

## ДО ПИТАННЯ РОЗВИТКУ ТЕОРЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ ВИБОРЧОГО ПЕРЕНЕСЕННЯ

**С.В. Друмов**, студент магістратури, **А.М. Євдокимова**, доктор техн. наук

*Одеський державний аграрний університет*

*Розглянуто питання про перспективу розвитку теоретичної моделі виборчого перенесення. Показано основні напрямки, які підлягають досліджень на базі сучасних уявлень механізмів тертя і зносу пар тертя в присутності мастильної середовища, що ініціює фізико-хімічні взаємодії поверхневих шарів зі сталлю.*

**Ключові слова:** тертя, середа, виборче перенесення, моделі, сталь, мідь, знос.

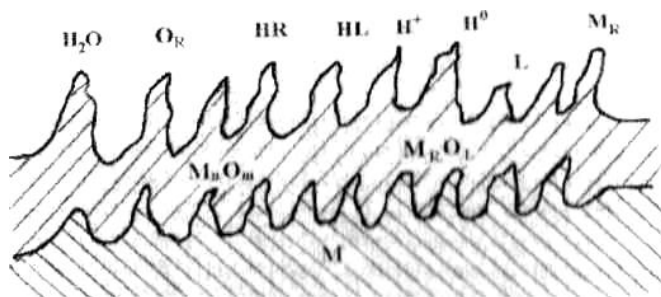
**Вступ.** При проведенні трибологічних досліджень, а також при вивченні виду сталевих поверхонь тертя на них часто виявлялися сліди або плями міді, перенесеної з бронзових контртіл і мідних трубопроводів. Ці плями найчастіше не покривали всю сталеву поверхню, хоча і впливали на знос в сторону зменшення. Тільки лише в кінці п'ятдесятих років двадцятого століття це явище стало предметом досліджень і названо «виборчим перенесенням» або «безізносністю» [1,2]. З цього питання спочатку було багато суперечок і заперечень і особливо через оформлення патенту на відкриття з мотивуванням опонентів про популярність явища. В результаті заявка була визнана і з Москви двом вченим проф. Д.Н. Гаркунову і проф. І.В. Крагельському був виданий документ про відкриття [3].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Проведений аналіз останніх досягнень показує, що це питання втратило свою гостроту обговорень і було прийнято як само собою зрозумілим. Крім того, було встановлено, що при виборчому перенесенні не обов'язково повинна брати участь мідь [4]. Створювані при терті в умовах ВП характерні покриття (сервовітні плівки) не володіють високими механічними властивостями, що забезпечують високу зносостійкість покриття протягом якогось досить тривалого часу. Однак через деякий час сервовітні плівки зникали, і зношування йшло звичайним порядком, як ніби і без цих плівок. Використання ефектів ВП виявилось перспективним, як альтернатива традиційним покриттям для зміцнення, захисту і обробки поверхонь деталей.

**Мета досліджень.** У зв'язку з викладеним була поставлена мета вивчити на більш високому рівні механізм виборчого перенесення і створення ймовірних моделей його утворення і розвитку з урахуванням сучасних уявлень триботехники і фізико-хімічної механіки.

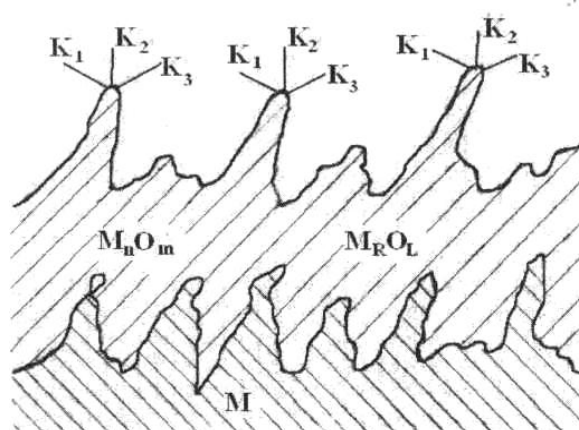
**Результати досліджень.** Розглянемо можливі передумови і варіанти, які можуть бути прийняті при створенні моделей виборчого перенесення в різних умовах змащування поверхонь. При цьому відзначимо, що

необхідність розробки таких так званих моделей [4] пов'язана з недостатньою вивченістю процесів ВП та можливістю його ініціювання на поверхнях тертя деталей з різних матеріалів. Утворення комплексів (хелатів) на основі органічних з'єднань з металами (трібокоординація) є привабливою і, на нашу думку, єдиною матеріальною основою існування явищ виборчого перенесення. Тому при терті металів в стандартних маслах, що містять незначну кількість спеціальних комплексоутворюючих компонентів, відбуваються як хімічні, так і трибохімічні взаємодії, що призводять до виникнення на поверхні тертя складних з'єднань. Зміна фізико-хімічних властивостей поверхневих шарів при терті обумовлено адгезійно - деформаційними явищами, впливом ПАР, електричних зарядів і ін. Це відбувається завдяки наявності в будь-яких маслах органічних кислот, спиртів, води і інших активних компонентів, в яких в статичних умовах частково розчиняється метал поверхонь тертя або сторонній (плакуючий) метал, що знаходиться в зоні тертя. При цьому відбувається адсорбція металу на шар оксидів металу, складаючого метал поверхні тертя. Силова взаємодія на контакті викликає процеси деформації як граничних шарів мастила, так і приповерхневого шару металевих поверхонь тертя. Зміна потенціалу металу щодо мастильного середовища впливає на твердість і інші фізико-механічні властивості металів, а також на тертя, що має екстремум поблизу потенціалу нульового заряду. Адсорбційні шари, розподілені тонкими структурами на поверхні конденсованої фази, отримали назву граничних. На відміну від перехідних шарів конденсованої фази, товщина яких зазвичай не перевищує радіус молекулярного дії, граничні шари є шарами адсорбційного походження. Граничний адсорбційний шар на поверхні конденсованої фази (твердої або рідкої) знаходиться під дією її поля. Його властивості сильно відрізняються від властивостей об'ємної фази адсорбованої речовини. В результаті на поверхні тертя утворюється граничний шар з фізично адсорбованих частинок. При цьому адсорбуються вихідні та диссоційовані молекули масла, води (розчинника), навколишнього середовища -  $O_2$ ,  $CO_2$ , металу поверхні тертя, плакуючого металу і ін. В кінцевому підсумку на поверхні тертя утворюється прикордонний шар складного складу (рисунок 2.1), що складається з фізично адсорбованих молекул масла, води, продуктів дисоціації масла і продуктів його диссоціативної адсорбції. Молекули масла розташовані на поверхні тертя на товщину, порівнянну з довжиною хімічного зв'язку, проте їх адсорбційна спроможність може збільшуватися в разі збільшення кількості молекул з водневими зв'язками і наявності в маслі компонентів, додатково окислюють метал поверхні тертя. Швидше за все, на металі можуть утворюватися комплексні сполуки, для утворення яких масло відіграє роль ліганду. В результаті на поверхні тертя можуть утворюватися і фіксуватися комплексні сполуки (рисунок 2.2). Подальше зростання плівки комплексів на поверхні тертя відбувається в зв'язку з дифузійною іонів металу поверхні тертя або стороннього металу до поверхні розділу фаз комплексу та оксиду металу поверхні.



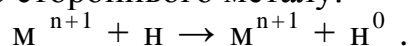
**Рис. 1.** Схема адсорбції матеріалів на робочій поверхні деталі.

При високій розчинності утвореного комплексу процес трибокоордінації триватиме до вироблення розчинника (масла). При низькій розчинності комплексу хімічна корозія практично виключається, а на поверхні розділу повинен утворюватися суцільний беспорістний шар. У зв'язку з викладеним швидкості хімічної взаємодії зростають з підвищенням температури середовища. Тому накопичення комплексів з ростом температури зростає. У практичному плані описані обставини вказують на те, що тривалість існування комплексів залежить тільки від кількості масла, яке подається і атомів металу, і, отже, вони можуть існувати в реальному вузлі тертя необмежений час, з урахуванням здатності середовища, що змазує утворювати комплексні з'єднання.

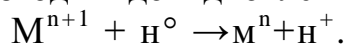


**Рис. 2.** Координаційні сполуки на поверхні тертя.

З огляду на низьку здатність стандартних мастил утворювати металохелатів, для інтенсифікації комплексоутворення слід в мастило вводити спеціальні активні речовини - комплексоутворювачі (наприклад, фреони, гліцерин і ін.). Особливу роль в хімічних явищах на поверхні тертя грає водень. В одному випадку катіони водню можуть підвищувати ступінь окислення металу поверхні тертя або стороннього металу:

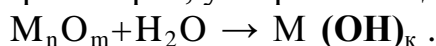


Атоми водню, навпаки, призводять до відновлення металів:



Ця обставина вказує на своєрідну ізоляцію поверхні тертя в режимі ВП від водню і можливість його витрачання на процеси трибохімічних реакцій

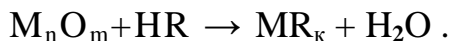
комплексоутворення (трібокоординації). Вода, постійно присутня в маслі, взаємодіє з оксидами поверхні тертя, утворюючи гідроксиди:



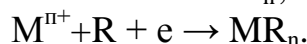
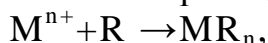
Крім усього, можлива молізація водню:



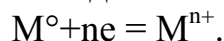
і безпосередню взаємодію оксидів з маслом



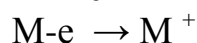
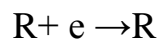
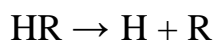
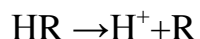
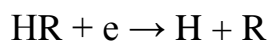
У зв'язку з тим що водень добре розчиняє залізо, будь-який метал, розчинність якого нижче, ніж заліза, здатний захищати сталеву поверхню від водню і перешкоджати водневого зношування. Зазначені реакції мають місце в поверхневому шарі, проте основними є реакції металів з маслом:

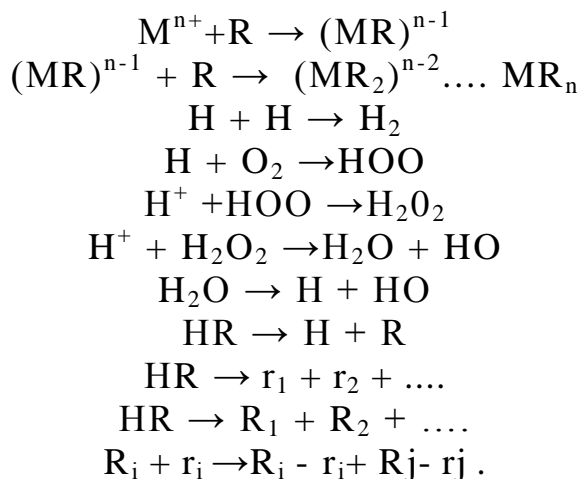


Таким чином, в результаті взаємодії з неполярними або малополярними розчинниками, характерними для звичайних масел і води, утворюється граничний шар складного складу. При цьому граничний шар на поверхні тертя представляє собою оксидний шар з розташованими на ньому шарами комплексних сполук, молекул масла, розчинника і навколишнього середовища. У такому шарі майже немає речовин, здібних створювати хелати, і відсутня можливість утворення беззносостних плівок. Реальні поверхні деталей покриті шарами оксидів та адсорбованих молекул мастила і взаємодіють один з одним при терті тільки в зоні безпосереднього контакту мікрориступів. Так, при зближенні мікрориступів відбувається деформація адсорбованих молекул на поверхні мікрориступів, оксидних шарів і поверхневого шару металу деталей, в результаті чого змінюються як геометричні, так і механічні та фізико-хімічні характеристики поверхні. Особливістю є те, що необхідна для трибокоординації енергія може бути отримана не тільки за рахунок температурних координацій масла, але і за рахунок деформацій молекул масла під взаємодією сил тертя. При цьому вертикальна орієнтація молекул масла поза зоною безпосереднього контакту нерівностей поверхонь тертя стає похилою, що забезпечує взаємодію іонів металу поверхні тертя з додатковими іонами масла. З огляду на емісію електронів з поверхні тертя [4], можна зробити висновок, що ця обставина для іонізації атомів металів вважається достатньою:



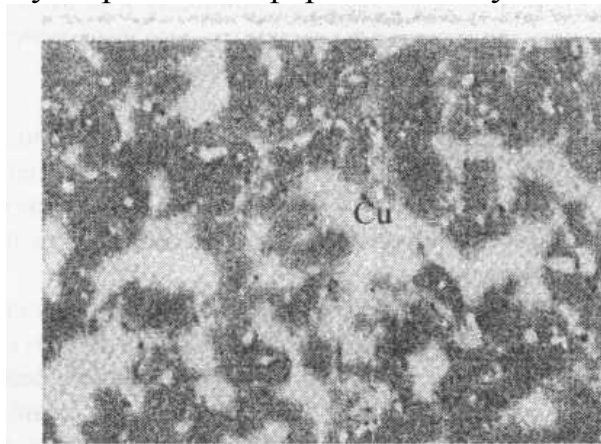
Емітовані електрони в зоні фактичного контакту при взаємодії з адсорбованими і десорбованими молекулами масла можуть давати гаму частинок радикальної, іоно-радикальної або іонної природи, що, на думку З.А. Ротенберга, забезпечує їх взаємодію з активованими поверхнями металів [5]:





Логічно припустити, що важливі для процесу трибокоординації продукти взаємодії з активними компонентами масла можуть виникати тільки в "трибоплазмі". Вихід шорсткостей поверхонь з контакту викликає негайне охолодження "трибоплазми" і "загартування" продуктів, які утворилися. При цьому комплекси, які виникли на поверхні тертя відповідно до їх сприятливого стереохімічного складу, фіксуються поверхнею тертя і повинні представляти собою хімічно пов'язані з поверхнею координаційні сполуки. Структури зі сприятливим стереохімічною будовою відповідають плоско-квадратним структурам координаційного вузла, в якому атом металу має хімічні зв'язки і з атомами оксидного шару поверхні, і з атомами підшарку. При руйнуванні оксидного шару при терті атом металу, в силу природних причин контакту ювенільних поверхонь, може мати зв'язки з атомами кристалічної решітки металу поверхні тертя. У наступних актах взаємодії мікрорівнів поверхні тертя молекули комплексу можуть зриватися з поверхні, переходячи в обсяг масла, накопичуючись в ньому, або утворювати захисний мультімолекулярний шар комплексних з'єднань, забезпечуючи при цьому за рахунок формування площин легкого ковзання зниження сили тертя. Це, в свою чергу, зменшує енерговиділення в зоні тертя, ніж знижується швидкість трибокоординації [5]. Знос тонкого шару інтенсифікує трибокоординацію, що сприяє відновленню шару за рахунок безперервного надходження з масла в систему контакту нових молекул, що породжують нові цикли трибохімічних перетворень. В результаті встановлюється специфічна рівновага, що характеризується швидкістю трибокоординації і стабільними значеннями коефіцієнта тертя і швидкості зношування. Так триває до тих пір, поки залишаються незмінними умови тертя (підведення енергії, мастила та ін.). Зміна умов тертя і накопичення трибокоординаційних з'єднань в зоні тертя призводять до зменшення сили тертя і встановленню безизносності режиму тертя, при наявності явищ «самопіддержування» безизносності плівок. Потрапляючи в зону фактичного контакту мікронерівностей, комплекс в результаті дії трибоплазми може відчувати трибовідновний розпад в ході внутрішньомолекулярних окислювально-відновних реакцій з виділенням вільного, відновленого атома металу. Цей атом фіксується поверхнею тертя, даючи початок формуванню

сервовітної плівки, яка утворюється в наступних процесах трібовідновлюваного розпаду. Рентгенографічними і електронно-мікроскопічними дослідженнями мідних шарів встановлено [6], що сервовітна плівка формується тільки в місцях безпосереднього контакту поверхонь тертя з окремих атомів в ході непереривчастої деформації. Це свідчить про те, що формування суцільних і бездефектних або малодефектних структур малоімовірно. Тому сервовітна плівка практично ніколи не буває суцільною і завжди пересичена дефектами типу вакансій (рисунок 3). Формування відбувається в кілька етапів [7,8]. Звісно ж найімовірнішим, що на першому етапі утворюються компактні кластери типу легованих киснем структур за участю металу поверхні тертя і мастильної середовища. Укрупнюючись в ході реакції і безперервно збагачуючись металом поверхні тертя або іншим металом, що знаходяться в зоні тертя, кластери утворюють сервовітну плівку, яка представляє собою зернисту структуру, просочену мастильним матеріалом, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу [9]. Ця обставина свідчить про те, що сервовітна плівка може утворюватися формально з будь-якого металу.

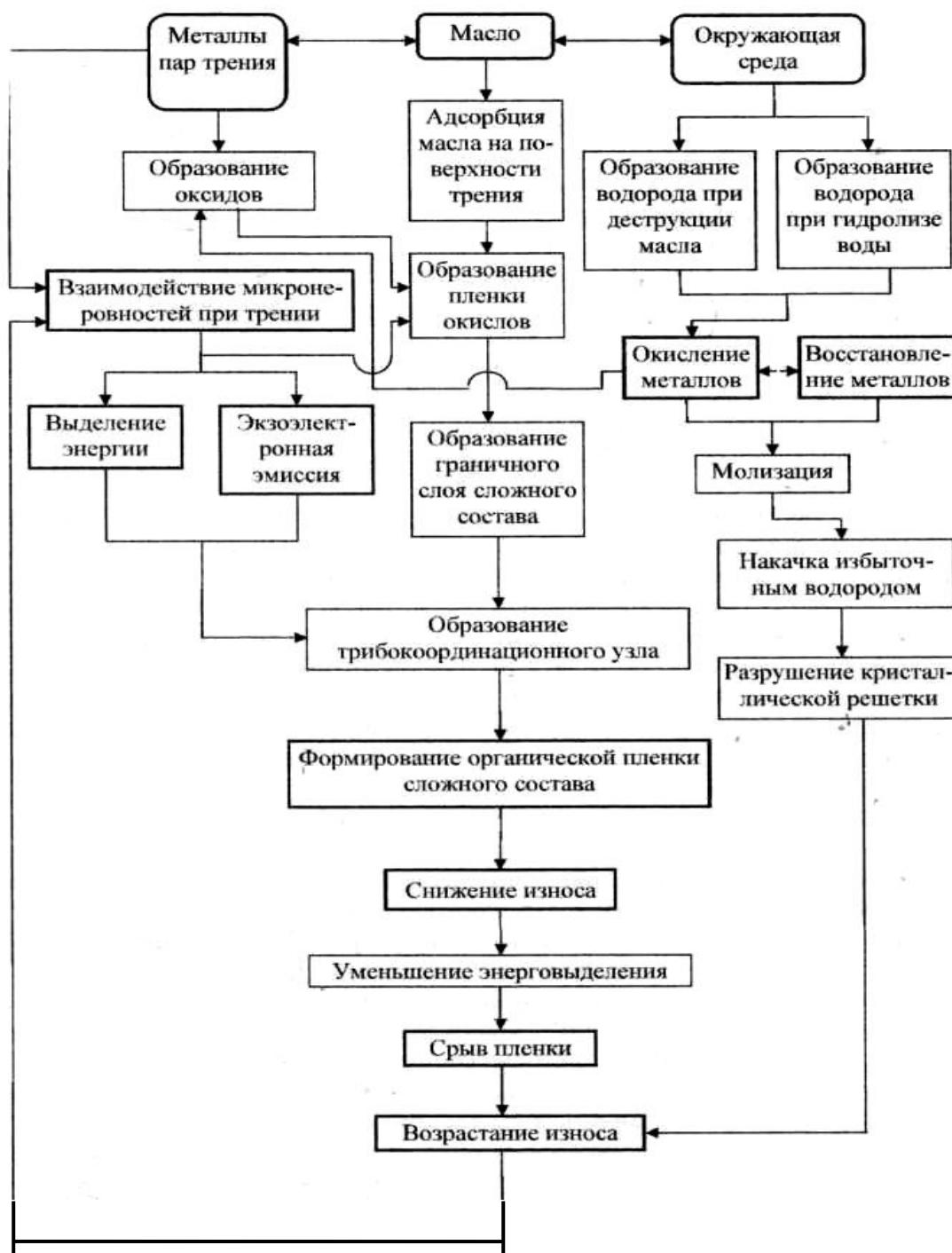


**Рис.3.** Полірована сталева поверхня з плямами мідної плівки (енергія пучка - 20 кеВ; масшт. В 10 мм - 20 мкм).

На другому етапі деформаційна складова сили тертя, до цього пов'язана з деформацією контактують металів, стає залежною в основному від властивостей сервовітної плівки, яка утворилася, зростання якої забезпечує захист основного металу від зносу. У результаті всі деформації зони контакту зводяться до деформації плівки, яка через свою структуру [10] формозмінюється без накопичення дефектів, властивих втомним процесам. Це, найімовірніше всього, має приводити до зменшення сили тертя і, отже, до зменшення енерговиділення в зоні тертя. Дана обставина приводить до зменшення швидкості трібовідновлювального розпаду комплексних з'єднань і швидкості росту сервовітної плівки. Зрив плівки або її знос за рахунок трібокоордінації призводить до повторення вказаних процесів і відновленню зношених ділянок поверхні тертя без зносу основного матеріалу вузла тертя. Викладені вище міркування покладені в основу моделі процесу тертя в режимі ВП, яка представлена на рисунку 4. Зазначена

модель дозволяє зробити припущення про неможливість ініціювання ВП без істотної кількості комплексоутворювача в зоні тертя і ставить питання про природу металу, який може створювати сервовитні плівки. Перебуваючи в мастильному середовищі сервовитна плівка, що сформувалася, не може існувати без фіксації на ній вторинних структур з молекул мастила. При цьому на поверхні сервовитної плівки реалізується так званий "серфінг-ефект" [8]. Тому можна вважати найбільш імовірним, що при трибохімічній взаємодії активних компонентів мастила з металом сервовитної плівки в місцях фактичного контакту микронерівностей виникають координаційні сполуки, які екранують поверхню сервовитної плівки, і ковзання в режимі ВП відбувається по шару комплексних сполук. У процесах формування такого шару найважливішу роль відіграють структури комплексних з'єднань, безпосередньо пов'язаних з поверхнею металу комплексних сполук. Причому комплексні сполуки повинні мати таку структуру координаційного вузла, яка максимально знижувала б стеричні труднощі при розташуванні в активних точках фрикційного контакту. Це необхідно, перш за все, для того, щоб атом металу був доступний для зв'язку з поверхнею тертя і одночасно його наявність на поверхні не повинно перешкоджати утворенню їм координаційної сфери з молекулами мастила. З найбільш поширених структур комплексних сполук з координаційним числом 4 і 6 (плоский квадрат, октаедр і тетраедр) тільки плоский квадрат відповідає вимогам мінімальних стеричних труднощів при розташуванні на поверхні тертя. Це пов'язано з тим, що при тетраедричній або октаедричній структурі координаційного вузла центральний іон металу виявляється оточеним активними молекулами масла і не може взаємодіяти з металом решітки. При структурі плоского квадрата можливість взаємодії зберігається при його паралельній орієнтації до поверхні тертя. Проблема лише в тому, що залізо ніколи не створює плоско-квадратні комплекси, і, отже, на основі заліза формування сервовитних плівок неможливо. Особливе місце в реалізації ефекту безизносності займає мідь (Cu), так як найчастіше утворює плоско-квадратні комплекси. Такий же ефект мають забезпечувати метали, схильні до утворення комплексів з чотирехкоорднованим атомом металу в структурі плоского квадрату. Такими металами є нікель (Ni), платина (Pt) і паладій (Pd). У той же час метали, що не утворюють плоскоквадратні комплекси, не можуть забезпечувати ефект ВП при терті. До таких металів відноситься залізо Fe. В цілому ж можна вважати, що в процесі приробітку основні реакції спрямовані на формування граничного шару, а в сталому режимі ВП - на його відновлення при пошкодженнях. У звичайних умовах тертя призводить до руйнування поверхонь, що труться і трибохімічному розкладанню мастильного матеріалу. В умовах ВП після приробітку за рахунок коливальних трибохімічних реакцій комплексоутворення у відкритій системі фрикційного контакту відбувається його самоорганізація і припинення зношування в результаті безперервного переносу металу-плінкоутворювача з однієї поверхні тертя на іншу з мінімізацією сили тертя в результаті реалізації "серфінг-ефекту". Необхідно відзначити, що наявність в

мастилі активних компонентів, що окислюють метал, має інтенсифікувати процеси ВП, а метали, які беруть участь в процесі комплексоутворення, повинні відрізнятися за електронними характеристиками і розчинності від заліза і утворювати плоско-квадратні комплекси.



**Рис. 4.** Модель процесу тертя в маслі.

ФНП (інша назва - ФАБО) - сучасний вид обробки поверхонь деталей, який протягом трьох десятиків років застосовується для підвищення довговічності деталей в ряді областей техніки. [11]. ФНП є економічно ефективним методом обробки будь-яких деталей і може виконуватися на підприємствах будь-якого рівня. При реалізації ФНП на деталях СТС можуть виникати



ефекти ВП, при яких на поверхнях сталевих деталей виникають антифрикційні покриття на основі міді [12,13].

**Висновки.** При терті міді або мідного сплаву по залізу або стали в середовищі комплексообразователя (гліцерину) механізм досягнення ІІ протікає у вигляді декількох стадій; перша стадія - накопичення в гліцерині металовмісних V продуктів трибохімічних взаємодії металів деталі та міді з гліцерином, освіту гліцератов заліза і міді; друга стадія - формування сервоїтної плівки і пов'язаної з нею "серфінг-плівки" в ході трибовосстановительного розпаду і хемо-сорбції координаційних з'єднань; третя стадія - самоорганізація системи за рахунок активованих третям концентраційних автоколиваний продуктів взаємодії металу-пленкообразователя з активними компонентами гліцерину, за рахунок чого відбувається самоосаження і самовідновлення пошкоджених ділянок плівки.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Левченко А. А. Пути использования физико-химической механики материалов в триботехнологии судовой техники / А.А. Левченко, В.Д. Евдокимов // Сб. докл. всесоюзной НТК по проблемам триботехники.-М., 1990. – 2с.
2. Польцер Г. Финишная антифрикционная безабразивная обработка (ФАБО) избирательный перенос / Г. Польцер, А. Фирковский и др. // Долговечность трущихся деталей машин М. : Машиностроение, 1990.- Вып. 5.- С. 86 – 122.
3. Левченко А.А. Перспективы применения фрикционного нанесения пленок для повышения износостойкости судовых машин и механизмов / А.А. Левченко, В.Д. Евдокимов, С.С. Гриденко // Сб. докл. Всесоюзной НТК «Повышение износостойкости деталей машин».- Пермь, 1988.- 3 с.
4. Левченко А.А. Пути использования физико-химической механики материалов в трибологии судовой механики / А. А. Левченко, В.Д. Евдокимов // Сб. докл. всесоюзной НТК по проблемам триботехники.-М., 1990. – 2с.
5. Коротков В. М. О наплавке клапанов стелитом / В.М. Коротков // Судоремонт флота рыбной промышленности / Мин. Рыб. Хоз. СССР.- Л., 1976.- Вып. 31.- С. 21-24.
6. Кужаров Д.С. Координационная трибохимия избирательного переноса: автореф. дисс. на соиск. ученой степени докт. техн. наук. спец. 05.02.08 «Технология машиностроения» / А.С. Кужаров. - Рига : РИХСМ, 1991.- 42 с.
7. Евдокимов В.Д. Экзоэлектронная эмиссия при трении / В.Д. Евдокимов, Ю.И. Семов. - М.: Наука, 1973. - 182 с.
8. Гаркунов Д.Н. Триботехника / Д.Н. Гаркунов. - М. : Машиностроение, 1985.- 424 с.
9. Левченко А.А. Технология повышения долговечности и трибовосстановления некоторых деталей СДВС на основе снижения наводороживания поверхностей трения этих деталей / А.А. Левченко // Проблемы техники : научно-виробничий журнал. Одеса, 2008. - № 2. - С. 6.

10. Тарапата В.В. Удосконалення суднових дизелів регенерацією якостей їх основних елементів : автореф. дис. на здобуття вчен. ступ. докт. техн. наук. Спец. 05.08.05 «Суднові енергетичні установки». - Одеса : ОНМА. - 2005. 36 с.
11. Левченко А.А. Повышение износостойкости деталей судовых машин и механизмов путем использования явлений избирательного переноса / А.А. Левченко // Проблемы техники : научно-виробничий журнал. - Одеса, 2005. №4. С. 84- 90.
12. Левченко А.А. Механизм смазывания при трении в режиме избирательного переноса и его влияние на водородный износ / А.А. Левченко // Проблемы техники : научно-виробничий журнал. - Одеса, 2006. - № 1.- С.31 -38.
13. Klameski В.Е. An entropy-based model of plastic energy dissipation in sliding. / В.Е. Klameski - Wear. - 1984. - Vol. 96, № 3. - P. 319-329.

## К ВОПРОСУ РАЗВИТИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА

Друмов С.В., Евдокимова А.Н.

**Ключевые слова:** трение, среда, избирательный перенос, модели, сталь, медь, износ.

### Резюме

*Рассмотрен вопрос о перспективе развития теоретической модели избирательного переноса. Показаны основные направления, которые подлежат исследованию на базе современных представлений механизмов трения и износа пар трения в присутствии смазочной среды, инициирующей физико-химические взаимодействия поверхностных слоев со сталью.*

## THE DEVELOPMENT OF THEORETICAL MODELS SELECTIVE TRANSFER

Drumov S. V., Evdokimova A. N.,

**Key words:** friction, environment, selective migration, model, steel, copper, wear.

### Summary

*Consider the long term development of a theoretical model of selective transfer. Shows the main directions, which are subject to research based on modern concepts of the mechanisms of friction and wear of friction pairs in the presence of the lubricant, initiating physical-chemical interaction of the surface layers with steel.*