдельной фазы. При

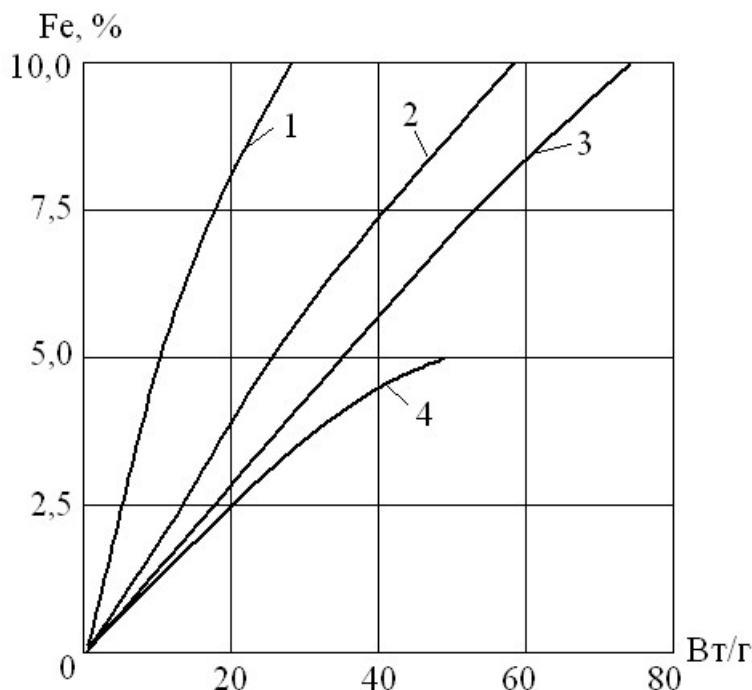


Рис. 2. Влияние интенсивности механического воздействия в сопряжении на содержание железа в смеси компонентов: 1 – W_{100} ; 2 – $W_{80}Cu_{20}$; 3 – $W_{80}Cu_{16}Ni_4$; 4 – $W_{80}Cu_{10}Ni_{10}$

средним размером порядка $1,0 \mu m$, в течение первых циклов трибомеханического воздействия резко снижается на порядок и достигает средней величины размера частиц $\sim 0,1 \mu m$. Микроанализ показал равномерное распределение компонентов по объему смеси активированных частиц. Так как частицы вольфрама значительно тверже остальных компонентов смеси, то можно полагать, что вольфрамовые частицы покрыты медно-никелевыми «рубашками». Последнее способствует эффективному перемешиванию активируемых частиц на субмикроскопическом уровне.

Термические реакции. В температурном диапазоне $600-700^\circ C$ наиболее легко происходит образование оксидной фазы $FeWO_4$. Принимая допущение, что в зоне трибоконтакта мгновенное значение температурной вспышки на пятнах фактического контакта достигает величины температуры плавления наиболее легкоплавкой составляющей, в данном случае меди, предполагается при избытке частиц железа образование фазы Fe_7W_6 . При массовой доле железа ниже $4-5\%$, в цикле спада температуры в локальной зоне разогрева элементов трибосопряжения, присутствует железосодержащая фаза $FeWO_4$, а также W и твердый раствор Cu/Ni . По мере достижения в зоне трибосопряжения установившейся шероховатости поверхности на стадии приработки поверхностей трения наблюдается снижение массовой доли железа менее $1,5\%$, при которой железосодержащие фазы не образуются. Следовательно, массовая доля железа $\sim 1,5\%$ может служить границей перехода к формированию

интенсивности 50 Вт/г параметр решетки вольфрама не изменяется, а интенсивность линии железа увеличивается.

Трибомеханическая активация W в трехкомпонентной системе $W/Cu/Ni$ сопровождается уширением линий вольфрама и уменьшением параметра его решетки, что подтверждает результаты, полученные в работе [1] при исследовании объемных образцов. Общим для различных активированных систем (W , W/Cu , $W/Cu/Ni$) является характер изменения размеров областей когерентного рассеивания и параметра решетки вольфрама, а также образование медью и никелем твердого раствора.

Гранулометрический состав порошковой смеси, состоящий в начальной стадии приработки из частиц компонентов со

реновационного слоя с двухфазной системой вольфрам + твердый раствор медь/никель. Однако наличие в переходном слое оксидной фазы FeWO_4 влияет не только на спекаемость и механические свойства порождающегося подслоя, но и на несущую способность формируемого реновационного слоя в целом.

В стадии приработки в наибольшей степени разупорядочены поверхности трения пар сопряжения, а трибомеханическое возмущение приводит к образованию квазиаморфной структуры. Возможно, что компоненты порошковой смеси с примесными частицами продуктов износа путем подавления рекристаллизации повышают устойчивость метастабильного состояния сильно разупорядоченного граничного подслоя. Протяженность отдельных зон зависит от интенсивности трибомеханического возмущения, микрогеометрии поверхностей контакта и свойств напряженных элементов пар трения.

Трибодиспергирование вольфрама. При увеличении интенсивности трибомеханического воздействия в зоне контакта первоначальная пластическая деформация компонентов смеси при формировании подслоя сменяется появлением трещин в микрообъемах композиционного наноматериала. В этом процессе преодолеваются силы межатомных связей и образуется ювенильная поверхность. Если трещина пересекает многокомпонентную дисперсную структуру формируемого реновационного слоя, происходит его разрушение не только в плоскости нормальной к поверхности трения, но и в плоскости простирающегося слоя, огибая и пересекая частицы вольфрама. Диспергирование несвязанных частиц порошковой смеси происходит по двум различным механизмам: под действием напряжений сдвига и хрупкого излома. Каждый из этих процессов имеет место при трибомеханическом диспергировании компонентов порошковой смеси – скользящий раскол или хрупкий излом зависят от свойств материалов частиц и локальной температуры контактов. Тенденция к хрупкому расколу твердых частиц W и оксидных соединений с железом (до 5% Fe масс. доли) увеличивается с ростом интенсивности трибомеханического воздействия. В устье трещины возникают напряжения, концентрация которых вызывает микропластическую деформацию на фронте трещины. Чем больше пластически деформированный объем частиц смеси, тем больше энергия возмущения структуры требуется для зарождения и ускорения процесса раскалывания. Энергия, затраченная на раскол, может в $10-10^6$ раз превышать свободную поверхностную энергию [5]. В устье трещины напряжения превышают предел текучести и предел прочности на разрыв атомарных связей. В процессе преобразования трибомеханической энергии реализуется высокоактивное плазмоподобное состояние с высоким содержанием свободной энергии в твердых частицах. Кратковременно эквивалентная температура достигает величины 10^5K и выше [5]. Локализация возбуждения в узком объеме трещин способствует быстрой релаксации, что является характерным свойством поверхностей скола. При динамическом воздействии достаточной интенсивности, образование трещин в результате блокировки дислокаций, является наиболее вероятным механизмом разрушения. Концентрация трещин и внутренних напряжений в частицах W непрерывно уменьшается по мере снижения размеров диспергируемых частиц. Однако количественный анализ локального состава в областях с повышенным содержанием железа показал, что фаза FeWO_4 в ряде случаев перемешана не только с фазой вольфрама, но с фазами медь/никель. Конкуренция этих двух процессов при увеличении массовой доли железа выше 10% проявляется в снижении твердости при очень высокой интенсивности трибомеханического воздействия. Последнее определяет оптимальные режимы трибомеханической активации в зоне трения на стадии

приработки поверхностей и формирования переходного подслоя. Глубина внедрения частиц W и их количество уменьшаются с ростом твердости материалов трибосопряжения. Эти показатели оказывают противоположное влияние на износ тел пары трения.

Важным свойством материалов тел сопряжения при трении является не только способность поглощать субмикрочастицы ингредиентов W/Cu/Ni, но и удерживать их. Эта способность может быть оценена адгезионными свойствами на границе раздела переходного подслоя и формируемого реновационного слоя. Физическая сущность перехода к состоянию структурного роста реновационного слоя обусловлена принципом экранирования, когда в процессе трения исключаются любые виды взаимодействия поверхностей и разрушения основного материала элементов подвижных сопряжений. Устойчивость состояния структурной приспособляемости обусловлена динамическим равновесием и саморегулированием процессов образования и разрушения вторичных защитных структур и молекулярно плотных агрегатов активированных частиц смеси.

Раскрытие физических механизмов структурного строительства переходного подслоя позволяет обоснованно управлять процессом приработки в направлении максимального сокращения времени формирования износостойкого покрытия. Механические характеристики качества технологической поверхности, описываемые показателями микроскопического масштаба в процессе приработки в механо-активированной среде порошковой смеси, уступают место показателям субмикроскопического масштаба в стадии роста реновационного слоя с физико-химическими характеристиками поверхности трения.

Определение стационарной области существования нанокристаллических структур, характеризующих приспособляемость при конкретных термодинамических условиях трения поверхностей подвижного сопряжения в среде активированных компонентов системы W/Cu/Ni, требует дополнительных исследований.

Заключение.

Трибомеханическая активация компонентов системы W/Cu/Ni в формировании переходного подслоя на стадии приработки поверхностей сопряжения играет исключительно важную роль в несущей способности функциональных покрытий и реновационных слоев. Возможность плотной упаковки субмикроскопических кристаллитов вольфрама в медной «рубашке», как наиболее легкоплавном компоненте системы, и никеля, обеспечивающего связь между прослойками меди и матрицей вольфрама, инициирует образование наноструктурированного композиционного материала покрытий. Отделение продуктов износа поверхностей трибосопряжения и насыщение железосодержащими компонентами порошковую смесь W/Cu/Ni ограничивает интенсивность трибомеханической активации на стадии приработки на уровне 40Вт/г.

Список литературы:

1. Стрелецкий А.Н. Механохимическая активация и спекание вольфрама и его смесей с медью и никелем / А.Н. Стрелецкий, В.К. Портнов, А.В. Леонов и др. // Химия в интересах устойчивого развития, №10, 2002.-С.245-254.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.- 303с.

3. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ. // Успехи химии. 75 (3), 2006.-С.203-216.
4. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах. // Успехи химии, 1984, т.53, №11.-С.1769.
5. Хайнике Г. Трибохимия. М.:Мир, 1987.-584с.
6. Ткаченко Э.А. Самоорганизация механической активации и механохимических твердофазных реакций геомодификаторов трения в подвижных сопряжениях // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. ДонНТУ, 2014, вып. 1(47).-С.
7. Ткаченко Э.А. Восстановительная технология размерного износа подвижных сопряжений в среде геомодификаторов трения / Э.А. Ткаченко, В.Г. Гришин, К.Э. Ткаченко // Теория и практика металлургии. 2012, №4(87).- С.53-59.
8. Ткаченко Э.А. Нанотехнология компенсации размерного износа подвижных сопряжений элементов машин. / Э.А. Ткаченко, Д.А. Кононов // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. ДонНТУ, 2012, вып. 1, 2(44).-С.255-263.
9. Ткаченко Э.А. Уплотнение осей вращающихся подшипниковых узлов манжетами с самокоррекцией контактного давления уплотнительных кромок / Э.А. Ткаченко, В.С. Гришин, В.А. Ермократьев // Подъемно-транспортная техника, 2011, №2.-С.26-42.

Надійшла до редколегії 20.05.2014р.

Е.А. Ткаченко

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ РЕНОВАЦІЙНИХ ШАРІВ З ПОРОШКОВОЇ СУМІШІ W/CU/NI В ТРИБОСПРЯЖЕННІ

Розглянуті питання застосування трибомеханічних методів активації порошкової суміші компонентів системи W/Cu/Ni в технології формування реноваційних шарів на поверхнях рухливих сполучень. Проаналізовані хімічні перетворення в процесі механохімічного синтезу реноваційних шарів на стадії прироблення поверхонь сполучення. Встановлені допустимі і граничні розміри часток, що диспергують, які забезпечують ефективні умови формування зносостійких покриттів.

Ключові слова: тріщини, диспергування, активація, механохімія.

E.A. Tkachenko

FEATURES OF MECHANO-CHEMICAL OF PROCESSES OF FORMING OF RENOVATION OF LAYERS FROM POWDER-LIKE MIXTURE OF W/CU/NI IN TRIBOCONJUGATION

The questions of application of tribomechanical methods of activating of powder-like mixture of components of the system W/Cu/Ni are considered in technology of forming of renovation layers on the surfaces of movable interfaces. Chemical transformations are analysed in the process of mechano-chemical synthesis of renovation layers on the stage of earning extra money of surfaces of interface. The possible and maximum sizes of the dispergated particles, providing the effective terms of forming of wearproof coverages, are set.

Keywords: cracks, dispergating, activating, mechanochemistry.