

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис

Фізико-хімія явища вибіркового перенесення міді в динамічному контакті твердих тіл (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: orijant@gmail.com*

Розглянуті основні чинники, які визначають тертя та зношування контактуючих твердих тіл та способи підвищення їх антифрикційності та зносостійкості, серед яких чільне місце набуло явище вибіркового перенесення металів, переважно міді, у динамічному контакті двох поверхонь. Приведені види самочинного виникнення систем автокомпенсації процесів зношування та зниження тертя під час вибіркового перенесення металу. Проаналізовані механізми утворення сервовитної (захисної) плівки на поверхнях тертя під час мащення гліцерином за наявності атомів купруму та мідних сполук.

Ключові слова: вибіркоче перенесення міді, сервовитна (захисна) плівка, тертя, зношування, динамічний контакт.

Стаття постуила до редакції 29.08.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

1. Багатопроявність руйнування поверхонь твердих тіл під час динамічного контакту пов'язано зі складними фізико-хімічними процесами в зоні та на площах фактичного контакту, обумовлених, головним чином, зовнішнім середовищем, умовами тертя та зношування (питоме навантаження, швидкість ковзання, температура поверхонь контакту, зовнішнє середовище тощо), природою контактуючих матеріалів та природою мастила [1-3].

Основні чинники, які визначають процеси тертя та зношування, є такі:

1) *пластичні деформації*, що приводять до поверхневого наклепу та руйнування нано- та мікронерівностей;

2) *оксидаційні процеси*, які супроводжуються утворенням під час тертя оксидних плівок, які, незважаючи на їх захисну дію проти схоплення мікронерівностей та глибинному вириванню матеріалу поверхонь, є крихкими та швидкокоруйнівними;

3) *проникнення* окремих ділянок обох контактуючих поверхонь одну в одну, що під час ковзання викликає подальший розвиток шорсткості поверхонь, та, під час багатократного контакту нерівностей поверхонь, викликає їх руйнування від втоми;

4) *адгезійне схоплення*, яке приводить до перенесення матеріалу з однієї поверхні на іншу, підсилюючи знос;

5) *насичення* поверхонь воднем, що пришвидшує процес зношування приблизно на один порядок [1, 3].

2. Відомі способи підвищення антифрикційних властивостей поверхонь спряжених пар метал – метал

[4] та полімерний композит – метал [5] під час динамічного контакту шляхом ротапринтного нанесення твердих мастил – порошків графіту MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , BN тощо на контактуючі поверхні. Але такий спосіб малоефективний, так як носить тимчасовий характер, бо мастильний шар повинен постійно відновлюватися, при цьому виявлено [4], що необхідна кількість твердого мастила залежить від шорсткості металевої поверхні. Найбільший ротапринтний ефект виявлений [4] для грубих шорстких поверхонь спряженого металу з середнім арифметичним відхиленням профілю поверхні $Ra_0=1,25-2,50$ мкм. Але такі поверхні практично не застосовують в машинотобудуванні.

3. Під час динамічного контакту спряжених поверхонь твердих тіл відбувається взаємне перенесення матеріалів на поверхні тертя та зношування без мащення, або під час мащення сухими, рідкими або пластичними мастилами [3, 4]. У 1955-1965 р.р. наявність такого ефекту макропереносу в парі твердої сталі – м'якого сплижа за допомогою методу радіоактивних ізотопів виявили Kerridge, Archard and Hirst, Lancaster, які пояснили цей ефект утворенням містків зварювання між контактними поверхнями та їх розривом і руйнуванням [4]. Крагельський І.В. пояснював [4] перенос матеріалу з поверхні м'якої складової (мідних стопів) на тверду поверхню (сталь) з утворенням тонких плівок міді за рахунок відділення частинок під час багатократного динамічного контакту від втоми поверхонь. Наявність таких мідних плівок на твердих поверхнях створює позитивний градієнт механічних властивостей, що є

необхідною (але недостатньою!) умовою нормально-го тертя та зношування, так як значно зменшує інтенсивність процесів зчеплення мікронерівностей та руйнування з глибоким вириванням матеріалу із поверхонь спряженої пари, при цьому зменшується мікро- та нанощорсткість поверхонь і, відповідно, зростає площа фактичного контакту, а значить зменшуються фактичні питомі навантаження на нано- та мікронерівності спряжених поверхонь. Під час динамічного контакту поверхонь двох тіл ефекти від втоми, які відповідальні за процеси зношування спряжених поверхонь, локалізуються в тонких шарах міді, які постійно відновлюються на твердих поверхнях сталі, внаслідок чого знос різко зменшується [1, 2, 6] або взагалі настає режим беззносності [3, 7-12].

4. Термінологія та основні означення.

Вибіркове перенесення (ВП) металів – це вид фрикційної взаємодії, яка характеризується переважно молекулярною складовою тертя та зношування і виникає внаслідок протікання на поверхнях динамічного контакту хімічних і фізико-хімічних процесів, які приводять до **утворення систем саморегуляції, самоорганізації та автокомпенсації** зносу, зниження тертя та утворення сервовитної (захисної) плівки на поверхнях контакту, у якій реалізуються дифузійно-вакансійні механізми деформації, які протікають без накопичення дефектів, що властиві процесам руйнуванню поверхонь від втоми [2, 3, 7-13]. Утворення таких плівок додатково захищає контактні поверхні від водневого зносу [1, 13].

У 1966 р. явище вибіркового перенесення (ефект беззносності) зареєстроване як наукове відкриття з пріоритетом від 12 листопада 1955 року. З 1968 р. ведуться наукові дослідження з розкриття механізму вибіркового перенесення та розробки умов його реалізації [1]. Порівняння під час однакових зовнішніх параметрів тертя (питоме навантаження, швидкість ковзання тощо) двох видів тертя – граничного мащення (ГМ) та вибіркового перенесення міді (ВП) показало, що коефіцієнт тертя в режимі випробувань за ВП на порядок, а знос на два порядки менші, ніж у режимі ГМ.

Ефект відновлення та перенесення міді спостерігається в гліцерині, перфторполіефірах, полігліколях, мінеральних оливах, воді тощо. Цей ефект достатньо вивчений для пар тертя метал – метал. Як правило, металоплакуючі мастила містять металеві порошки, які спроможні до вибіркового розчинення, або оксиди металів та металоорганічні сполуки, які здатні до відновлення або розкладу в зоні тертя з виділенням металу, який йде на утворення металоплакуючих шарів. При цьому, у фрикційному контакті, утвореного системою метал – рідина – метал, протікають електрохімічні, електрокінетичні та трибоелектричні процеси тощо. Джерелом міді в цьому процесі може бути: металева мідь, мідний стоп, рідина або мастило, органічні чи неорганічні солі, що містять мідь. Для металополімерних пар тертя практично відсутні роботи, за результатів яких можна було би вибрати вид мідної сполуки в системі полімерний композит – рідке або пластичне (і, навіть газове чи

парове) середовище – метал. При цьому, означають систему автокомпенсації процесів зношування та зниження тертя (СЗТ) як фізико-хімічні процеси або явища, які забезпечують полегшення зсуву під час тертя та (або) запобігає від зносу або автокомпенсації зносу тощо [1, 2, 6].

5. В умовах режиму вибіркового перенесення (ВП) можливе самочинне виникнення таких систем СЗТ за функціональною ознакою [1-3]:

1) *зниження питомого навантаження* на площадках фактичного контакту внаслідок вибіркового розчинення нано- та мікровиступів контактних шорстких поверхонь під навантаженням і утворенням пластичної поверхневої плівки міді або мідного стопу;

2) *полегшення деформацій зсуву* та зменшення зносу внаслідок дифузійно-вакансійного механізму деформацій поверхневої плівки, яка виключає деформацію самого матеріалу контртіла та зразка;

3) *захист поверхонь тертя від оксидзації* завдяки відновлюючому мастилу;

4) *уловлювання диспергованих частинок зносу* металу електричним полем подвійного електричного шару (ПЕШ) і осадження їх у зоні контакту, що суттєво знижує їх винесення із зони контакту в об'єм мастила;

5) *утворення* на контактних поверхнях полімерних плівок з продуктів деструкції мастила, що приводить до тертя та підсилення захисту від зносу тощо.

Переважаючою ознакою вибіркового перенесення міді у його різновидах є утворення серво-витної плівки, яка, у залежності від вихідного мастильного середовища, має різну здатність до зниження тертя та зношування [1, 2].

6. Відомі такі види ВП у початковому періоді тертя: 1) *плазмотвірний*; 2) *металоплакуючий*; 3) *траверсивний*; 4) *йонного мастила* [1, 2, 7].

Тут необхідно розрізняти **три види мастила** [1, 2]:

1) *вихідне* (перед перетворенням його у зоні контакту – у плазмотвірне мастило);

2) *продукти* перетворення вихідного мастила, які виникають унаслідок хімічних реакцій безпосередньо на поверхнях тертя [наприклад, поверхнево-активних речовин (ПАР)];

3) *серво-витна (захисна) плівка*, яка має низький опір зсуву.

7. Плазмотвірні мастила утворюють групи вуглеводних рідин, які забезпечують виникнення ВП шляхом:

1) *трибодеструкції* своїх компонентів у зоні контакту тертя та зношування;

2) *хемосорбції продуктів* деструкції на анодних компонентах стопу, утворення ПАР та захисної (серво-витної) металевої плівки [1, 2, 6].

Мастила, що викликають ВП, повинні містити плівкотвірні речовини – мідь, спиж, мосяж, мідні комплексні сполуки тощо [1, 2, 6].

8. До процесів, що передують ВП у початковій стадії відносять: 1) *трибодеструкцію* мастила або присадки до неї; 2) *вибіркоче розчинення*; 3) *насищення поверхні*. Це початок переходу від неупорядко-

ваного тертя та зношування, коли можливі значні коливання – випадкові відхилення або задири нано-та мікрровиступів поверхонь (процеси з великими значеннями ентропії) до упорядкованого процесу усталеного режиму ВП, коли такі коливання неможливі (процеси з малими значеннями ентропії).

9. За [14] структура мастильної дії під час тертя в режимі ВП для **плазмотвірного мастила** складається з таких 4 груп:

1) *макроскопічні властивості* [а) ефект оберненої пари; б) ефект контрасту; в) ефект плівки];

2) *фізико-хімічні властивості мастила і металу* [а) адсорбція колоїдних частинок та полімерних утворень; б) ефект Ребіндера; в) запобігання оксидзації металу];

3) *хімічна взаємодія та властивості її продуктів*, упорядкування [а) утворення трибопар і вакансій; б) серфінг-ефект];

4) *енергетична взаємодія* дефектів, анігіляція і перетворення енергії деформації у хімічну енергію [а) «скін-ефект» (ковзання по поверхні); б) дифузійно-вакансійний механізм зсуву].

Правило зворотних пар немає властивостей до самоорганізації на відміну від решти структурних точок, зокрема:

1б. Ефект контрасту: під час відносного переміщення поверхонь тертя для зниження опору зсуву необхідно, щоби виконувалася вимога – мінімуму деформацій. Тому, деформація локалізується у тонкому шарі плівки або мастила з істотно меншим опором зсуву, ніж підкладка, під час збільшення міцності матеріалу підкладки та зменшення міцності матеріалу плівки чи мастильного шару [7]. У режимі ВП ефект контрасту виявляється через самоорганізацію системи. Самочинно відбувається зміцнення матеріалу підкладки поверхонь сталі чи сплижу на початковій стадії ВП: спиж зміцнюється завдяки дифузії кисню через сервовітну плівку та утворення оксиду біля поверхні під плівкою [7], а поверхня сталі – завдяки високим питомим навантаженням на початку ВП [7].

1в. Ефект плівки причетний до таких функцій:

1) виключення зі зчеплення та контакту вступів шорстких поверхонь;

3) зниження адгезії.

Замість міцних поверхневих шарів основного металу деформується пластична плівка [2, 7], яка має пори і піддається дії ефекту адсорбційного зниження міцності поверхні. Окрім того, дислокації в тонких плівках дуже рухливі, ніж в об'ємі матеріалу, що приводить до зниження пружної енергії [7, 11], при цьому більш енергоємні взаємодії сорбату із вільною від оксидних плівок поверхнею приводять до надійної екранізації електромагнітних полів контактуючих металів.

3б. Серфінг-ефект (легке ковзання) – низький опір ковзання по хемосорбованому шару комплексних сполук обумовлений високою упорядкованістю хемосорбата, при цьому коефіцієнт тертя дорівнює 0,002-0,004 [7].

4а. Самоорганізація структур забезпечує дисипацію енергії завдяки «скін-ефекту» [2, 7].

10. Механізм утворення сервовітної плівки.

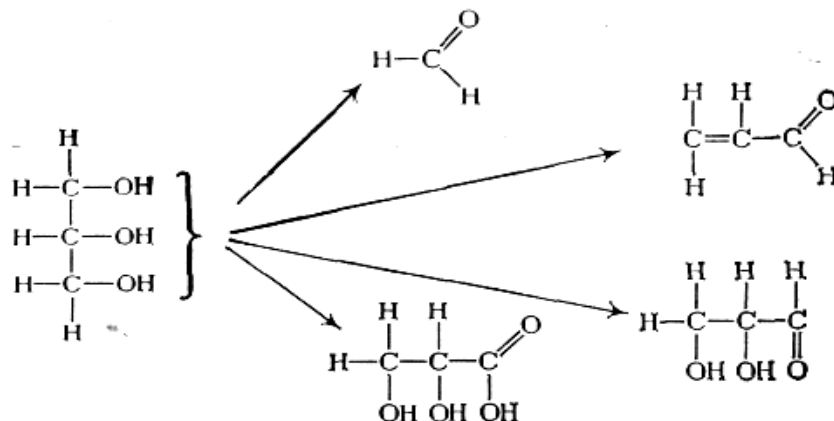
1. Формування сервовітної плівки на поверхні пари спиж – сталь під час мащення гліцерином (модельна рідина) має такі етапи:

1) розчинення поверхні тертя спиж пов'язані з тим, що гліцерин під час тертя виступає як слабка кислота, яка під час взаємодії видаляє з поверхні спиж легуючі атоми першнів Sn, Zn, Fe, Al тощо в об'єм мастильного матеріалу, внаслідок чого поверхня спижу збагачується атомами Cu [1], а у мідному шарі утворюються вакансії, частини яких піддаються анігіляції, утворюючи пори, які заповнюються гліцерином [1, 7, 11];

2) гліцерин є відновником CuO і Cu₂O, тому поверхня тертя мідної плівки вільна від оксидних плівок стає надактивною і спроможна до схоплення зі сталеву поверхнею, так як має вільні зв'язки, внаслідок чого мідь покриває сталеву поверхню і цей процес відновлення покриття продовжується до утворення плівок із товщиною ~ 1...2 мкм на обох складових пари тертя [1].

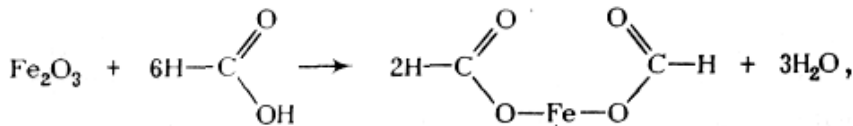
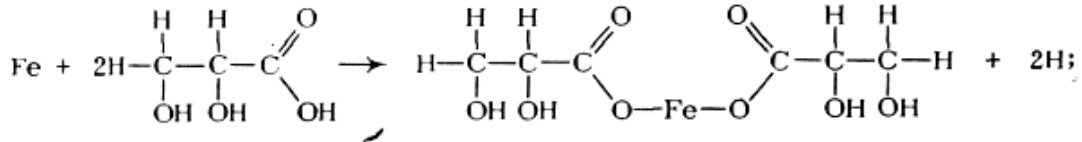
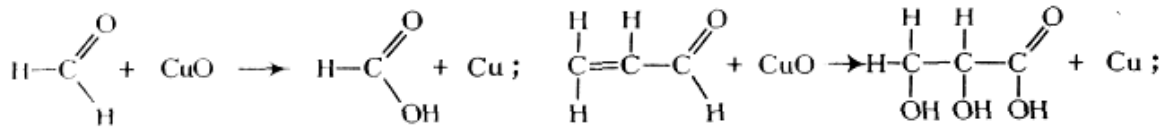
2. У процесі утворення сервовітної плівки в гліцерині за [1, 7] відбуваються такі хімічні перетворення [1-3, 6-12]:

а) механо-хімічні перетворення із зменшенням

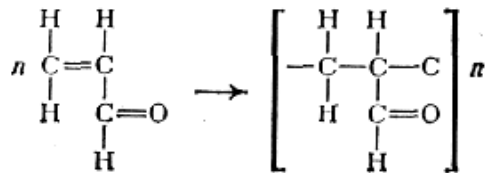
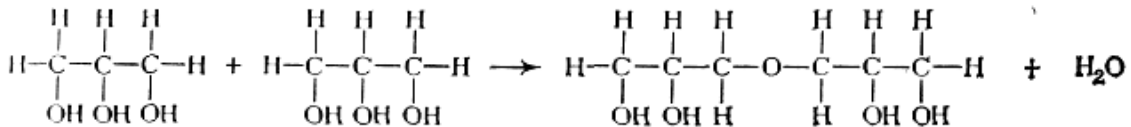


2) сприяння деформації зсуву пластичній молекулярної маси: металічної плівки, яка містить у порах мастило;

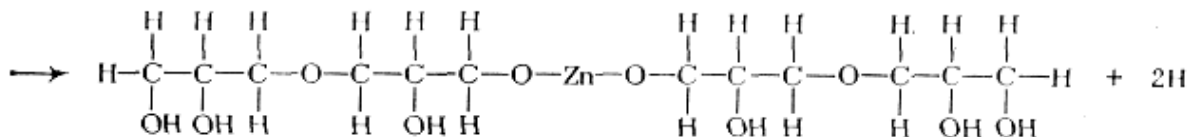
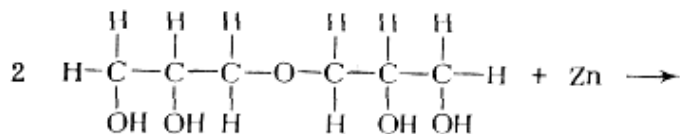
б) взаємодія продуктів перетворення – відбувається відновлення продуктів корозії та розчинення активних металів та їх сполук:



в) може відбуватися утворення високомолекулярних сполук, а також полімерів тертя:



Утворені полімери тертя формують додатковий шар (крім міді), що розділяє основний метал пари тертя від безпосереднього контакту шорстких поверхонь:



г) поява поверхнево-активних речовин, які, маючи високу активність, адсорбуються на поверхні тертя, можуть вступати в хімічну взаємодію з поверхнями, створюючи хемосорбційні шари, які беруть участь також в міцелотворенні;

г) окрім зазначеного, відбуваються каталітичні перетворення. Поверхня міді при відсутності оксидної плівки може викликати дегідрогенізацію спирту. У результаті виділяється вільний водень, який бере

активну участь у процесах тертя та зношування – відновлює оксидні плівки на мідному стопі та сталі, підтримуючи процес безокисного тертя. За температури, більшої за 338 К, підвищується виділення водню, і режим ВП переходить у водневе зношування. Поверхня сталі у великій мірі насичується воднем, розтріскується і у вигляді порошку переноситься на поверхню мідного стопу.

Висновки

Узагальнена фізико-хімія явища вибіркового перенесення міді та умови його реалізації, приведені основні чинники, які визначають процеси зношування, означена система автокомпенсації процесів зношування та зниження тертя (СЗТ). Переважаючою

ознакою вибіркового перенесення міді у його різновидах є утворення сервовитної плівки.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;
Солтис Л.М. – кандидат хімічних наук, провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] D.N. Garkunov, Tribotekhnika (Mashinostroenie, Moskva, 1985).
- [2] I.V. Kragel'skij, V.V. Alisina, Trenie, iznashivanie i smazki: Spravochnik v 2-h kn. (Mashinostroenie, Moskva, 1978).
- [3] D.N. Garkunov, Povyshenie iznosostojkosti na osnove izbiratel'nogo perenosa (Mashinostroenie, Moskva, 1977).
- [4] I.V. Kragel's'kij, Trenie i iznos (Mashinostroenie, Moskva, 1968).
- [5] G.O. Sirenko, L.Ja. Midak, Himichna promislolist' Ukraïni, 5 (64), 42 (2004).
- [6] M.V. Kindrachuk, V.F. Labunec', P.I. Pashenko, Є.V. Korbut, Tribologija: Pidruchnik (NAU-druk, Kiïv, 2009).
- [7] A.A. Poljakov, Trenie i iznos, 2 (3), 467 (1981).
- [8] S.A. Poljakov, A.A. Poljakov, Trenie i iznos, 4 (1), 121 (1983).
- [9] V.F. Pichugin, I.M. Kolesnikov, Trenie i iznos, 8 (4), 755 (1987).
- [10] A.A. Poljakov, Trenie i iznos, 9 (3), 473 (1988).
- [11] A.A. Poljakov, Trenie i iznos, 12 (1), 108 (1991).
- [12] M.N. Grebenjuk, V.G. Lapteva, V.V. Teregerja, V.F. Kaplina, Trenie i iznos, 12 (6), 1065 (1991).
- [13] A.A. Poljakov, D.N. Garkunov, Ju.S. Simakov i dr., Zashhita ot vodorodnogo iznosa v uzlah trenija (Mashinostroenie, Moskva, 1980).
- [14] I.I. Argatov, Ju.A. Falin, Trenie i iznos, 29 (2), 111 (2008).

H.O. Sirenko, L.M. Soltys

Physico-Chemistry of Phenomenon of Selective Transfer of Copper in the Dynamic Contact of Solids (Review)

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk,
76018, Ukraine, e-mail: orijant@gmail.com

The main factors that determine the friction and wear of the contacting solids and methods to increase their antifriction and wear resistance have been reviewed. Among them became a prominent place phenomenon of selective transfer of metals, mainly copper, in the dynamic contact of two surfaces. The types of arbitrarily appearance of systems of autocompensation processes of wear and reducing friction in selective transfer of metal have been shown. Mechanisms of formation of protective film on friction surfaces during lubrication by glycerol in the presence of atoms of copper and copper compounds have been analyzed.

Keywords: selective transfer of copper, protective film, friction, wear, dynamic contact.