

В.В.ШВЕЛЯ  
В.П.ОЛЕКСАНДРИНКО

ТРИБОХИМИЯ  
И РЕОЛОГИЯ  
ИЗНОСОСТОЙКОСТИ

УДК 620.194 + 621.891

Ш37

ББК 34.413

Печатается по решению ученого совета Хмельницкого национального университета, протокол № 5 от 28.12.2005.

Рецензенты:

**Силин Р.И.** – д.т.н., проф., Хмельницкий национальный университет;

**Клименко Л.П.** – д.т.н., проф., Николаевский государственный гуманитарный университет.

**Шевеля В.В., Олександренко В.П.**

Ш37 Трибохимия и реология износостойкости: Монография / В.В. Шевеля, В.П. Олександренко. – Хмельницкий: ХНУ, 2006. – 278 с. ISBN 966-330-005-1

В монографии с позиций диссипативной природы процесса трения представлены результаты комплексных исследований трибохимических явлений и реологии контактного взаимодействия в связи с износостойкостью пар трения. Изучено влияние нагрузочно-скоростных параметров и температурных условий динамического нагружения на проявление механических и физико-химических релаксационных процессов при однонаправленном и реверсивном трении скольжения. Описана механо-химическая модель процесса трения и изнашивания.

Издание адресуется научным и инженерно-техническим работникам, занимающимся вопросами разработки и эксплуатации трибосистем, а также аспирантам и студентам технологических и машиностроительных ВПЗ.

ББК 34.413

ISBN 966-330-005-1

© Шевеля В.В., Олександренко В.П., 2006

© ХНУ, оригинал-макет, 2006

## ВВЕДЕНИЕ

В основе природы внешнего трения лежит диссипативный процесс [130, 139, 266]. Динамическое контактирование твердых тел сопровождается непрерывным подводом к трибосистеме механической энергии, ее рассеиванием и поглощением. Трансформация механической энергии может осуществляться через различные механизмы вследствие проявления диссипативных явлений [78, 266, 357]. На изнашивание же материала затрачивается сравнительно весьма малая энергия [266]. Согласно первому началу термодинамики работа трения (без учета механоэмиссионных явлений) равна:

$$A_{тр} = Q + \Delta U,$$

где  $Q$  – тепловой эффект;  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии трибосистемы.

Работа трения  $A_{тр}$  численно равна механической энергии  $W_{мех}$ , подводимой к трибосистеме. Тепловыделение вызывается протеканием трибохимических реакций и динамическими явлениями, имеющими реологическую природу (релаксационное, гистерезисное, микропластическое внутреннее трение). Таким образом, в общем случае суммарный энергетический баланс процесса трения можно выразить следующим образом:

$$W_{мех} = W_{хим} + W_{рел} + W_{упр},$$

где  $W_{хим}$  – энергия, пошедшая на трибохимические реакции;  $W_{рел}$  – энергия, рассеянная за счет реологических явлений;  $W_{упр}$  – упругая энергия, запасенная материалом поверхностного слоя.

Чем больше величина рассеиваемой энергии и меньше уровень энергии запасенной, идущей на разрушение, тем выше работоспособность и износостойкость пары трения. Другими словами, износостойкость материала предопределяется интенсивностью протекающих в зоне трения защитных релаксационных процессов, препятствующих накоплению критической энергии разрушения (запасенной энергии).



Диссипация механической энергии происходит преимущественно по реологическим механизмам, связанным с проявлением материалами неупругости (вязкоупругости) и по механизмам трибохимическим, приводящим к образованию продуктов химических реакций. Механоэмиссионные явления [86]: люминесценция, эмиссия электронов, фотоэмиссия, акустическая эмиссия — характеризуются относительно низкой интенсивностью протекания при трении и малыми энерготратами.

Большинство узлов трения работают в химически активных средах (газовых, жидких) и изготавливаются из металлов или их сплавов, которые являются термодинамически неустойчивыми. Это обуславливает протекание трибохимических реакций, которые являются неотъемлемой составной частью процесса трения твердых тел. Результатом трибохимических диссипационных процессов является образование на поверхности трения пассивирующих пленок вследствие реакции активных зон металла с внешней газовой или жидкой средой, защищающих основной материал прежде всего от адгезионного износа, а также от усталостного разрушения поверхности и от внешних химических воздействий. Трибохимические реакции относятся к мощным релаксационным процессам, способствующим диссипации подводимой к твердому телу механической энергии. Кроме того значительную часть энергии окислы, образующиеся на поверхности трения, могут поглощать при пластическом течении [266].

Об определяющем влиянии окружающей среды и топохимических реакций на процессы трения и изнашивания металлов указывается в работах Б.И. Костецкого [130], А.Ф. Аксенова [5], А.С. Ахматова [13], В.П. Белянского [22], Л.И. Бершадского [128], Г.В. Виноградова [39], В.М. Голубца [69], И.А. Кравца [133], Б.Б. Крумана [146], В.Д. Кузнецова [149], Г.Е. Лазарева [156], А.И. Некоза [178], И.Г. Носовского [185], М.И. Пашечко [212], Г.А. Прейса [228], К. Даса [332], Г. Улига [275], Г. Хайнике [287] и др.

Кинетика трибохимических реакций отличается от кинетики реакций, возбуждаемых термическим способом [32, 77, 126, 287]:

— при сопоставлении с обычным нагреванием твердые тела, подвергнутые механическому воздействию оказываются намного более реакционноспособными, особенно в низкотемпературной области;

— по сравнению с термически индуцированными реакциями трибохимические реакции характеризуются иной тем-

пературной зависимостью, причем их интенсивность с ростом температуры может не изменяться или даже снижаться;

— скорость трибохимических реакций слабее зависит от давления, чем в случае термических реакций;

— уравнения классической термодинамики лишь ограниченно применимы к трибохимическим реакциям.

Отличительной особенностью стимулирования трибохимических процессов, по сравнению с другими видами реакций, является постоянное удаление с поверхности продуктов реакции и проявление эффекта свежей поверхности, создающего условия существования слабо- или бездиффузионной кинетики. В основе трибохимического взаимодействия лежит механический процесс деформации тонких поверхностных слоев, приводящий к субструктурным изменениям. Протекание топохимических реакций связано [34, 77, 287] с разупорядочиванием структуры вещества (появлением вакансий, межузельных атомов, дислокаций, которые являются центрами развития химических преобразований); и подвижностью структуры (подвижность возникающих точечных и линейных дефектов, межзеренных границ и трещин).

Изменения в субструктуре поверхностного слоя и ее подвижность в процессе трения будут определяться как свойствами материала, так и интенсивностью механического воздействия, что будет проявляться в изменении реакционной способности материала. Так, при низких нагрузках, соответствующих области упругой деформации, для железа обнаружено только незначительное ускорение катодного процесса с водородной деполяризацией [287]. Для случая же пластической деформации наблюдается повышение тока растворения примерно в 30 раз по сравнению с ненагруженным материалом.

Механическая нагрузка способствует повышению химического потенциала поверхности. При этом химические реакции могут протекать как между активированным твердым телом и компонентами окружающей его среды, так и между твердыми телами, находящимися в контакте, например, при трении — реакции в твердых фазах (схватывание). Согласно энергетическим представлениям [111, 138, 254] образование металлических связей в контакте начинается от активных центров и комплексов, природа которых обусловлена субструктурным поведением материала.

На основе использования трибоэлектрохимических процессов разработан [133] энергорепарационный подход к регенерации элементов трибосистем, позволяющий проводить вос-

становление деталей в процессе изнашивания и стареющего масла в ходе эксплуатации.

Химические реакции, протекающие в условиях динамического силового воздействия сопряжены с процессами механической диссипации энергии (механической релаксации) в твердой фазе, протекающими по механизмам внутреннего трения. Поэтому можно ожидать проявления взаимовлияния трибохимических и реологических процессов.

О важности реологических процессов в проявлении закономерностей внешнего трения и износа указывается в исследованиях И.В. Крагельского [139], Г.М. Бартенева [19], В.М. Власова [40], В.А. Войтова [45], А.Н. Гладченко [61], Н.Л. Голего [63], А.Д. Дубинина [83], В.Д. Евдокимова [85], В.В. Запорожца [95], С.Г. Костокрыза [131], А.Г. Кузьменко [152, 153], В.И. Похмурского [227], Ф. Боудена и Д. Тейбора [29], Р. Уотерхауза [276] и др. Д.Н. Гаркунов [53], например, связывает эффект резкого ослабления износа при трении бронз по стали в среде глицерина с отсутствием в граничном поверхностном слое оксидных пленок и возникновением условий, благоприятных для миграции дислокаций так, что этот слой не упрочняется и сохраняет высокую релаксационную способность.

Д. Тейбор указывает [266], что при повреждающих условиях трения "таких как пластическое течение, трещинообразование, задиры или отделение частиц, затрачиваемая на это энергия должна быть выражена прочностными свойствами материалов", а при нормальных режимах трения, когда "повреждения поверхностей весьма слабо выражены, возникает искушение назвать потерю энергии как энергию внутреннего трения". Однако остается неясным, как рассеиваются вязкоупругие потери. Вместе с тем, каким бы не был принят подход к проблеме, ясно, что потеря энергии однозначно связана с колебаниями элементов твердого тела и проявляется в выделении тепла.

Любой процесс разрушения нельзя рассматривать без учета релаксационных эффектов, одним из проявлений которых являются механические потери: поверхностные и объемные [19]. Первый тип потерь связан со "сбросом" энергии после перехода рвущейся связи через потенциальный барьер. Второй тип потерь обусловлен неупругими локальными деформациями. Бартенев Г.М. [19] подчеркивает: "Механизм внешнего трения тесно связан с природой внутреннего трения, а именно, с неупругостью и вязким сопротивлением контакта. Представления о качественном различии внешнего и внутреннего трения несостоятельны".

Энергетический подход [97] позволяет разработать расчетно-экспериментальную методику оценки кинетических и энергетико-активационных характеристик износостойкости материалов трибосопряжений в диапазоне нормального механохимического изнашивания. При этом за интегральный структурно-энергетический критерий износостойкости конструкционных материалов принята энергия активации поверхностного разрушения, физический смысл которой аналогичен физическому смыслу энергии активации химических реакций.

Аналитический анализ рассеяния энергии в режиме предварительного смещения [255, 308] свидетельствует о наличии взаимосвязи диссипативных процессов с изменением характеристик материала и внешних условий трения.

Реологические свойства фрикционного контакта впервые были рассмотрены И.В. Крагельским [139] на модели так называемого "третьего тела", под которым подразумевается некоторый объем материала, обладающий вязкоупругими свойствами. В этом объеме сосредотачивается как само взаимодействие тел при трении, так и последствия такого взаимодействия. Реология, как теория вязкоупругости (обобщение теории упругости и гидродинамики вязкой жидкости), является аналитической основой при описании различных видов деформации и текучести веществ в зависимости от создаваемых в них напряжений [235]. При этом рассматриваются реологические уравнения, связывающие напряжения и деформации с их производными по времени. Методы реологии применяются при описании явлений релаксации напряжений, внутреннего трения, ползучести, упругого послепоступления и т.п., т.е. явлений, которые практически всегда имеют место в металлических деталях независимо от способа создания напряженного состояния. Релаксация напряжений, как и всякий другой процесс течения упруго-вязкого вещества (например, ползучесть), находится в тесной связи с внутренним трением [56]. В.Д. Кузнецов указывал, что "релаксация есть проявление течения вещества и механизм релаксации такой же, как и механизм внутреннего трения". Внутреннее трение обусловлено неупругими явлениями и характеризует способность твердого тела рассеивать подводимую к нему механическую энергию при действии циклической (динамической) нагрузки, переводя ее в теплоту. За последние десятилетия на базе исследования внутреннего трения значительное развитие получила микрореология твердых тел (металлы, полимеры), которая позволяет перейти от формализованного, феноменологического описания реологических явлений к рассмотрению конкретных физических микромеха-

низмов таких явлений [40, 143, 226, 279]. Поэтому, учитывая, что внутреннее трение имеет общую физическую природу с релаксационными явлениями в твердых телах при воздействии динамической нагрузки, стало возможным говорить о многообразии микромеханизмов релаксации напряжений в зависимости от конкретных нагрузочно-скоростных и температурных условий нагружения и природы материала.

Контакт твердых тел дискретен и состоит из системы отдельных участков непосредственного соприкосновения. При трении происходит упруго-пластическое деформирование микронеровностей поверхности, которое формирует волну деформации — напряжения, распространяющуюся в активном слое материала. Характеристики волнового фронта (амплитуда напряжений, частота) зависят от характера ударно-деформационных процессов на микроконтактах.

Первоначальное рассеяние энергии, прежде всего, происходит вследствие импульсной пластической деформации пятен фактического контакта, сопровождающейся значительным повышением температуры в зоне трения с локализацией сдвига в поверхностном слое (адиабатический сдвиг).

Другой вид рассеяния механической энергии возникает в элементах пары трения за счет несовершенной упругости контактирующих материалов при распространении в них волн деформаций, генерируемых в зоне дискретного фрикционного контакта. Механизмы этого вида диссипации энергии многообразны и в условиях циклического или импульсного нагружения описываются в терминах внутреннего трения, которое является одной из основных реологических характеристик поведения металлов в условиях динамического нагружения. Наличие в трибосистеме источников рассеяния энергии, работающих по механизмам внутреннего трения, является важным фактором снижения динамической напряженности трущихся поверхностей [307].

При трении твердых тел разрушение начинается в местах локальной концентрации напряжений, связанной с деформационной или температурной неоднородностями [139]. Наиболее благоприятное напряженно-деформированное состояние в зонах дискретного контакта достигается тогда, когда контактная нагрузка распределяется более равномерно, отсутствуют местные пиковые напряжения, а процессы деформации сохраняют однородность и поверхностную локализацию. Следовательно, износостойкость трибосистемы должна быть связана с реологическими свойствами ее элементов.

Учитывая, что внутреннее трение (отражающее динамические механизмы релаксации напряжений) резко снижа-

ет напряжения от импульсов или ударов, сопровождающих внешнее трение, сглаживает динамические напряжения в местах их концентрации, проблема минимизации износа в ряде случаев сводится к обеспечению высокого внутреннего трения контактирующих материалов при заданных нагрузочно-скоростных и температурных условиях контактного взаимодействия [35, 43, 187]. Отсюда, в частности, следует, что одни вторичные структуры не могут защищать металл от износа; они могут быть эффективны только тогда, когда формируются на металле-подложке с благоприятными свойствами.

В зависимости от природы материалов и условий внешнего трения будут реализованы те или иные механизмы диссипации механической энергии, из которых наиболее эффективными являются релаксационное (амплитудонезависимое), гистерезисное и микропластическое (амплитудозависимое) внутреннее трение [40, 226, 279].

К механизмам релаксационного внутреннего трения относятся: термоупругая, магнитоупругая и дислокационная релаксация. Эти виды релаксации обусловлены тепловой, магнитной и атомной перестройкой при действии относительно небольших амплитуд деформации, формируя так называемый фон внутреннего трения. На фон внутреннего трения при определенных температурно-частотных параметрах механических колебаний накладываются релаксационные максимумы внутреннего трения: пик Сноэка (диффузия атомов внедрения в поле действующих напряжений в металлах с ОЦК-решеткой), пик Филькенштейна-Розина (диффузия атомов внедрения в ГЦК- и ГПУ-металлах), пик Зинера (диффузия в твердых растворах замещения), деформационный пик Кестера (взаимодействие дислокаций с атомами примесей), зернограничный пик. В температурных диапазонах фазовых переходов возникают максимумы структурной релаксации. Фон внутреннего трения имеет тем выше уровень, чем больше общая метастабильность состояния материала, чаще всего вызываемая дефектами кристаллического строения, искажающими кристаллическую структуру. Все релаксационные процессы, приводящие к стабилизации структуры и понижающие общий уровень свободной энергии системы, уменьшают фон внутреннего трения. Например, метастабильная структура может быть получена при мартенситном превращении, поэтому в свежезакаленных сталях наблюдается высокий уровень внутреннего трения.

С увеличением амплитуды деформации реализуется гистерезисное внутреннее трение. Различают обратимые и необратимые гистерезисные явления. К обратимому гистерезису



зису относится обратимое движение линейных и поверхностных дефектов субструктуры. К необратимым относятся дислокационный гистерезис, обусловленный отрывом дислокаций от точек закрепления, и магнитомеханический гистерезис в ферромагнетиках и антиферромагнетиках (движение границ магнитных доменов).

При значительных амплитудах деформации возникает микропластическое внутреннее трение (с образованием новых структурных дефектов), уровень которого может достигать довольно высоких значений. К источникам диссипации энергии следует также отнести процессы образования и развития новых поверхностей раздела (релаксационных микротрещин).

Не всякий рост внутреннего трения адекватен повышению износостойкости. Чем большая доля подводимой при трении механической энергии рассеивается по неповреждающим (защитным) механизмам, тем выше износостойкость пары трения. В отсутствие или при исчерпании неповреждающих источников релаксации пиковых напряжений в локальных объемах возникают хрупкие релаксационные трещины или наступает схватывание, которое можно рассматривать как одну из разновидностей структурной релаксации, возникающей в твердой фазе на границе раздела [43, 187].

Баланс внутреннего рассеяния энергии волнового фронта за счет реологических эффектов будет весьма динамичным. Частотный и амплитудный параметры волнового фронта, создаваемого динамическим контактированием поверхностей, свойства составляющих гетерогенный материал фаз, а также температура являются факторами, определяющими действующий механизм рассеяния. Современные физические экспериментальные методики дают возможность определять параметры неупругости материала и их изменение под воздействием температурно-силовых условий. В этом случае открывается перспектива оценки энергорассеивающих свойств материала по механизмам внутреннего трения и прогнозирования износостойкости [309].

Таким образом, сущность трибопроцессов состоит в том, что они протекают в условиях импульсного силового воздействия и сопровождаются рассеиванием подводимой механической энергии. Существует два основных канала необратимой диссипации механической энергии в ходе трения: трибохимический и реологический, проявление которых определяется рядом факторов: свойствами окружающей среды, параметрами внешнего нагружения и природой пары трения. Доли рассеянной и запасенной энергии поверхностным активным слоем будут предопределять кинетику накопления повреждений и разрушения.

## ТРИБОХИМИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ

### ГЛАВА 1    ПРИ ОДНОНАПРАВЛЕННОМ ТРЕНИИ

#### 1.1. Кинетика трибохимических реакций

В процессе эксплуатации на детали машин действуют нагрузки, как объемные, охватывающие в той или иной степени все сечение тела, так и контактные, которые локализуются в поверхностном слое детали, что характерно для процессов трения и изнашивания. При этом изменение размеров и формы деталей машин под действием динамической нагрузки охватывает только внешнюю сторону процессов деформирования и разрушения твердых тел. Энергия, подводимая к твердому телу, инициирует релаксационные процессы, способствующие ее рассеиванию. Одним из эффективных диссипационных процессов являются трибохимические взаимодействия [196, 198, 199, 305]. При трении в результате появления новых открытых участков поверхности геометрические ограничения для перестройки атомной структуры минимальны. С другой стороны, эти условия являются благоприятными для проявления высокой реакционной способности образующихся дефектов в реакциях с молекулами окружающей среды или с атомами поверхности контртела [221, 245, 271]. При пластической деформации большую роль играют объемные процессы размножения и миграции дефектов, при этом их подвижность может быть достаточной для интенсификации диффузионно-контролируемых реакций. Исходя из условий эксплуатации деталей машин, для исследования химических процессов, происходящих при динамическом нагружении металлов, были выбраны: пластическая деформация (циклический изгиб) и процесс трения.

При исследовании на циклический изгиб алюминиевый образец в виде полосы, размерами  $l \times b \times h = 80 \times 60 \times 0,3$  мм, помещали в специальное герметичное устройство (рис. 1.1). В камере 1 заранее создавали избыточное давление воздуха, это

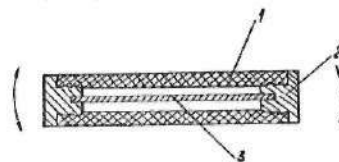


Рис. 1.1. Устройство для исследования выделения и поглощения газов при циклическом изгибе: 1 — камера; 2 — держатель образца; 3 — образец

позволяло отбирать для анализа пробы газовой фазы после определенного количества циклов изгиба.

До начала деформирования металла при нахождении образца в устройстве сколько угодно долго изменения состава газовой фазы не происходили, как не происходило и при изгибах камеры без образца. С началом пластической деформации образца картина изменялась (рис. 1.2): наблюдалось выделение водорода и поглощение кислорода, содержание азота в камере оставалось постоянным.

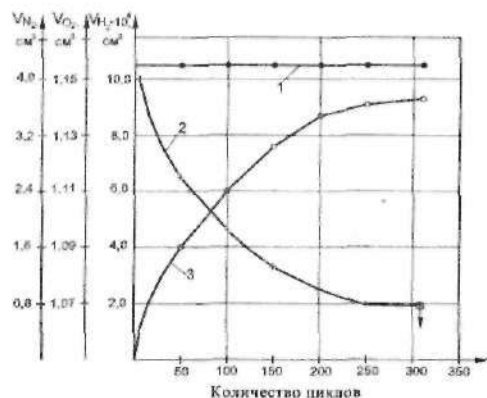


Рис. 1.2. Кинетика выделения водорода и поглощения кислорода при циклическом изгибе: 1 – азот; 2 – кислород; 3 – водород

Известно, что алюминий относится к химически активным элементам, но поверхностная пленка продуктов взаимодействия металла с компонентами среды – чаще всего оксидная – тормозит протекание химических процессов. Циклический изгиб образца приводит к разрушению этой пленки (которая является достаточно хрупкой [292]) и способствует оголению металла. На начальной стадии деформирования в металле происходят процессы интенсивного размножения и движения дислокаций, выхода их на поверхность, а это способствует значительной активации протекания топохимических реакций с участием активных компонентов, находящихся в воздухе. Одновременно проходит интенсивное рассеивание подведенной механической энергии в тепло за счет процессов внутреннего трения, о чем свидетельствует нагрев образца. Дальнейшее деформирование образца приводит к увеличению плотности дислокаций, усложнению их движения, взаимодействию между собой и атомами примесей, то есть способствует исчерпанию как физических, так и химических

процессов диссипации подводимой энергии. Это проявляется в замедлении протекания топохимических реакций и, в конце концов, происходит развитие повреждающих явлений, образование из скопившихся дислокаций микротрещин, которые разрастаются, объединяются и вызывают разрушение в условиях малоциклового усталости ( $N_p = 300$  циклов).

Как известно, топохимические реакции характеризуются следующими стадиями протекания: подведение реагирующего вещества к поверхности; химическая реакция на поверхности; отвод продукта реакции от поверхности. Исходя из этих особенностей, были проведены исследования для двух узлов трения: 1) “три шара–плоскость”, имеющий незначительный коэффициент перекрытия, облегчающий доступ активных компонентов окружающей газовой среды к дорожке трения; 2) “плоскость–плоскость” с коэффициентом перекрытия, равным единице. Материал пар трения – сталь ШХ15. Исследования проводили на модернизированных установках КИИГА-1 и КИИГА-2 при трении качения и трении скольжения [5].

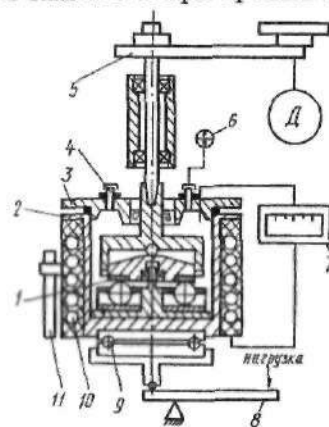


Рис. 1.3. Принципиальная схема установки трения скольжения: 1 – узел трения; 2 – камера; 3 – крышка; 4 – проботборник; 5 – привод; 6 – манометр; 7 – температурный блок; 8 – устройство нагружения; 9 – упорный подшипник; 10 – нагревательный элемент; 11 – тензобалка

Исследование химических реакций, протекающих в ходе трения, требует наблюдения ряда методологических особенностей: обеспечение герметичности камеры с расположенным в ней узлом трения, открытый доступ компонентов среды к поверхности трения, небольшой объем камеры трения для повышения чувствительности к изменению концентрации компонентов в ходе динамического контактирования, минимальное газосодержание и химическая инертность материала элементов конструкции узла и камеры трения.

Исходя из указанных требований, с целью изучения трибохимических реакций на базе прибора КИИГА-2 была создана специальная установка трения скольжения со сменным узлом трения. Основные результаты исследований были получены на паре трения (рис. 1.3), представляющей собой контакт трех неподвиж-



ных шаров по плоскости вращающегося диска, то есть осуществлялся точечный контакт практически с нулевым коэффициентом перекрытия.

Камера и все элементы конструкции были выполнены из нержавеющей стали. Объем камеры составлял  $135 \text{ см}^3$ . В ней поддерживалось избыточное давление  $\Delta P = 2 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Камера с узлом трения оборудована системой термостатирования, которая обеспечивала проведение испытаний при повышенных (до  $473 \text{ К}$ ) температурах. Конструкция установки позволяла проводить исследования при скоростях скольжения от  $0,1$  до  $10 \text{ м/с}$  и нагрузках (по Герцу) до  $5 \cdot 10^9 \text{ Па}$ .

Установка позволяла также проводить испытания на паре трения "плоскость-плоскость". Для этого был спроектирован и изготовлен унифицированный узел трения, в котором можно применять различные по форме и коэффициенту перекрытия образцы.

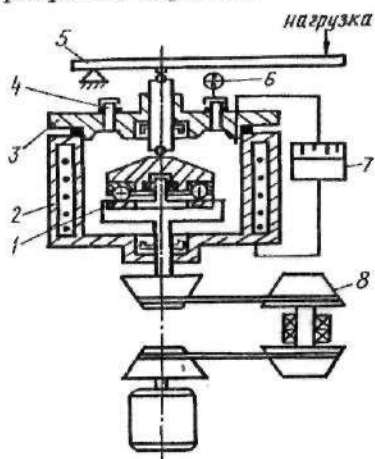


Рис. 1.4. Принципиальная схема установки трения качения:  
1 - узел трения; 2 - камера;  
3 - крышка; 4 - пробоотборник;  
5 - устройство нагружения;  
6 - манометр; 7 - температурный блок; 8 - привод

хром 3101", который позволяет одновременно идентифицировать наличие следующих компонентов: кислорода, азота, окиси углерода, водорода, метана и двуокиси углерода. Порог чувствительности прибора по газам составляет (% об.):

Для сравнительного анализа протекания трибохимических реакций в зависимости от вида трения и характера относительного движения исследования проводились также на модернизированной установке трения качения КИИГА-1 (рис. 1.4).

Для контроля газов как в жидких, так и газовых средах, использовался хроматографический метод анализа, который позволяет быстро и с высокой точностью при малом объеме исследуемой пробы получить информацию о составе и количестве газов в среде.

Для определения состава и концентрации газов в газовых средах использовался хроматограф "Газо-

водороду -  $5 \cdot 10^{-4}$ ; кислороду -  $2 \cdot 10^{-2}$ ; метану, окиси и двуокиси углерода -  $1 \cdot 10^{-3}$ . Определение других газов проводилось на хроматографе ЛХМ-80, однако обнаружить их не удалось, поэтому, в основном, применялся хроматограф "Газохром 3101".

Проба газа отбиралась из камеры с узлом трения медицинским шприцем через специальный пробоотборник в объеме не более  $1 \text{ см}^3$ . Время проведения анализа для двуокиси углерода и метана не превышало 3 мин, а водорода, кислорода, азота и окиси углерода - не более 1 мин. Отбор проб из камеры и их анализ осуществлялся с интервалом около 3 мин. Погрешность измерений не превышала 1 %.

Определение концентрации растворенных газов в жидкостях проводилось по методике [322]. Внешний вид и принципиальная схема прибора показана на рис. 1.5.

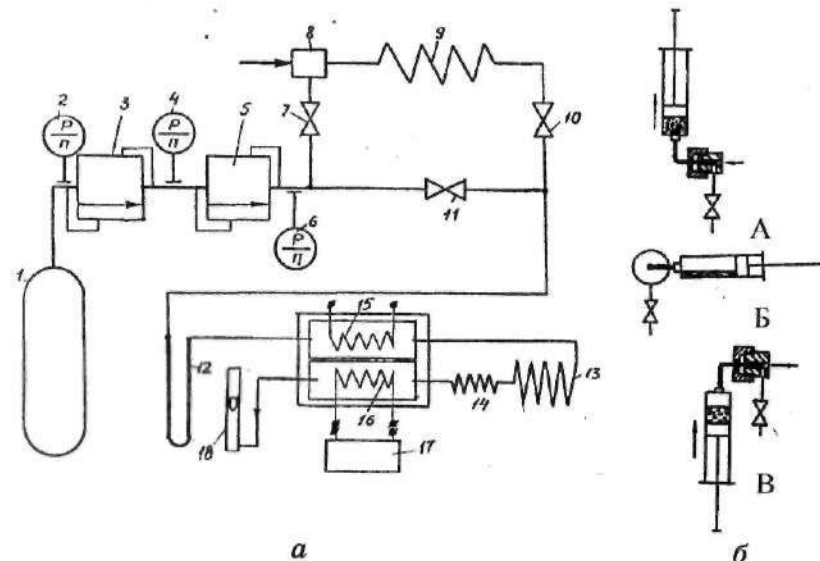


Рис. 1.5. Принципиальная схема (а) прибора для определения растворенных газов в жидкостях; б - схема выделения и подачи газов на прибор: 1 - баллон с газом-носителем (аргон); 2, 4, 6 - манометры; 3, 5 - редукторы, соответственно высокого и низкого давления; 7, 10, 11 - краны; 8 - узел ввода пробы; 9 - дозировочный объем; 12 - хроматографическая колонка (силикагель АСМ); 13 - хроматографическая колонка Na-X (0,5-0,25); 14 - колонка-сопротивление из хлорвинила; 15, 16 - детектор по теплопроводности, являющий собой два сопротивления электрического моста; 17 - регистратор-самонесец; 18 - расходомер

Прибор для определения концентрации растворенных газов, состоит из узлов подготовки и подачи газа-носителя (позиции 1-6, рис. 1.5, а), анализатора-хроматографа, например, типа ХТ-8 (позиции 12-18) и системы для выделения и подачи растворенных в жидкости газов, которая содержит пробоотборник, узел ввода пробы 8, дозирочный объем 9, краны 7, 10, 11, направляющие газ-носитель прямо через колонны хроматографа или через узел ввода пробы и дозирочный объем на вход хроматографа (рис. 1.5, а). Краны 7, 10, 11 могут быть заменены гибкими шлангами и пережиматься зажимами Коха. В качестве пробоотборника можно использовать обычный медицинский шприц. Определение концентраций растворенных газов осуществляется следующим образом: газ-носитель, перед началом анализа пропускают через дозирочный объем, очищая его от других газов. Кран 11 закрывают, краны 7 и 10 открыты, после этого закрывают одновременно краны 7 и 10 и затем открывают кран 11, газ-носитель проходит по основной линии.

В дозирочном объеме находится газ-носитель под давлением равном рабочему давлению в линии хроматографа. С помощью медицинского шприца отбирается проба (1 см<sup>3</sup>) исследуемой жидкости и иглой прокалывают гибкую мембрану узла ввода пробы. Шприц располагается вертикально, как изображено на рис. 1.5, б (А). Газ-носитель, находящийся в дозирочном объеме под избыточным давлением, продувает пробу жидкости и вытесняет поршень. Зная давление газа-носителя в дозирочном объеме и задавшись необходимым количеством газа-носителя для глубокого выделения растворенных газов из жидкости, можно легко подсчитать необходимый объем дозирочного устройства (рис. 1.5, а, позиция 9) по формуле:

$$V = \frac{PV_1}{P_1 - P}, \quad (1.1)$$

где  $P$  – атмосферное давление, кг/см<sup>2</sup>;  $P_1$  – рабочее давление в линии хроматографа, кг/см<sup>2</sup>;  $V_1$  – рабочий объем шприца, см<sup>3</sup>.

После того, как давление в дозирочном объеме сравняется с давлением в шприце и будет равно атмосферному, шприц поворачивают на 90° (рис. 1.5, б, Б) для того чтобы жидкая проба не попала в дозирочный объем и выдержи-

вают газовую смесь до состояния равновесия. Затем шприц поворачивают на 90° в нижнее положение (рис. 1.5, б, В) закрывают кран 11, открывают кран 10 (рис. 1.5, а). Давление в системе начинает уменьшаться и в это время выделяющаяся газовая проба вводится в линию газа-носителя. Шприц с жидкостью вынимают из узла пробы и открывают кран 7.

Газ-носитель несет выделившуюся газовую смесь на разделительные хроматографические колонки 12, 13, 14, детектор по теплопроводности 15, 16, где и определяется состав и количество растворенных газов. Поскольку в хроматографе ХТ-8 установлено три разделительных колонки с адсорбентами: силикагель АСМ (0,25...0,5 мм), молекулярные сита 13-Х (0,25...0,5 мм), колонка сопротивления из хлорвинила, можно определить концентрацию растворенных в жидкости газов: углекислого, водорода, кислорода, азота, метана, окиси углерода и др.

Общее количество растворенного газа  $A$  состоит из выделенного и поданного на хроматограф  $A_1$  и незначительного количества оставшегося газа в жидкости  $A_2$ :

$$A = A_1 + A_2. \quad (1.2)$$

Количество оставшегося в жидкой фазе газа можно подсчитать по формуле Генри:

$$A_2 = K \cdot P_2, \quad (1.3)$$

где  $K$  – коэффициент растворимости;  $P_2$  – парциальное давление газа над жидкостью в шприце перед вводом газовой фазы.

Оценка погрешности метода после проведения ряда экспериментов показала, что относительная ошибка при определении концентрации газов, например, в воде и топливе ТС-1 не превышает 1,5 %, в масле МС-20 – 2,5 %.

В данных исследованиях для построения тарировочного графика использовали метод ввода в узел пробы различных объемов воздуха с помощью микрошприца. Тарировку других газов или их смесей осуществляли путем ввода этих проб с известной концентрацией. Таким образом, зная объемные соотношения газов и высоты пиков на хроматограмме, строили тарировочный график.

При анализе жидкости необходимо определить время нахождения пробы в устройстве для ввода пробы. Это время находят по кинематической зависимости выделения газов из

жидкости при различной продолжительности выдерживания ее в этом устройстве. Время выдержки должно быть минимальным, но при этом должно выделяться газа не меньше, чем 98 %. Для керосинов это время равно 1 мин, масла МК-8 – 3 мин и для масла МС-20 – 5...6 мин. Для растворов на основе воды время выдержки в ячейке должно быть не меньше 1,5 мин.

Метод и устройство для определения растворимых в жидкости газов позволяют проводить анализ с высокой точностью за время, не превышающее для большинства сред 3 мин, а исключение вакуумного оборудования с приборами контроля вакуума и ряда элементов (кран-дозатор, выделительная ячейка и др.) позволяет упростить методику контроля.

Таким образом, непосредственно в ходе трения определялись состав и изменение содержания (объема  $V$ ) газовых компонентов среды, которые служили основными характеристиками трибохимических реакций. По кинетике трибохимических реакций, выраженной в координатах  $V = f(t)$ , судили о типах реакций, их скорости и глубине.

Для обеспечения адекватности проведенного анализа механизму трибохимических реакций в качестве среды испытаний первоначально была выбрана распространенная в эксплуатации и простая по составу газовая воздушная атмосфера. Из полученных результатов исследования (рис. 1.6)

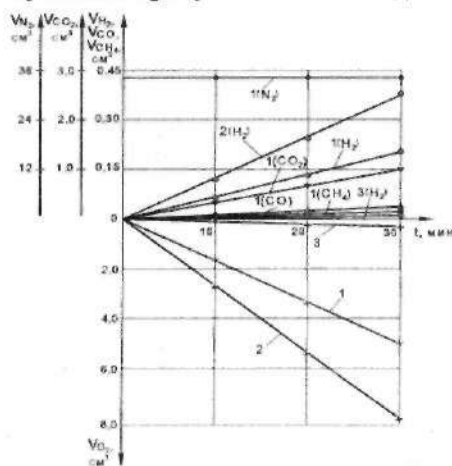


Рис. 1.6. Кинетика выделения газов и поглощения кислорода при трении в среде воздуха в зависимости от вида и пары трения: 1 – трение скольжения, пара трения “шар–плоскость”; 2 – трение скольжения, пара трения “плоскость–плоскость”; 3 – трение качения, пара трения “шар–плоскость”

для пары трения “шар–плоскость” видно, что процесс трения инициирует химические процессы, сопровождаемые поглощением кислорода  $O_2$  и выделением водорода  $H_2$ , метана  $CH_4$ , оксида  $CO$  и диоксида углерода  $CO_2$ . С одной стороны, трибохимические процессы способствуют диссипации механической энергии, подводимой при трении, с другой, – вызывают интенсивные окислительные процессы (на что указывает активное поглощение кислорода), приводят к образованию оксидов железа, экранирующих контактирование ювенильных поверхностей узла трения и препятствующих реакции в твердой фазе – развитию процессов схватывания ювенильных участков.

Практическое значение имеет исследование воздействия на протекание трибохимических процессов пары трения “плоскость–плоскость”, которая в отличие от пары “шар–плоскость”, обеспечивает меньший доступ компонентов окружающей среды к активированным поверхностям трения.

Полученные результаты (см. рис. 1.6) по поглощению кислорода и выделению водорода, а также данные по трибосинтезу метана, оксида и диоксида углерода указывают на интенсивное протекание трибохимических реакций и для пары трения “плоскость–плоскость” несмотря на более сложный доступ среды к поверхности трения.

Контакт двух поверхностей твердых тел всегда дискретный, то есть происходит в отдельных точках. Активные составляющие среды могут проникать сквозь зазоры между точками касания поверхности металла и вступать с ним в химическое взаимодействие.

Важной особенностью процесса трения скольжения является непрерывное частичное удаление с дорожки трения твердых продуктов трибохимического взаимодействия (окислов, гидроокислов). Образующиеся ювенильные поверхности трения рассеивают подводимую механическую энергию через физические и химические процессы. При трении же качения в большей степени проявляются усталостные явления и образование ювенильных поверхностей не является характерным. Тела качения и кольца подшипников покрыты естественными вторичными структурами, экранирующими ювенильные поверхности. Поэтому представляло интерес исследование возможности проявления химических взаимодействий при данном виде трения. Видно (см. рис. 1.6), что циклические нагрузки дорожки трения при перекачивании тел качения также способствуют развитию химических процессов поглощения кислорода, образования водорода, выделения метана, оксида и диоксида углерода (на рисунке не показано), но их

интенсивность на порядок меньше по сравнению с трением скольжения. В то же время наблюдается взаимосвязь между изменением состава окружающей среды и величиной изнашивания (рис. 1.7): чем больше поглощение кислорода и выделение газов, то есть чем интенсивнее протекают трибохимические реакции, тем больше величина изнашивания.

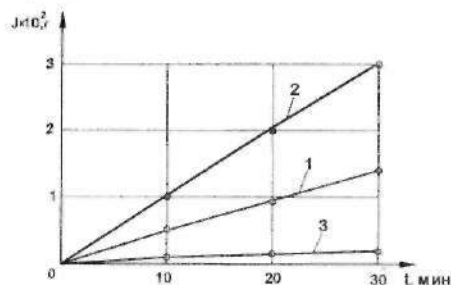


Рис. 1.7. Кинетика суммарного изнашивания трибосистемы "шар-плоскость" (1, 3) и "плоскость-плоскость" (2) при трении скольжении (1, 2) и трении качения (3)

В любой химической реакции происходит расходование реагентов и образование продуктов взаимодействия. Важной характеристикой этого процесса является константа скорости реакции  $k_w$ . Линейный характер полученных кинетических зависимостей свидетельствует о нулевом порядке наблюдаемых трибохимических взаимодействий.

Если реакция протекает по нулевому порядку, то для нее скорость расходования реагентов определяется следующим образом:

$$V = -\frac{dc}{dt} = k_w, \quad (1.4)$$

Перепишем эту формулу в виде:

$$dc = -k_w \cdot dt \quad (1.5)$$

и проинтегрируем обе части уравнения:

$$\int dc = -\int k_w dt, \quad (1.6)$$

в результате получим:

$$c = -k_w t + B, \quad (1.7)$$

где  $B$  — постоянная интегрирования.

В начальный момент времени  $t = 0$ , а концентрация  $c = c_0$ . Подставляем эти значения, получаем  $c_0 = B$ . Заменяв постоянную интегрирования  $B$  на  $c_0$ , получаем

$$c = c_0 - k_w t. \quad (1.8)$$

Итак, в реакциях нулевого порядка концентрация изменяется линейно со временем, что мы и наблюдаем в процессе трения.

Константа скорости реакции расходования реагентов нулевого порядка вычисляется по формуле:

$$k_w = \frac{1}{t}(c_0 - c), \quad (1.9)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация,  $c$  — концентрация в момент времени  $t$ .

Для реакции синтеза:

$$k_w = \frac{1}{t}(c - c_0). \quad (1.10)$$

Для реакций протекающих в одном и том же объеме (камере) изменению концентрации будет соответствовать изменение количества (объема) выделившихся или израсходованных компонентов, приведенного к нормальным условиям.

Из представленных результатов видно, что содержание азота в камере ни при циклическом изгибе, ни при трении не изменяется, а остается постоянным. Это указывает на отсутствие химических процессов с участием азота. Кислород расходуется на окислительные процессы, продуктом которых являются как газоподобные вещества  $CO$  и  $CO_2$ , так и твердые вторичные структуры — оксиды металлов.

Проанализируем источники образования газов, когда причиной их возникновения является динамическое нагружение металла. Существует мнение [292, 348], что выделение водорода в атмосферу происходит за счет "биографического" водорода, то есть аккумулированного в металле при разных технологических процессах, в том числе и литейных. В же-



лезе при температуре 1600 °С и атмосферном давлении в состоянии насыщения растворяется до 0,0037 % водорода [262], однако при твердении водород легко диффундирует и его содержание в стали еще более снижается. Под действием же динамической нагрузки, как показали исследования, выделение водорода на несколько порядков больше. Анализ возможных источников выделения водорода в среде воздуха указывает, что единственным источником его образования является влага, содержащаяся в окружающей среде. Следовательно, водород является продуктом токохимической реакции между активированной динамическим нагружением поверхностью металла и парами воды, присутствующими в воздухе.

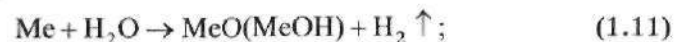
В процессе циклического изгиба, а особенно при трении скольжения, наблюдается интенсивное поглощение кислорода, что указывает на протекание окислительных реакций с образованием оксидов металла. Оксиды, которые, как правило, являются полупроводниками, способны придать процессу динамического нагружения автокаталитический характер.

Каталитическое действие оксидов проявляется в ускорении процессов адсорбции кислорода и влаги, причем адсорбированные молекулы переходят в форму, которая легче активизируется под действием поверхностных сил или возникающих при этом свободных валентностей. Действительно, природа молекул в газовой фазе и хемосорбированном состоянии не одинаковая. В соответствии с электронной теорией адсорбции и катализа на полупроводниках [46, 116] адсорбированные молекулы испытывают значительную деформацию и ослабление внутримолекулярных связей, а также привлекают в хемосорбированную связь свободные носители (электроны и дырки).

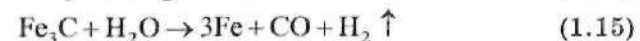
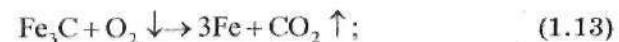
Локализация свободных носителей на адсорбированной частичке переводит ее в радикальную и ион-радикальную форму, имеющую высокую реакционную способность вследствие перехода в заряженное состояние ( $O_2^+$ ,  $O^+$ ,  $H_2O^+$  и т.д.). Более того, адсорбция молекулы может сопровождаться ее диссоциацией с образованием новых валентно-насыщенных и ненасыщенных соединений. Так, в хемосорбированных молекулах воды, находящихся в состоянии координационной связи [116] с поверхностью окислов, в результате деформации происходит ослабление связей O—H. При этом молекулы воды протонируются, а при повышенной температуре они даже могут потерять протон и превратиться в OH-группы. Протонизация молекулы воды повышает ее кислотность. Адсорбированные по координационному механизму

протонизированные молекулы воды являются новыми центрами дальнейшей адсорбции воды по механизму образования водородных связей [116].

Таким образом, эффект свежей поверхности, образующейся при динамическом нагружении металлов, и каталитическое действие оксидов вызывают протекание реакций выделения водорода. Образование водорода может происходить как в результате непосредственного химического взаимодействия воды с активированным материалом, так и в результате диссоциации молекул воды на активных центрах дорожки трения, после чего образованные атомы водорода молялизуются и выделяются в газовую фазу в виде молекул. Соотношение молекул водорода и ионов может составлять приблизительно 2 : 1 [51]. Химическую сущность процессов можно выразить такими схемами:



Образование углеродосодержащих газов CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> происходит вследствие обезуглероживания образцов пар трения, изготовленных из стали ШХ15 с содержанием С до 1 %. При циклическом изгибе алюминиевого образца образование углеродосодержащих газов не происходит, что связано с отсутствием углерода в образце. При обезуглероживании стали учитывая, что углерод связан в карбиды, происходят реакции окисления:



и реакция образования метана, когда водород в момент выделения соединяется с углеродом, входящим в состав стали:



Обезуглероживание негативно влияет на свойства материалов.

При измельчении чистого блочного графита без металла, способного вытеснить водород, выделение метана не наблюдается [175], это еще раз подтверждает каталитическое свойство активированного материала дорожки трения, обес-



печивающее протекание синтеза при невысокой температуре и давлении.

Представленные исследования кинетики трибохимических реакций для различных видов и пар трения проводились в атмосфере воздуха, которая относится к гомогенным средам, то есть к средам, состоящим из одной фазы, характеризующейся практической однородностью состава во всем объеме. Подавляющее же большинство узлов трения находятся в гетерогенной среде, представляющей собой две различные фазы: жидкую (смазочную) и находящуюся в ней (растворенную) и над ней газовую, имеющие, соответственно, поверхность раздела. Эта особенность (и различные свойства фаз) может оказывать влияние на протекание химических реакций в ходе трения.

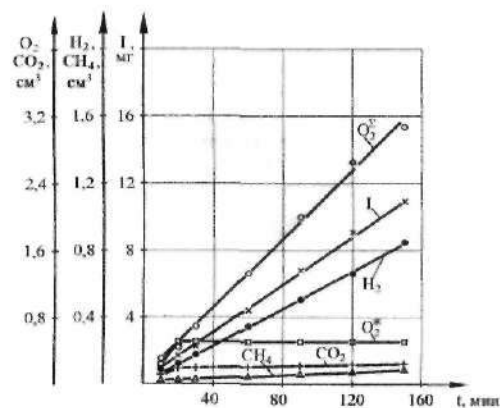


Рис. 1.8. Кинетика выделения газов, поглощения кислорода и износа в процессе трения-скольжения (пара "шар-плоскость") в среде воды

Видно, что суммарное поглощение кислорода  $O_2^N$  в камере растет пропорционально времени испытаний, однако в жидкой среде количество израсходованного кислорода стабилизируется после 20 мин испытаний. Это связано с тем, что в жидких средах расходование кислорода в процессе трения зависит не только от его содержания в растворе, но и от его пополнения из воздушной атмосферы, определяемого диффузией. При этом ее движущей силой является как разность концентраций кислорода в двух фазах, так и механическое перемешивание, ускоряющее процесс.

С целью исследования кинетики трибохимических реакций в гетерогенных средах в камеру заливали дистиллированную воду, так, чтобы она полностью накрывала узел трения и при этом сверху оставалось воздушное пространство. Соотношение объемов, занятых жидкой и воздушной средами, составляло 4:1. В ходе трения контролировали изменение состава газовой среды как в воде, так и в воздухе (рис. 1.8).

Концентрация кислорода в воздухе, при нормальных температуре и давлении, составляет  $9,38 \cdot 10^{-3}$  моль/л, концентрация кислорода в гексане при атмосферном давлении равна  $2,4 \cdot 10^{-3}$ , в масле МК-8  $1,7 \cdot 10^{-3}$ , а в воде и масле МС-20 порядка  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Поскольку скорость пополнения кислорода пропорциональна скорости диффузии, то необходимо учитывать разную скорость диффузии кислорода в рассматриваемых средах. Если принять соотношение скоростей диффузии примерно равным соотношению вязкостей, то даже путем такого грубого подсчета видны совершенно отличные условия окисления: в гексане они эквивалентны условиям окисления в воздухе при давлении 6 мм рт. ст.

В соответствии с расходом  $O_2^N$  происходит и образование в процессе трения кислородосодержащего газа — диоксида углерода. Такую же зависимость имеет и синтез СО, однако его выделение значительно меньше, поэтому на графике не показано. Поскольку образование водородосодержащих газов ( $H_2$  и  $CH_4$ ) обусловлено реакцией с участием воды, а ее содержание в водной среде, окружающей пару трения, не лимитировано и не контролируется диффузионными процессами, то наблюдается, как и в случае трения на воздухе, прямолинейная временная зависимость. Также линейно от времени зависит и износ пары трения. Содержание растворенного азота в жидкой среде в процессе трения не изменяется.

Полученные линейные кинетические зависимости расхода трибохимических реагентов и образования продуктов взаимодействия указывают на постоянство соотношений компонентов реакций, в том случае и к износу. Однако, для различных сред соотношения изменяются. Так, в воздухе отношение объема выделившегося водорода к износу  $V_{H_2} / I$  составляет  $0,014 \text{ см}^3/\text{мг}$ , тогда как в воде —  $0,078$ . Это указывает на значительное влияние природы среды на протекание трибохимических реакций и связанную с ними износостойкость пары трения. Кроме того, начальный период трения характеризуется пониженным значением отношения объема поглощенного кислорода к износу  $V_{O_2} / I$ . Для водной среды он составляет порядка 10 мин и связан с процессами приработки, в ходе которой значение соотношения  $V_{O_2} / I$  в 1,4 раза меньше, чем при установившемся режиме трения.

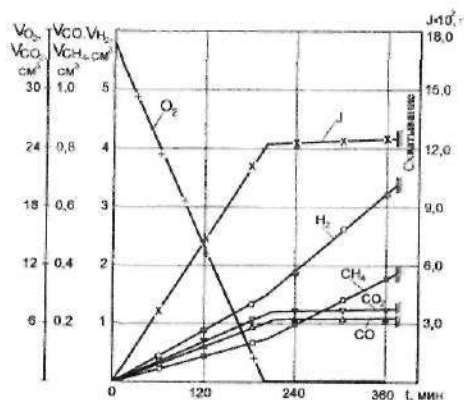
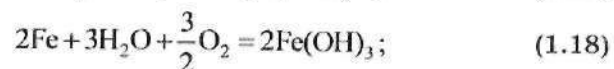
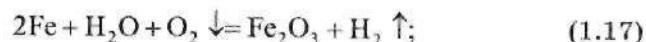


Рис. 1.9. Кинетика изнашивания ( $J$ ), выделения газов и поглощения кислорода при длительном трении в среде воздуха

процессе трения в замкнутом объеме с течением времени происходит изменение интенсивности трибохимических процессов и изнашивания.

Учитывая, что активными компонентами воздушной среды являются кислород и водяной пар, причем содержание кислорода значительно выше, на поверхности металла протекают топохимические реакции с образованием гематита и гидроокисла с преобладанием первого:

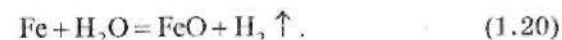


Первоначально интенсивность изнашивания составляет  $6,3 \cdot 10^{-4}$  г/с, а константа скорости выделения водорода  $k_{\text{H}_2} = 6 \cdot 10^{-9}$  моль/с. Со временем свободный кислород, находящийся в камере, расходуется на окисление. Это происходит приблизительно через 200 минут от начала эксперимента (рис. 1.9). Однако схватывания поверхностей трения вследствие невозможности образования вторичных структур с участием свободного кислорода не происходит. При этом наблюдается значительное возрастание выделения водорода, константа скорости увеличивается в полтора раза и равна

Результаты проведенных исследований, а именно: зависимость между выделением водорода и величиной изнашивания, когда увеличению количества выделяемого водорода соответствует повышение величины изнашивания, могут указывать на наличие водородного изнашивания [53, 98, 168]. Для исследования этого явления были проведены длительные испытания (рис. 1.9) в среде воздуха. Видно, что в

$k_{\text{H}_2} = 9 \cdot 10^{-9}$  моль/с, но это не приводит к увеличению интенсивности изнашивания, наоборот, она существенно уменьшается, более чем в 18 раз, и составляет  $3,4 \cdot 10^{-5}$  г/с.

Одной из стадий протекания топохимической реакции является сорбция активных компонентов на поверхности твердого тела. При наличии в камере свободного кислорода происходит конкурентная сорбция между  $\text{O}_2$  и парами  $\text{H}_2\text{O}$ . Когда же свободный кислород расходуется, водяной пар имеет свободный доступ к активным центрам на дорожке трения, что и приводит к увеличению выделения водорода. При этом протекает реакция с образованием вюститита:



Это подтверждают наши расчеты, основанные на определении количества воды, пошедшей на окисление поверхности, по количеству выделяемого водорода и метана и величине изнашивания металла.

Металлографически определить вюстит невозможно. Он при температуре ниже  $570^\circ\text{C}$  нестабильный и распадается по реакции [190, 327]:



Интенсивность окисления значительно уменьшается, потому что для инициирования реакции металла с водяным паром нужно израсходовать больше энергии, чем со свободным кислородом. Образующегося вюститита достаточно для разъединения ювенильных поверхностей. Кроме того, вюстит имеет лучшие антифрикционные свойства, чем гематит [239]. Расходование водяного пара, находящегося в камере трения, после 360 минут эксперимента приводит к развитию процессов схватывания, то есть перевод реакции в твердую фазу. Кислородосодержащие газы  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  не обеспечивают протекания трибоокислительных процессов.

Итак, выделение большого количества водорода не означает рост водородного изнашивания. Более того, увеличение выделения  $\text{H}_2$  может быть связано с уменьшением изнашивания. На это указывает и меньший износ пары трения в воде, по сравнению с трением на воздухе, несмотря на то, что в воде на единицу износа водорода выделяется в 5,5 раз больше. Полученный результат противоречит известной теории

водородного изнашивания [53] и может быть связан с проявлением ионами водорода восстановительных свойств [133].

Таким образом, динамическое нагружение металлов сопровождается химическими процессами релаксации подведенной механической энергии, в результате чего происходит образование разнообразных продуктов взаимодействия как твердых (пленок) так и газовых с различной интенсивностью.

## 1.2. Трибохимические реакции в водных растворах

**1.2.1. Влияние pH среды и кислородосодержания.** Износостойкость трущихся пар в значительной мере зависит от трибохимических процессов, протекающих в зоне контактирования и образующихся при этом продуктов взаимодействия [22, 23, 130, 185, 192]. Одними из распространенных технологических сред, являются водные растворы (различные электролиты), которые относятся к агрессивным, коррозионно-активным средам. Известно, что при трении металлов в агрессивных средах коррозионные процессы значительно ускоряются [52, 157, 169, 179, 229, 267]. При этом их агрессивность определяется не только химическим составом (pH среды), но и наличием растворенного в ней кислорода. Кроме того, с изменением pH среды связано протекание катодных процессов, что ранее не учитывалось [14, 155]. Для изучения связи и влияния указанных факторов на износостойкость пары трения были проведены комплексные исследования [200].

Испытания проводились на описанной выше установке по схеме "три шара-плоскость" (рис. 1.3). Узел трения размещался в герметичной камере. Материал трущихся образцов – сталь ШХ15. В качестве среды трения использовали дистиллированную воду с различным pH. Применение широкого диапазона pH позволяет наблюдать за поведением образца как в активном, так и в пассивном состоянии. Водородный показатель среды регулировали добавлением серной кислоты, обладающей из распространенных электролитов высшей степенью диссоциации, или гидроксиды натрия. Величину pH раствора контролировали pH-метром. Концентрацию растворенного кислорода в жидкой среде изменяли продувкой камеры трения аргоном или кислородом. Объем растворенных и выделившихся газов измеряли хроматографически. Величину pH среды контролировали перед включением машины трения и после ее остановки. Наличие ионов железа  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в отработанной жидкости определяли индикатор-

ным способом при помощи желтой и красной кровяной соли. Эксперименты проводили при осевом усилии 100 Н, скорости скольжения 1,18 м/с. Объем жидкой среды составлял 80 см<sup>3</sup>, газовой среды – 20 см<sup>3</sup>.

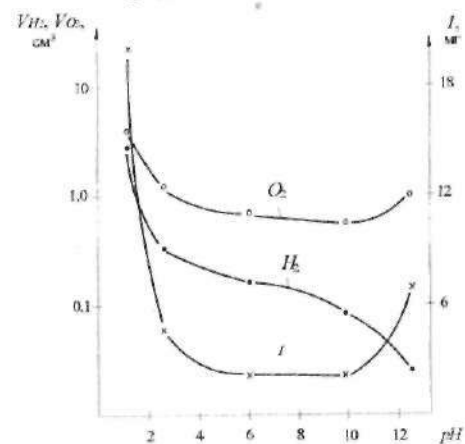


Рис. 1.10. Зависимость количества выделившегося в процессе трения водорода, поглощенного кислорода и износа от pH равновесного водного раствора

Видно (рис. 1.10), что в ходе динамического взаимодействия поверхностей в результате протекания катодных процессов с кислородной и водородной деполаризацией происходит поглощение из окружающей зону трения среды кислорода и выделение водорода. Причем интенсивность катодных процессов существенно изменяется в зависимости от характера среды: кислой, нейтральной или щелочной.

Сравнение электродных потенциалов [93] показывает, что во всем

интервале pH равновесный потенциал кислородного электрода положительнее равновесного потенциала водородного примерно на 1,23 В, т.е. с термодинамической точки зрения трибоккоррозия с водородной деполаризацией менее вероятна. Однако, реализация термодинамической возможности зависит от кинетических факторов, которые оказывают влияние на поляризуемость электрода, т.е. на перенапряжение электродных реакций.

Восстановлению кислорода предшествует переход его молекул из газовой фазы в раствор электролита. Скорость восстановления кислорода замедляется миграцией восстанавливающихся частиц, так как молекулы  $O_2$  не имеют заряда, – противотоком газовых пузырьков при совместном восстановлении кислорода и выделении водорода. Перенос молекул  $O_2$  из объема раствора к поверхности металла через прилегающий к металлу граничный слой происходит путем диффузии. Однако, наличие на поверхности металла пленок химических соединений может сильно тормозить диффузию кислорода.



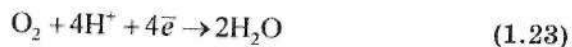
Торможение реакции переноса заряда при восстановлении кислорода очень велико [93]. Поэтому, как правило, высокая плотность тока восстановления кислорода достигается лишь при столь больших перенапряжениях, что электродный потенциал оказывается при этом более электроотрицательным, чем равновесный потенциал водородного электрода. Это и вызывает параллельное протекание реакций восстановления кислорода и выделения водорода.

Уравнение реакции выделения водорода в кислой среде имеет вид:



Эта реакция состоит из нескольких последовательных стадий [93]. Первая из них представляет собой стадию доставки ионов  $\text{H}^+$  из объема раствора к поверхности металла. Затем ионы  $\text{H}^+$ , находящиеся на самом близком расстоянии от металла, разряжаются на поверхности с образованием адсорбированного водорода. Далее следует рекомбинация адсорбированного атомного водорода с образованием адсорбированного молекулярного водорода. Последующим этапом является десорбция водорода.

При наличии в электролите некоторого количества растворенного кислорода, электродная реакция его восстановления для кислых растворов имеет вид:



Как известно, самопроизвольное протекание любой химической реакции сопровождается уменьшением энергии Гиббса  $G$ . В общем случае любому электродному процессу:



где  $\text{Ox}$  – окисленная, а  $\text{Red}$  – восстановленная форма вещества, соответствует электродный потенциал  $\varepsilon$  и изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ , равное [115]:

$$\Delta G = -Z \cdot F \cdot \varepsilon, \quad (1.25)$$

где  $Z$  – число электронов, принимающих участие в процессе;  $F$  – постоянная Фарадея.

Согласно уравнения Нернста [115] потенциал электродных процессов при постоянстве температуры зависит от

природы вещества – участника электродного процесса и соотношения между концентрациями этих веществ:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{2,3RT}{ZF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (1.26)$$

где  $\varepsilon^0$  – стандартный электродный потенциал данного процесса;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $[\text{Ox}]$  и  $[\text{Red}]$  – произведения концентраций веществ, участвующих в электрохимическом процессе в окисленной и восстановленной формах.

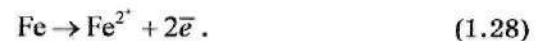
В уравнении электродного потенциала первое слагаемое учитывает влияние на его величину природы веществ, а второе – их концентраций.

Для электродного процесса (1.23) при стандартных условиях испытаний и подстановке значений постоянных величин уравнение (1.26) принимает вид:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059\text{pH} + 0,015 \lg [\text{O}_2] \quad (1.27)$$

Из представленного уравнения (1.27) видно, что в случае электрохимических процессов, протекающих с участием воды, концентрация ионов водорода входит в числитель логарифмического члена уравнения потенциала. Поэтому электродные потенциалы таких процессов зависят от pH раствора и имеют тем большую величину, чем кислее раствор. Аналогично относится и к концентрации кислорода в растворе – с увеличением его содержания электродный потенциал катодной реакции будет увеличиваться. В общем случае, чем больше величина сдвига потенциала электрода в положительную сторону, независимо от причин, вызывающих это смещение, тем выше скорость катодного процесса и, соответственно, сопряженной анодной реакции растворения металла.

Кинетика процесса анодного растворения металла описывается уравнением:



Анализ общего уравнения электронного процесса трибокоррозии металла в соответствии с уравнением (1.27) показывает влияние на изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  не только состава среды, но и состояния металла. Кроме того, для возникновения трибокоррозионных гальванических элементов необходимо наличие на поверхности металла анодных и ка-

тодных участков, отличающихся величиной электродных потенциалов. Эта разница потенциалов может возникнуть в пределах одного объема металла.

Трибохимические реакции протекают на поверхностях контактирующих тел, свойства которых в процессе трения изменяются. Контактное взаимодействие приводит к деформированию поверхностей, в результате чего происходит деформационное смещение потенциала  $\Delta\epsilon^0$ , соответствующее [216]:

$$\Delta\epsilon^0 = (T\Delta S - \Delta H)nF, \quad (1.29)$$

где  $\Delta S$  и  $\Delta H$  – изменения, соответственно, энтропии и энтальпии.

Из уравнения (1.29) следует, что величина  $\Delta\epsilon^0$  трибодеформационной гальванопары характеризуется уменьшением энтропии металла и ростом количества тепла, выделяющегося в ходе трения. Трибоконтакт деталей [126] вызывает выход на поверхность металла дислокаций, линий и полос скольжения, появление на поверхности микрообъемов, где локализованы напряжения, а также возникновение ювенильных участков вследствие удаления поверхностных пленок. Более напряженные линии и полосы скольжения, а также оголенные участки, имея более отрицательный электродный потенциал, становятся локальными анодами, на которых протекает электрохимическое окисление металла [216, 240].

Таким образом, смещение потенциала  $\Delta\epsilon^0$  при деформации в процессе трения, обуславливающее анодное растворение металла, определяется производством энтропии  $\Delta S$  перехода  $Me^0 \rightarrow Me^{n+}$  и тепловым его эффектом.

В ходе контактного взаимодействия дорожка поверхности трения приобретает напряженно-деформированное состояние, вызывающее сдвиг значения электродного потенциала. Величина деформационного разблагораживания потенциала углеродистых сталей зависит от их состава, структуры и агрессивности среды и может находиться в пределах 30...50 мВ [215]. При контакте деформированного и недеформированного участков металла возникает коррозионная гальванопара, в которой напряженно-деформированный металл будет являться анодом и активно вступать в трибохимическое взаимодействие, в то время как катодные процессы перейдут на недеформированную поверхность.

Таким образом, анализ электродных процессов, протекающих в ходе трения показывает, что уменьшение pH

среды будет приводить к смещению потенциала катодной реакции в положительную сторону, а деформирование поверхностей – к смещению потенциала материала в отрицательную сторону. В результате чего разница потенциалов будет расти, способствуя интенсификации протекания как катодных, так и анодных процессов, что особенно проявляется в средах с низким значением pH. Активация электродного процесса с кислородной деполяризацией обусловлена присутствием в электролите достаточного количества растворенного кислорода и относительно высоким потенциалом кислородного электрода.

Коррозии с водородной деполяризацией способствуют растворы с высокой активностью водородных ионов. Однако тормозящим фактором при этом является возникновение для водородного электрода перенапряжения, которое вызвано замедленным разрядом водородных ионов [258, 269]. Причины, приводящие к понижению перенапряжения выделения водорода на металле, способствуют интенсификации катодного процесса. К таким причинам относится удаление с поверхности в ходе трения пленок химических соединений. Проведенные исследования [215] перенапряжения водорода  $\eta$  на железе без зачистки и с зачисткой его поверхности в водном растворе  $H_2SO_4$  показали, что после зачистки происходит значительное снижение  $\eta$  с 0,56 до 0,40 В.

Таким образом, при pH раствора равном 1,2, вследствие значительного смещения электродного потенциала в кислых средах, высокой концентрации ионов водорода, снижения поляризации катода происходит существенная активация катодных процессов как с водородной, так и кислородной деполяризацией (рис. 1.10). Это приводит к общей интенсификации сопряженных анодных процессов растворения металла, образованию на контактирующих поверхностях повышенного количества и толщины пленок химических соединений, плохо сцепленных с основой, удаление которых в ходе трения способствует значительному снижению износостойкости узла трения в кислых средах.

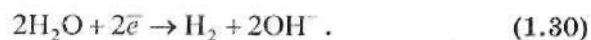
Качественный анализ отработанного раствора на ионы железа при помощи желтой и красной кровяных солей показал наличие значительного количества ионов  $Fe^{2+}$ , а также присутствие  $Fe^{3+}$ , что подтверждает интенсивное протекание электрохимических процессов. Продукты износа представляют собой мелкодисперсный порошок черного цвета. Среда, в которой проходило трение, окрашена в светло-зеленый



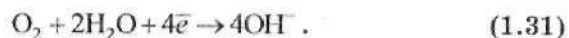
цвет, что может свидетельствовать об образовании ферромагнитной  $\gamma$  - модификации продуктов окисления [234].

При рН раствора равном 2,60 происходит значительное снижение активности катодных процессов как с водородной так и кислородной деполяризацией (рис. 1.10), что способствует уменьшению интенсивности анодного растворения металла и как следствие, снижению суммарного износа материала. Повышение рН раствора приводит к усилению катодной поляризации, а также уменьшению концентрации ионов водорода, снижению их активности, вследствие чего, выделение водорода в катодном процессе падает более интенсивно.

При трении стали в дистиллированной воде (рН = 6,0) происходит дальнейшее уменьшение интенсивности катодных процессов водородной и кислородной деполяризации (рис. 1.10), обусловленное изменением механизма их протекания [93], что способствует возрастанию износостойкости контактирующей пары. Выделение водорода происходит лишь в результате заторможенного восстановления молекул воды:



Катодное восстановление кислорода описывается уравнением:



Анализ раствора на ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  дает отрицательные результаты. Это указывает на образование нерастворимых в воде продуктов взаимодействия железа и компонентов среды. Нерастворимая пленка препятствует диффузии кислорода к поверхности металла и приводит к торможению его катодного восстановления.

Дальнейшее снижение износа при рН среды равном 9,85 объясняется пассивацией железа [115] в щелочных средах. При этом также образуются нерастворимые продукты коррозии, удаление которых с поверхности осуществляется механическим способом.

В щелочной среде с рН = 12,55 выделение водорода, происходящее в результате восстановления молекул воды, все больше тормозится (рис. 1.10). С увеличением рН среды значение электродного потенциала выделения водорода, согласно уравнения (1.27), смещается в отрицательную сторону, что приводит к снижению разницы потенциалов анодных и катодных участков поверхности и значительному торможению

водородной деполяризации. В то же время интенсивность катодного процесса кислородной деполяризации возрастает, что способствует активации анодных процессов окисления стали и увеличению износа узла трения. В щелочных средах значительное влияние на процесс деполяризации могут оказывать пленки окислов, образующихся на поверхности. Это связано тем, что в средах с высоким рН [93] на анодном участке образца возможно образовывание растворимого комплекса  $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$ , который диссоциирует на ионы  $2\text{H}^+$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ . Вследствие чего удаление пленок химических соединений из зоны трения может происходить как в результате механического истирания, так и растворения, что будет способствовать снижению износостойкости металла.

Анодный и катодный процессы являются сопряженными реакциями [11]. Без протекания анодного процесса окисления металла восстановление водорода и кислорода на металле невозможно, так как в процессе окисления поставляются электроны, которые ассимилируются содержащимися в электролите деполяризаторами - водородом и кислородом. И, наоборот, регулирование катодных процессов будет оказывать влияние на анодное растворение металла и связанную с ним износостойкость узла трения.

Анализ полученных результатов при трении стали в равновесных электролитах при различных рН (рис. 1.10) показывает превалирование кислородной деполяризации, обусловленной растворенным в жидкости кислородом, над водородной.

В связи с этим были проведены эксперименты по изучению влияния содержания растворенного в электролите кислорода на протекание трибохимических реакций и износ пары трения. Видно (рис. 1.11, а), что с уменьшением содержания в электролите кислорода интенсивность катодного процесса кислородной деполяризации резко снижается. Это связано, согласно уравнения (1.27), с падением электродного потенциала катодной реакции, что способствует замедлению анодного растворения металла и, как следствие, повышению износостойкости узла трения (рис. 1.11, б).

Объем выделившегося в процессе трения водорода в зависимости от содержания в электролите кислорода изменяется незначительно (рис. 1.11, а). Однако трибохимические реакции относятся к гетерогенным, протекающим на поверхности твердого тела и с его участием, которое в ходе трения проявляется в величине износа контактирующей пары.

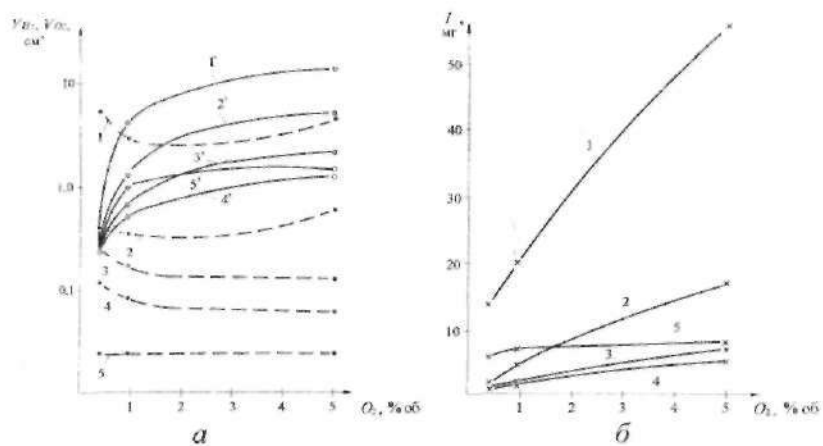


Рис. 1.11. Зависимость количества выделившегося в процессе трения водорода ( $V_{H_2}$ , 2, 3, 4, 5), поглощенного кислорода ( $I$ , 2', 3', 4', 5') (а) и износа (б) от содержания растворенного кислорода для водных сред с различным pH: 1, 1' - pH 1,2; 2, 2' - pH 2,6; 3, 3' - pH 6,0; 4, 4' - pH 9,85; 5, 5' - pH 12,55

Поэтому для получения более объективной информации необходима удельная оценка катодных процессов в зависимости от износа материала. Приведенное расходование кислорода  $V_{O_2}/I$  и выделение водорода  $V_{H_2}/I$  будет характеризовать интенсивность, соответственно, кислородной и водородной деполяризации на единицу износа.

Как видим, (рис. 1.12, а), снижение концентрации растворенного в электролите кислорода способствует удельной активации катодного процесса с водородной деполяризацией. Для нейтральной деаэрированной среды (pH = 6) отношение  $V_{H_2}/I$  возрастает более чем в 10 раз, по сравнению с насыщенной кислородом, для кислой с pH = 1,2 - в 4,8 раза, а для щелочной с pH = 12,55 - в 1,3 раза. При этом общий вид зависимости удельного выделения водорода от pH среды в электролитах с различным содержанием кислорода сохраняется.

Удельное расходование кислорода (рис. 1.12, б) со снижением содержания растворенного в среде  $O_2$  уменьшается, что указывает на образование в ходе трения на поверхности менее насыщенных химических соединений, обладающих более высокими износостойкими свойствами [130].

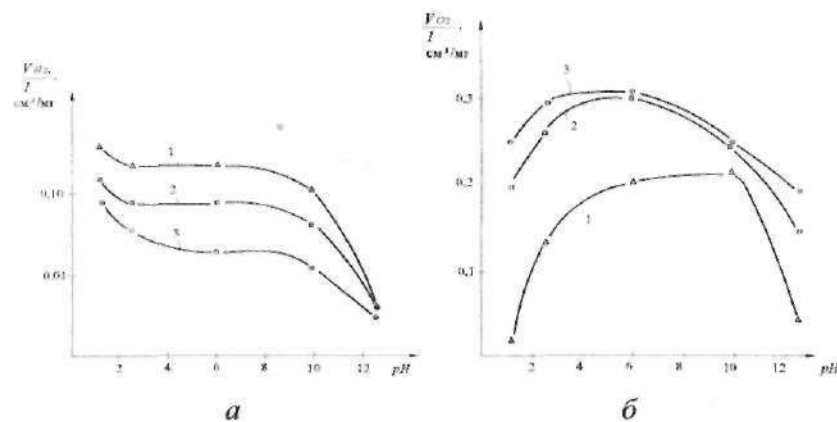


Рис. 1.12. Зависимость удельного выделения водорода (а) и поглощения кислорода (б) на единицу изношенного металла от pH среды после ее обработки: 1 - аргон; 2 - без обработки (равновесная среда); 3 - кислородом

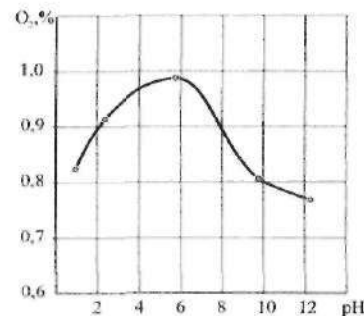
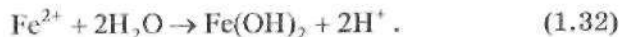


Рис. 1.13. Зависимость растворимости кислорода от pH среды

Экстремальная зависимость удельного расходования кислорода от pH среды может быть связана со снижением растворимости кислорода с ростом концентрации электролита в растворе (рис. 1.13). Уменьшение величины  $V_{O_2}/I$  в кислых и щелочных средах не способствует возрастанию износостойкости пары трения, так как, по-видимому, в этом случае определяющим является компонентный химический состав среды.

Подтверждением протекания электрохимических процессов в ходе трения является изменение pH самого раствора (рис. 1.14, а). Данный показатель позволяет проводить оценку процессов, которые происходят в зоне контакта при изнашивании [75]. Характер и величина изменения pH зависит от его начальной величины. В области кислых растворов наблюдается интенсивное подщелачивание среды, в то же время как в области щелочных растворов - подкисление. В кислых средах конкурирующие электродные процессы выделения водорода и восстановления кислорода, в соответствии с уравне-

ниями (1.22) и (1.23), ведут к расходованию ионов  $H^+$  из раствора и, таким образом, к повышению pH раствора. Более резкое увеличение pH электролита в среде с pH = 2,6 можно объяснить значительно меньшим, по сравнению с pH = 1,2, содержанием ионов  $H^+$  в растворе, что приводит к более быстрому их расходованию. Подкисление среды при pH = 9,85 связано с протеканием гидролиза продуктов коррозии:



В электролите с pH = 12,55 увеличение количества ионов  $H^+$  компенсируется образованием ионов  $OH^-$  вследствие катодного восстановления кислорода, в результате чего pH среды в ходе трения практически не меняется.

Насыщение раствора кислородом приводит к активации окислительных процессов на дорожке трения, что может способствовать определенному подавлению электрохимических процессов. Это подтверждается резким снижением отношения удельного изменения pH среды на единицу износа металла (рис. 1.14, б) после продувки ее кислородом.

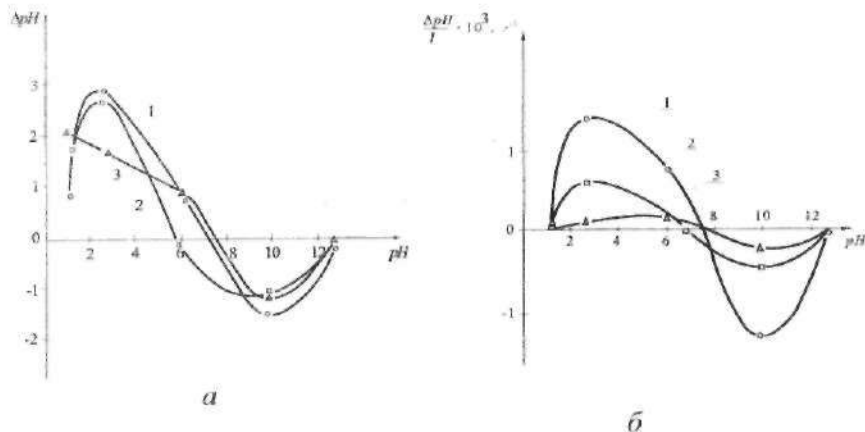


Рис. 1.14. Зависимость абсолютного (а) и удельного (б) изменения pH среды в процессе трения от исходной pH среды и содержания растворенного кислорода: 1 — после продувки Ar; 2 — без продувки, равновесная концентрация  $O_2$ ; 3 — после продувки  $O_2$

В водных растворах в процессе трения кроме электрохимических реакций активно протекают химические процессы обезуглероживания стали (рис. 1.15), сопровождающиеся выделением метана и диоксида углерода, происходит образование и оксида углерода, однако его количество незначительно.

Процесс обезуглероживания приповерхностных слоев стали обусловлен превышением скорости процесса обезуглероживания над скоростью процесса окисления железа. В результате диффузии углерода из прилегающего поверхностного слоя к реакционной зоне более или менее толстый слой металла постепенно обедняется углеродом вплоть до полного отсутствия, то есть образования слоя чистого феррита. Обезуглероживание приводит к снижению как механических, так и реологических свойств стали, определяемых механизмами внутреннего трения. Проявление релаксационного внутреннего трения, определяющего диссипативные реологические характеристики металла, связано с процессами диффузии атомов внедрения (углерод, азот) и их взаимодействием с дислокациями [68]. Уменьшение количества атомов углерода в твердом растворе (обезуглероживание) будет способствовать снижению демпфирующих свойств поверхности трения и повышению износа. Кроме того, свежесформированная растворенная в воде двуокись углерода, что будет способствовать интенсификации коррозионного процесса под слоем вторичных структур [124, 234].

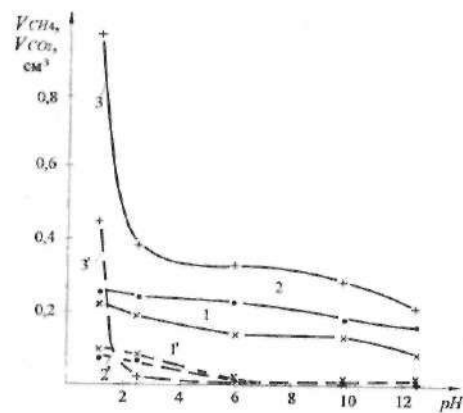


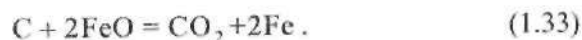
Рис. 1.15. Зависимость количества выделившихся в процессе трения углеродосодержащих газов диоксида углерода (1, 2, 3) и метана (1', 2', 3') от pH среды после ее обработки: 1, 1' — аргоном; 2, 2' — без обработки, равновесная среда; 3, 3' — кислородом

Обезуглероживание стали протекает согласно реакций (1.13–1.16) как за счет взаимодействия углерода с водородом, так и кислородсодержащими компонентами.

Выделение метана коррелирует с количеством водорода, образовавшимся в результате катодного процесса водородной депольаризации. Количество синтезированного диоксида углерода связано с содержанием в электролите растворенного кислорода и интенсивностью его поглощения. Наибольшее обезуглероживание поверхности происходит при трении в кис-

лых аэрированных водных средах. Снижение содержания кислорода способствует уменьшению обезуглероживания.

Следует отметить, что термодинамически возможна реакция окислов железа с углеродом стали:



Наличие этой реакции было доказано металлографическим методом, которым обнаружили восстановленное из окисла железо [330]. Однако относительно замедленное протекание реакции (1.33), по сравнению со скоростью диффузии углерода из глубины металла, приводит к повышению концентрации углерода на поверхности металла [189] и его взаимодействию с компонентами среды. Динамическое контактирование твердых тел способствует сегрегации атомов из объема в поверхностном слое с последующим образованием оксидов [213].

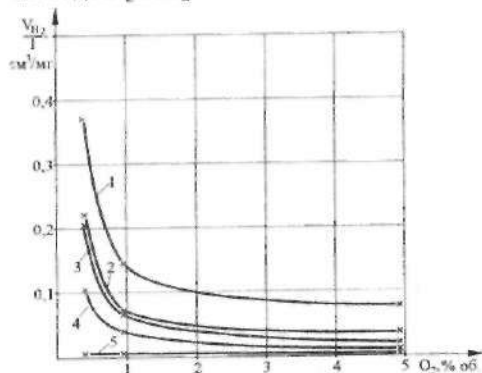


Рис. 1.16. Зависимость удельного выделения водорода на единицу изношенного металла от содержания растворенного кислорода для водных сред с: 1 — pH 1,2; 2 — pH 2,6; 3 — pH 6,0; 4 — pH 9,85; 5 — pH 12,55

ления катодного восстановления кислорода и повышению износостойкости пары трения, несмотря на адекватную интенсификацию процессов с водородной деполяризацией (рис. 1.16) и выравнивание удельной интенсивности катодных процессов.

Это может быть связано с термодинамической необходимостью больших энергозатрат для реализации катодного процесса с участием молекул воды по сравнению со свободным (растворенным) кислородом и, соответствующим затруднением

Таким образом, процесс трения в водных растворах сопровождается интенсивным протеканием катодных процессов с преобладанием для равновесных сред кислородной деполяризации, способствующей активации анодных процессов растворения металла дорожки трения и, соответственно, снижению износостойкости материала. Уменьшение в электролите растворенного кислорода, по сравнению с равновесным, способствует замедлению прояв-

анодного процесса. Значительное ускорение в аэрированных средах трибоокислительных процессов химической и электрохимической природы с участием кислорода при некотором снижении проявления водородной деполяризации (рис. 1.16) приводит к падению износостойкости контактирующих поверхностей вследствие истирания образующихся пленок оксидов (гидрооксидов).

**1.2.2. Баланс трибохимических реакций.** В общем случае износ пары трения происходит как за счет изнашивания твердых продуктов трибохимических реакций — вторичных структур, так и механического изнашивания материала [157, 170]. А.И. Некозом с сотрудниками [9, 178, 179] дана аналитическая оценка интенсивностей коррозионного и механического факторов и определены их соотношения для кавитационно-эрозионного изнашивания в зависимости от условий испытаний. Данные же о преобладающем влиянии одного из указанных процессов изнашивания при трении в электролитах достаточно противоречивы, в связи с чем проведены исследования баланса химических взаимодействий и износа для сред с различным компонентным составом [201].

На основании полученных кинетических зависимостей трибохимических процессов (рис. 1.10, 1.11, 1.15) для водных растворов с различным pH и окислительной способностью, связанных с расходом кислорода, выделением водорода, образованием углеродсодержащих газов, и исходя из постоянства соотношений компонентов, принимающих участие во взаимодействии, в основе которого лежат законы сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, газовые законы объемных отношений и Авогадро, а также согласно диаграммы Пурбэ для железа [93] был проведен расчет баланса трибохимических реакций.

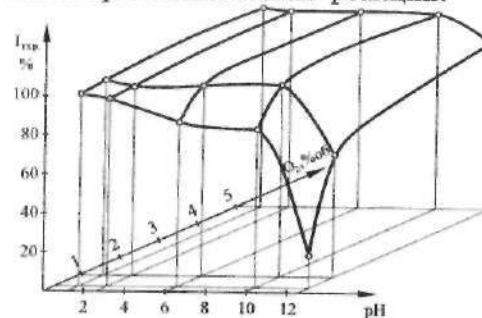


Рис. 1.17. Зависимость доли трибохимической составляющей износа от pH среды и содержания растворенного кислорода

Из представленных результатов (рис. 1.17) видно, что доля трибокоррозионного износа пары трения  $I_{tr}$  изменяется от 16,6% в щелочной деаэрированной среде и до 100% в кислой, насыщенной кислородом.

С уменьшением в электролите содержания растворен-



ного кислорода коррозионные потери снижаются – для кислых сред слабо, а при переходе к нейтральной и щелочной – более существенно, однако их величина, за исключением  $\text{pH} = 12,55$ , остается значительной – более 80 %. Высокие значения доли коррозионного износа для исследованных водных растворов свидетельствуют о преобладающем влиянии на износостойкость трибохимических процессов, их интенсивности протекания и, соответственно, образования пленок химических соединений, изнашивающихся при контактно-взаимодействии поверхностей. В свою очередь, интенсивность трибохимических реакций при неизменных внешних условиях трения, определяется наличием и концентрацией в среде активных компонентов.

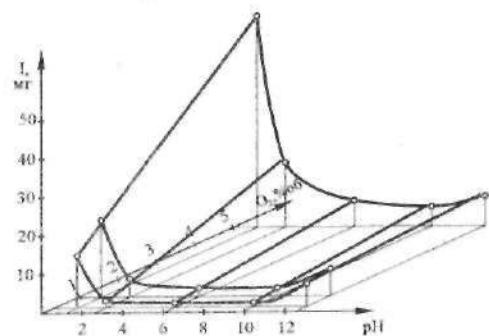


Рис. 1.18. Зависимость износа пары трения от pH среды и содержания растворенного кислорода

С этим и связано пропорциональное снижение износа контактирующих поверхностей (рис. 1.18) с уменьшением содержания в электролите растворенного кислорода, обладающего высокой окислительной способностью, для сред с различным pH. Влияет на величину износа и компонентный состав жидкой среды.

**1. Кислые среды.** Низкая износостойкость узла трения в среде с  $\text{pH} = 1,2$  связана с коррозионной активностью серной кислоты к железу и его сплавам в водных растворах, которая объясняется рядом факторов: влиянием аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  [100], растворением солевых [184] и окисных [20] пленок, концентрацией активных водородных ионов в растворе [93].

Исследованиями установлено, что интенсивность саморастворения [100, 121] и анодного растворения [118, 121] железа зависит от природы и концентрации аниона в электролите, и что анион  $\text{SO}_4^{2-}$  является активным стимулятором такого растворения и основным депассиватором – с увеличением в растворе концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  защитные свойства пленок ухудшаются и скорость коррозии повышается [47, 90].

Поэтому наряду с электрохимическим механизмом анодного растворения металлов в водном растворе серной кислоты действует химический механизм коррозии.

Вследствие некоторого сродства двойных связей к протону, а также в результате электростатического взаимодействия может образоваться сложный слой: поверхность металла – анионы – ионы водорода [125]. Специфическая адсорбция аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  на поверхности металла с незавершенными  $d$ -уровнями, равно как и образование такого сложного слоя, снижают работу выхода электрона металла и облегчают разряд ионов водорода (по туннельному электронному механизму), то есть уменьшают перенапряжение реакции выделения водорода.

В результате такой потери электронов поверхность металла заряжается положительно, усиливается адсорбция анионов, усиливается также протекание анодных процессов выхода ионов металла и его растворение.

Химическая адсорбция [257, 338], приводящая к локализации заряда на  $d$ -уровнях ионов решетки поверхности железа, наоборот, уменьшает положительный заряд поверхности. Локализация заряда обуславливает ослабление взаимной связи ионов металлической решетки как вследствие рассеяния электронов, так и вследствие перекрытия  $d$ -орбит ионов с электронными орбитами адсорбированных частиц. Под действием химической и электростатической адсорбции анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  уменьшается энергия связи поверхностных ионов металлической решетки с другими ее ионами и тем самым снижается работа выхода иона металла.

Таким образом, коррозионная активность растворов серной кислоты определяется, в основном, ролью и концентрацией аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ , а действие ионов водорода является при этом вспомогательным, обеспечивающим сдвиг электродного потенциала в область положительных значений. Этим, в свою очередь, обуславливается положительное зарядение поверхности металла и усиливается адсорбция коррозионно-активных анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Поэтому наблюдаемое падение содержания водородных ионов в растворе в процессе трения (рис. 1.14, а) вследствие электрохимической реакции не будет сказываться на коррозионной активности среды.

Кроме того наблюдается влияние  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и на реологические свойства металла [282]. В кислой среде из-за повы-



шенной жесткости фрикционного контакта на сопряженных поверхностях образуются локальные скопления дислокаций предельной плотности, ускоряющие коррозионное разрушение и являющиеся зародышами хрупких трещин и сколов.

Таким образом, комплекс электрохимических и химических процессов в кислой среде в сочетании с неблагоприятным проявлением реологических свойств материала способствует интенсификации растворения и разрушения металла поверхности трения, что и обуславливает наиболее высокий износ контактирующей пары. Снижение содержания растворенного в электролите кислорода способствует значительному, порядка 70 раз, замедлению катодного процесса с кислородной деполяризацией (рис. 1.19), в результате чего падает интенсивность анодного процесса и износ пары трения в деаэрированном растворе с  $pH = 1,2$ , по сравнению с насыщенным кислородом, уменьшается более чем в 4 раза.

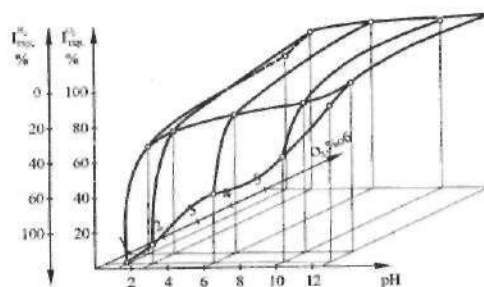


Рис. 1.19. Зависимость доли катодных процессов с водородной ( $I_{кр}^H$ ) и кислородной ( $I_{кр}^O$ ) деполяризацией в трибохимической составляющей износа от  $pH$  среды и содержания растворенного кислорода

тенсивном перемешивании среды без трения. Это явление может быть связано с протеканием вторичных процессов трибокоррозии. В процессе трения происходит активация, изменение потенциала не только участков непосредственно контактирующих поверхностей, но и прилегающих к ним зон, хотя эти изменения несравненно меньше и по мере удаления от мест контактирования значительно затухают. Однако в химически активных средах, какими являются водные рас-

Расчет баланса трибохимических реакций в кислой аэрированной среде дает превышение трибохимических потерь над износом (см. рис. 1.17). Это не может быть объяснено доокислением железа, так как в расчетах учитывалось образование  $Fe^{3+}$ , а также фоновым взаимодействием среды с деталями, находящимися в растворе — поверхностью камеры трения, образцедержателями и т.п., так как оно учитывалось в процессе испытаний, в том числе и при интен-

творы серной кислоты, этих изменений состояния металла достаточно для инициирования его взаимодействия с компонентами среды. Активация металла около дорожки трения диска и пятен контакта шаров приводит к его взаимодействию со средой и образованию соли железа. Образовавшаяся соль может растворяться, разрушаться молекулами воды с последующим ее удалением путем гидратации, диффузии и миграции с поверхности металла в среду [125]. Эти потери сложно обнаружить при измерении весового износа, так как часть продуктов взаимодействия все же остается на паре трения, а кроме того износ шаров определялся геометрически, по пятну контакта, с последующим пересчетом в весовой. И хотя вторичный процесс непосредственно не связан с изнашиванием пары трения, но он обусловлен контактным взаимодействием поверхностей и может оказывать влияние на увеличение зазоров, прецизионность сопряженных деталей.

Увеличение  $pH$  раствора до 2,6 приводит с сдвигу электродного потенциала стали в отрицательную сторону, снижению заполнения поверхности катодных участков стали анионами  $SO_4^{2-}$  и повышению катодного и анодного контроля. Это способствует резкому снижению интенсивности трибохимических реакций (рис. 1.10), уменьшению износа пары трения и значительному повышению чувствительности износа к содержанию в среде растворенного кислорода и, как следствие, увеличению доли химических процессов, протекающих с кислородной деполяризацией (см. рис. 1.19). Для обескислороженной среды, по сравнению с насыщенной кислородом, износ снижается в 9 раз.

**2. Нейтральные среды.** Для нейтральных сред с  $pH$ , равным 6,0 также характерна значительная доля катодного процесса с кислородной деполяризацией, что и обуславливает высокую чувствительность износа к содержанию в среде кислорода. Деаэрация обогащенной кислородом воды способствует повышению износостойкости в 5,6 раза.

В нейтральных водных растворах, исходя из изменения энергии Гиббса [93] термодинамическая возможность окисления железа до комплексного окисла — магнетита  $Fe_3O_4$  или его гидратной формы  $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$  более высокая, по сравнению с образованием других продуктов, хотя и их синтез вполне возможен. Магнетит представляет собой смешанный оксид, содержащий в составе закись железа  $FeO$  и окись железа  $Fe_2O_3$ . При обильном доступе кислорода образуются гидратные формы оксида железа(III), а при недостатке — оксида

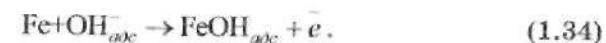
железа(II) [268]. Снижение трибохимических потерь в водной среде с низким содержанием кислорода до 84,3 % (рис. 1.17) рассчитанное исходя из окисления железа до магнетита, является заниженным и указывает на преимущественное образование в ходе трения низшего окисла FeO или его гидратной формы при сохранении доли Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Поскольку, если пересчитать израсходованный в процессе трения кислород только на образование закиси железа, доля трибохимического износа увеличится с 84,3 до 109,9 %, чего не может быть. В равновесном водном растворе преимущественно образуется магнетит, а увеличение  $I_{mcp}$  при продувке воды кислородом указывает на сдвиг в сторону образования высшего, более кислородонасыщенного окисла железа – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O.

Таким образом изменение содержания растворенного кислорода в водных растворах может приводить не только к изменению интенсивности протекания трибохимических реакций, но и к образованию различных окисных продуктов взаимодействия – FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или их гидратных форм, обладающих различными противоизносными свойствами [130]. Закись железа обладает исключительно высокими смазывающими свойствами, магнетит характеризуется худшими противоизносными свойствами, а окись железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет повышенную твердость и хрупкость. Эти свойства вторичных структур также влияют на износостойкость пары трения: высокую – в водной среде с низким содержанием кислорода, среднюю – в равновесной и низкую – в аэрированной воде.

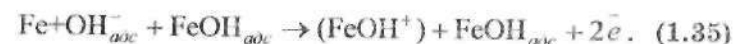
**3. Щелочные среды.** Для среды с pH = 9,85 наблюдаются те же зависимости, что и для нейтральной. Снижение растворенного в растворе кислорода способствует повышению износостойкости материала. Для деаэрированной среды, по сравнению с насыщенной кислородом, износ снижается в 4,5 раза.

Для водных щелочных растворов с pH = 12,55 доля трибохимических потерь (см. рис. 1.17) в зависимости от содержания в среде кислорода изменяется от 16,6 до 84,6 %, однако это не оказывает существенного влияния на величину износа (см. рис. 1.18), который повышается по сравнению с нейтральной и слабощелочной средами. Полученные результаты указывают на снижение зависимости износа от интенсивности катодного процесса с кислородной деполяризацией и количества окисных продуктов, образующихся при этом, что может быть связано с образованием на поверхности тре-

ния растворимых соединений (HFeO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> или [Fe(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> [237]. Приведенная схема анодного растворения железа (1.28) в действительности является более сложной. В настоящее время существует мнение [115], что анодное растворение железа катализируется ионами гидроксила при всех pH, даже в кислых средах. Вначале образуется соединение FeOH в результате реакции между атомами железа в кристаллической решетке и адсорбированными OH<sup>-</sup> ионами:



Реакция перехода ионов железа через образующийся двойной слой, по-видимому, катализируется последним соединением:



Наличие достаточного количества ионов гидроксила в щелочных средах способствует интенсификации процесса. В результате при образовании малого количества растворимых соединений в деаэрированных растворах они изнашиваются с основным металлом. С ростом содержания кислорода в равновесных и аэрированных растворах увеличивается и степень заполнения, то есть экранирования, вторичными продуктами поверхности трения. Однако это не приводит к снижению износа, а наоборот к его увеличению, что обусловлено ростом количества растворившихся соединений. Одновременное протекание на поверхности процессов растворения и изнашивания окисных соединений приводит к увеличению доли  $I_{mcp}$  и повышению износа в равновесной среде в 1,2 раза, а в насыщенной кислородом – в 1,3 раза.

В растворах с высоким pH преобладающее влияние на износостойкость оказывают реологические свойства поверхности. По данным [282] в щелочной среде в результате сорбционных процессов и химического взаимодействия металлов со средой уменьшается энергия активации и вторичные пленки не препятствуют движению и выходу дислокаций на поверхность. Увеличивая фактическую площадь контакта сопряженных тел, они тем самым уменьшают локальную концентрацию напряжений в зоне деформации. Нагружение рабочих поверхностей происходит за счет сил контактного трения, возникающих при осадке и растекании

пленок вторичной структуры и пластифицированных поверхностных слоев. Таким образом, щелочная среда облегчает деформацию поверхностей трения, что благоприятствует диссипации подводимой механической энергии и, несмотря на пониженные противоизносные свойства образующихся вторичных структур, реологические свойства металла обеспечивают относительно невысокий износ пары трения.

Приведенные результаты исследований свидетельствуют, что деаэрация водных электролитов способствует снижению интенсивности катодных процессов с кислородной деполяризацией, вследствие чего сопряженные анодные процессы растворения металла поверхности трения будут замедляться. Интенсификация в обескислороженных средах катодного процесса с водородной деполяризацией, требующего для иницирования более высоких энергетических затрат, по сравнению с кислородной деполяризацией, способствует более эффективному рассеиванию энергии через трибохимические процессы. В результате износостойкость пары трения с уменьшением содержания в среде растворенного кислорода возрастает.

Анализ трибохимических реакций, приводящих к обезуглероживанию образцов показывает, что их массовая доля в износе, в зависимости от pH среды и содержания кислорода, колеблется в пределах от 0,9 до нескольких процентов. Однако роль обезуглероживания в активации процессов изнашивания может быть не менее значительна, чем окисление основы — железа, поскольку уменьшение содержания в металле углерода приводит к снижению его как прочностных, так и реологических свойств, что будет способствовать падению износостойкости пары трения.

С проявлением трибохимических взаимодействий связано и изменение динамической характеристики контактирующей пары — момента трения  $M_{тр}$  (рис. 1.20) в зависимости от pH среды и количества растворенного в ней кислорода. В кислых средах, вследствие интенсивного протекания коррозионных процессов, образования значительного количества твердых продуктов трибохимического взаимодействия плохо сцепленных с основой, момент трения имеет минимальное значение. В средах с высоким содержанием в компонентном составе химически активных веществ (pH = 1,2 и pH = 12,55)  $M_{тр}$  практически не зависит от содержания в них растворенного кислорода. Деаэрация нейтральных, среднекислых и среднещелочных водных растворов приводит к значительному снижению момента трения.

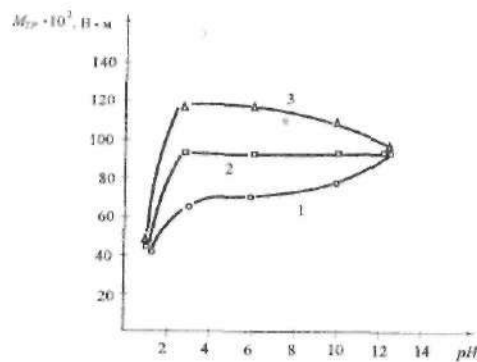


Рис. 1.20. Зависимость момента трения от pH среды и растворенного кислорода:

1 — после продувки Ar; 2 — без продувки, равновесная концентрация O<sub>2</sub>; 3 — после продувки O<sub>2</sub>

тирующих материалов. Причиной этого может быть как уменьшение интенсивности трибохимических реакций, так и снижение их глубины, приводящее к изменению состава вторичных структур.

### 1.3. Электрические и электрохимические явления

При контактном взаимодействии металлов создаются благоприятные условия для проявления ряда широко известных физических эффектов, связанных с возникновением электрических токов: термоэлектронной эмиссии, экзотермической, термоэлектрических, электрохимических и термомагнитных процессов [86, 313]. Ввиду значительного влияния электрических явлений на износ металлов [135, 207] данная проблема требует дальнейшего исследования.

Детали агрегатов технических систем, находящихся в потоке смазки, являются генераторами статического электричества. В зависимости от геометрических размеров деталей, величины зазоров между ними, скорости потока смазывающей жидкости, разницы градиента скорости движения жидкости у неподвижного и подвижного образцов величина статического электричества на деталях будет разной. Напряженность электрического поля, возникающая при работе систем и агрегатов, может достигать  $5 \cdot 10^4 \dots 10^6$  В/м [231]. Пе-

Таким образом, при трении стальных материалов в растворах водных электролитов износ поверхностей происходит в результате преимущественного истирания пленок химических соединений, образующихся как продукт трибохимического взаимодействия. Снижение содержания растворенного в среде кислорода способствует замедлению трибокоррозионных процессов и повышению износостойкости контак-



ретекание электрических зарядов от детали с большей плотностью заряда к детали с меньшей будет осуществляться через сопряженные зоны, которые имеют минимальное сопротивление. Такими зонами являются участки фактического контакта трущихся поверхностей, на которых, в то же время, непрерывно протекают трибохимические взаимодействия металла с компонентами окружающей среды. В этом случае может возникать искровой разряд, приводящий к появлению электроэрозии, термоэлектрических и электрохимических явлений, которые способствуют активации химических процессов в ходе трения. Величина заряда, перенесенного в разряде, может составлять 1 мкКл [37]. Кроме того, под влиянием электрических разрядов может происходить повышение динамики движения дислокаций в металле [273], к которому приложено напряжение, что объясняется срывом под действием импульсов тока неустойчивых дислокационных конфигураций. Изменение тонкой структуры металла также может влиять на его химическое поведение в ходе динамического контактирования поверхностей.

Для изучения влияния электрического тока на интенсивность трибохимических процессов и износ пары трения были проведены специальные исследования в среде реактивного топлива РТ и в воде. Узел трения представлял собой пару "три шара-плоскость", выполненную из стали ШХ15, которая размещалась в герметичной камере, заполненной соответствующей средой. Условия испытаний: осевая нагрузка составляла  $P_{ос} = 100$  Н; скорость скольжения  $V = 1,18$  м/с. Протекание трибохимических реакций контролировали хромотографическим способом по выделению водорода. Через зону контакта трущихся образцов пропускался постоянный электрический ток.

Как показали исследования (рис. 1.21, 1.22), с увеличением силы тока, проходящего через зону контакта, интенсивность трибохимических реакций в процессе трения растет и суммарная величина износа увеличивается. Больше влияние электрического тока на указанные явления в среде топлива РТ по сравнению с водой связано с различием их диэлектрических свойств. Реактивные топлива относятся к диэлектрикам [281]. В этом случае электрический ток проходит преимущественно через пятна контакта трущихся поверхностей, активируя на них физико-химические процессы. Вода лучше проводит электрический ток, поэтому его часть может протекать через среду, что снижает влияние.

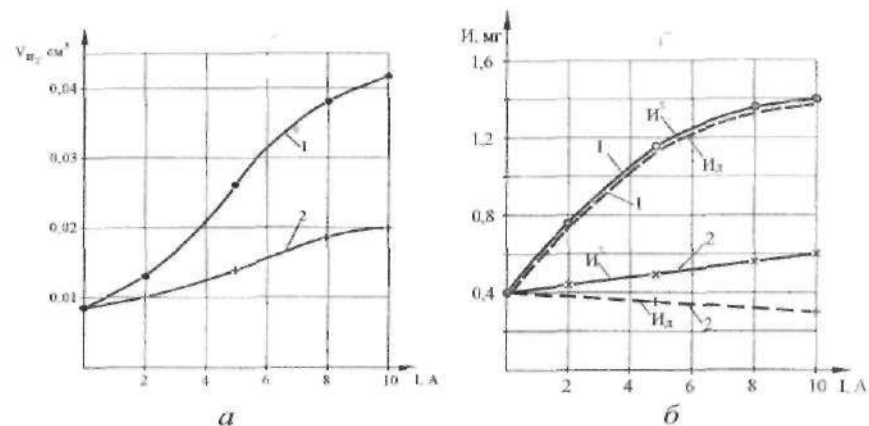


Рис. 1.21. Зависимость выделения водорода (а) и износа (б) при трении в среде реактивного топлива РТ от силы тока: 1 – диск “-”; шар “+”; 2 – диск “+”; шар “-”;  $I^{\Sigma}$  – суммарный износ пары трения;  $I_D$  – износ диска

Интенсивность выделения водорода, а следовательно и сопряженный процесс растворения металла зависят от направления тока. Износ образцов также зависит от направления тока и будет больше на том образце, от которой направлен.

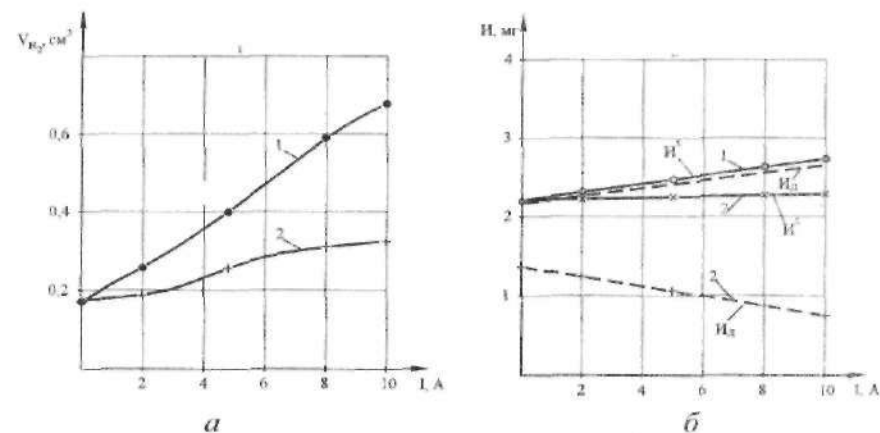


Рис. 1.22. Зависимость выделения водорода (а) и износа (б) при трении в воде от силы тока: 1 – диск “-”; шар “+”; 2 – диск “+”; шар “-”;  $I^{\Sigma}$  – суммарный износ пары трения;  $I_D$  – износ диска

Внешнее электрическое поле оказывает влияние на адсорбцию кислорода в зоне трения [46], изменяя градиент плотности ионов по обе стороны окисной пленки на металле. Увеличение размеров окисной пленки происходит либо за счет передвижения катионов металла через пленку наружу, либо за счет движения анионов кислорода внутрь в металл. Скорость роста окисной пленки определяется скоростью диффузионного перемещения атомов металла или кислорода через решетку уже образовавшейся пленки [293]. Диффузия анионов через эту пленку протекает по вакансионному механизму [190]. Образующиеся на поверхности стали ШХ15 окисные пленки представляют собой полупроводники с анионными вакансиями в решетке [190]. Рост пленок идет от металла при диффузии ионов кислорода. При подаче на образец "минуса" окисление стали усиливается и быстро нарастающая окисная пленка способствует увеличению износа поверхности, а "плюса" – затрудняет окисление стали и износостойкость возрастает. При значительных отрицательных потенциалах на стали в связи с образованием мощного электростатического поля в области двойного электрического слоя возможно значительное снижение поверхностной энергии металла вплоть до самопроизвольного разрушения (электрохимическая диспергация) [346].

Таким образом, внешнее электрическое поле способствует интенсификации трибохимических реакций. Выявленный результат может служить предпосылкой для снижения износа одного из элементов пары трения – более ответственного и важного. Однако эффективность этого метода низкая, поскольку суммарный износ пары трения возрастает.

Электрические явления оказывают непосредственное влияние на изменение химической ситуации в зоне контакта поверхностей [135]. В связи с этим в электролитах регулирование интенсивности и вида трибохимических процессов на поверхности металлов и связанной с ними износостойкости узла трения можно проводить электрохимическими методами [193]. Как известно, скорость электрохимического процесса зависит от величины электродного потенциала металла [11]. Поэтому сдвигая потенциал металла в положительную сторону, то есть анодно его поляризуя, можно существенно повысить скорость анодного растворения металла. Анодная поляризация, основанная на принудительном создании на поверхности металла пленок химических соединений, которые при динамическом нагружении в ходе трения разрушаются и удаляются, при обычных условиях трения неприемлема, т.к.

будет повышать износ пары трения. Ее, по всей видимости, целесообразно применять при "жестких" условиях трения (низкие скорости, высокие нагрузки), когда активация как трибохимических, так и реологических диссипационных процессов затруднена, что приводит к развитию повреждающих явлений – атермическому схватыванию. В этом случае анодная поляризация, приводящая к интенсификации возникновения вторичных структур, будет способствовать разъединению ювенильных поверхностей контактирующей пары и повышению их износостойкости. Смещая потенциал электрода в отрицательную сторону можно замедлить на поверхности металла протекание анодного процесса и таким образом повысить износостойкость пары трения в случае проявления материалом достаточно высоких реологических релаксационных свойств в условиях динамического контактирования. Наиболее целесообразно катодную поляризацию узла трения проводить с помощью протектора. В этом случае защищаемый объект – контактирующая пара – соединяется проводником 1-го рода с металлом, погруженным в тот же электролит, имеющим более отрицательный электродный потенциал. При этом возникает гальванический элемент, в котором узел трения является катодом, а протектор (металл с более отрицательным потенциалом) – работает анодом и активно корродирует. Однако в работе [98, 168, 313] указывается на вероятность негативного влияния интенсификации в ходе трения катодного процесса восстановления и адсорбции водорода, что связывается с возможностью развития водородного изнашивания, характеризующегося значительным увеличением износа.

С целью проверки влияния катодной защиты на протекание трибохимических реакций и связанную с ними износостойкость узла трения были проведены испытания в среде водного электролита с различным pH, которое регулировали добавлением в дистиллированную воду серной кислоты  $H_2SO_4$  или едкого натра NaOH. Условия нагружения оставались прежними.

Эффективность протекторной защиты определяется разностью стационарных потенциалов анода и катода. Чем больше разность этих потенциалов, тем надежнее может быть катодная защита в ходе трения. В стационарных условиях сталь, в основе которой лежит железо, имеющее  $\epsilon^0 = -0,44$  В, защищена от электрохимической коррозии на 80..90 % при достижении разности потенциалов порядка  $\Delta\epsilon^0 = -0,87$  В [234].

При этом характерной особенностью электрохимических процессов является их интенсификация при уменьшении расстояния между катодом и анодом. В связи с этим, для обеспечения высокой разности потенциалов между парой трения и протектором и максимального сближения электродов, анод был изготовлен из алюминия ( $\Delta\epsilon^0 = -1,22 \text{ В}$ )

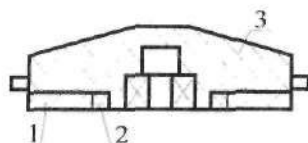


Рис. 1.23. Внешний вид держателя образца: 1 - плоский образец (диск); 2 - протектор; 3 - корпус

в виде кольца, которое надевалось на образцедержатель и непосредственно контактировало с плоским образцом трения (диском) (рис. 1.3, 1.23). Выполнение указанных требований позволяет наиболее эффективно использовать протекторную защиту в процессе трения.

Из представленных результатов (рис. 1.24, а) видно, что трибохимические процессы, протекающие с кислородной деполаризацией и приводящие к поглощению кислорода, интенсифицируются в кислых и щелочных средах вне зависимости от наличия протекторной защиты. Характер зависимости трибохимических процессов с водородной деполаризацией от рН среды с установкой протектора существенно изменяется. Для пары трения без протектора интенсивность катодной реакции с участием водорода в ходе трения с повышением рН среды существенно снижается, а при наличии протектора количество выделившегося водорода до рН = 4 падает, а затем, в щелочной среде, резко возрастает. Полученные зависимости протекания катодных процессов на поверхности трения связаны с сопряженными анодными реакциями окисления на стали для пары трения без защиты и с катодной защитой - на протекторе - алюминиевом кольце и проявлением электрохимических свойств алюминия в водных растворах с различным рН. В свою очередь, характер электродных процессов оказывает существенное влияние на износостойкость пары трения (рис. 1.24, б).

Стандартный электродный потенциал алюминия равен - 1,663 В, что указывает на его низкую термодинамическую устойчивость [115]. Уже на воздухе алюминий покрывается пленкой оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , толщина которой достигает 5,0...20 нм.

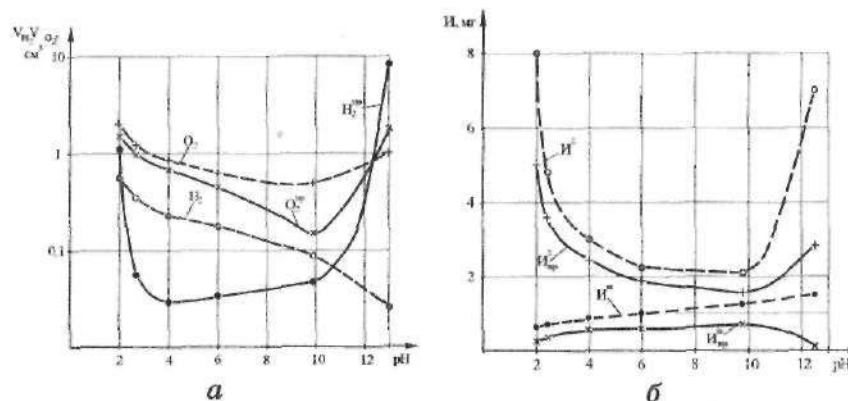
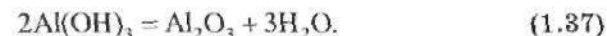


Рис. 1.24. Зависимость выделения водорода и поглощения кислорода (а), суммарного износа и износа шаров (б) от рН водной среды при трении без протекторной защиты (пунктирные линии) и с протекторной защитой (сплошные линии)

Наличие оксидной пленки повышает электродный потенциал алюминия. При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов  $\text{Al}^{3+}$  и ионов  $\text{OH}^-$  в водных средах при  $\text{pH} > 4$  образуется труднорастворимый гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



а в некоторых случаях происходит дальнейшее изменение гидрата окиси алюминия:

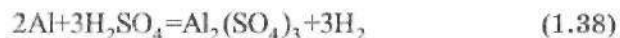


Образующиеся оксидная и гидроксидная пленки обладают защитными свойствами, вследствие чего алюминий имеет высокую коррозионную стойкость в нейтральных растворах электролитов. В результате алюминиевое кольцо в нейтральных водных средах выполняет свою защитную функцию не достаточно эффективно, поэтому только малая часть анодных процессов растворения смещается на протектор, способствуя снижению суммарного износа пары трения (см. рис. 1.24, б) в 1,2...1,3 раза.

Увеличение или уменьшение рН среды приводит к снижению коррозионной стойкости образующихся на поверхности протектора пленок химических соединений. Коррозионная активность алюминия в кислых и щелочных раст-



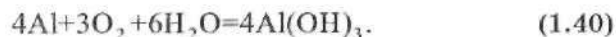
ворах связана с проявлением амфотерных свойств его оксида и гидроксида [115]. Алюминий может растворяться в разбавленной серной кислоте:



и растворяется в растворах щелочей с образованием алюминатов, содержащих алюминий в составе аниона:



Соли алюминия находятся в растворе только в присутствии избытка кислоты, а алюминаты – только в присутствии избытка щелочи. В разбавленных водных растворах эти соединения сильно гидролизуют. Свежеосажденный гидроксид легко растворяется в кислотах и щелочах [115]. Алюминий, свободный от защитных пленок, взаимодействует с кислородом и водой:



Из уравнений (1.38)–(1.40) видно, что алюминий может окисляться как с водородной, так и кислородной деполяризацией. Причем, в отличие от стали, для которой катодный процесс с водородной деполяризацией протекает преимущественно в кислых средах, алюминий растворяется с выделением водорода и в щелочных средах.

Таким образом, в кислых и щелочных растворах вследствие растворения поверхностных пленок идет постоянное обновление поверхности протектора. Более интенсивное выделение водорода в средах с высоким pH (рис. 1.24, а) свидетельствует о большей химической активности алюминия в щелочных средах по сравнению с кислыми. Это подтверждается и коррозионными исследованиями в статических условиях [84, 234, 345]. Алюминий и его сплавы достаточно инертны в растворе серной кислоты и низкоустойчивы в щелочных средах: скорость коррозии алюминия в однопроцентном растворе серной кислоты при 20 °С составляет 0,14 мм/час, в 50-процентном – 2,4 мм/час, тогда как в гидроокиси натрия независимо от концентрации и температуры более 10 мм/час. В соответствии с этим и проявляются защитные свойства протектора в процессе трения.

При трении в средах с низким pH происходит растворение на поверхности протектора защитных оксидных и гид-

роксидных пленок вследствие чего активизируется анодное растворение “жертвенного” алюминиевого электрода и интенсифицируется протекание на дорожке трения катодных процессов с водородной и кислородной поляризацией. Смещение электролитического окисления с дорожки трения на протектор способствует повышению износостойкости пары трения (см. рис. 1.24, б) в 1,6 раза по сравнению с трением в электролите без протектора. Эффективность применения катодной защиты для повышения износостойкости пары трения в электролитах с низким pH ограничена из-за малой катодной поляризуемости стали в кислых средах и сравнительно невысокой интенсивности растворения защитных пленок на алюминии.

Значительное, более чем в 100 раз, увеличение количества выделившегося в процессе трения водорода в щелочной среде для контактирующей пары с протектором по сравнению с узлом трения без протекторной защиты (см. рис. 1.24, а) указывает на интенсификацию растворения алюминиевого кольца за счет активации катодного процесса с водородной деполяризацией. В результате повышения защитных свойств протектора износ пары трения снижается в 2,4 раза.

Иной, отличный от суммарного, наблюдается характер зависимости износа шаров при наличии катодной защиты от pH водного раствора (см. рис. 1.24, б) – в кислой и щелочной среде он минимален, а в нейтральной – повышенный. Это может быть связано со значительной катодной поляризуемостью шаров протектором в средах с низким и высоким pH по сравнению с диском (сопряженным элементом пары трения), вследствие существенной разницы площадей износа пятна шара и диска, которые отличаются более чем на два порядка.

Таким образом, электрофизические и электрохимические явления, протекающие в процессе трения, могут влиять на износостойкость узла как отрицательно, так и положительно. Наличие статического электричества между элементами пары трения способствует интенсификации трибохимических реакций и падению износостойкости. Это влияние усиливается с повышением диэлектрических свойств среды. Поэтому в процессе эксплуатации необходимо предусматривать способы уменьшения электризуемости систем. Применение в электролитах протекторной защиты узла трения, несмотря на интенсификацию водородной деполяризации, способствует повышению износостойкости контактирующих поверхностей.

#### 1.4. Влияние контактной нагрузки на трибохимические реакции

Трение и изнашивание твердых тел сопровождается непрерывными процессами подвода и диссипации механической энергии. Энергия, подводимая к трибосистеме, равна работе силы трения и прямопропорционально зависит от нагрузки приложенной к контактирующим поверхностям. Предпочтительными механизмами рассеивания механической энергии являются реологические и трибохимические процессы [304], протекающие в тонком поверхностном слое. Проявление неповреждающих реологических механизмов диссипации энергии обусловлено в значительной мере релаксационным внутренним трением [307], зависящим от температуры и частоты воздействия. Значения указанных параметров коррелируют со скоростью скольжения. Влияние удельной нагрузки на процессы изнашивания связывают в основном с изменением величины и интенсивности пластической деформации поверхностных слоев металла, а не с изменением температуры [129]. Вследствие чего можно говорить о преобладающем влиянии на процессы диссипации механической энергии при варьировании нагрузки трибохимического фактора [195], хотя в зонах критических величин скоростей скольжения следует ожидать значительного и резкого усиления реологической компоненты.

Исследования влияния нагрузки на протекание трибохимических реакций и связанный с ними износ узла трения проводились на паре трения "три шара-плоскость", обеспечивающей максимальный доступ компонентов среды к поверхности трения не зависимо от внешних условий нагружения. Пара трения была изготовлена из стали ШХ15 и размещалась в герметичной камере. Время испытаний составляло 30 мин, линейная скорость скольжения  $V = 1,18$  м/с. Для исследования были выбраны характерные среды с различным компонентным составом и физико-химическими свойствами: дистиллированная вода и низкомолекулярная углеводородная жидкость — реактивное топливо РТ.

Видно (рис. 1.25), что изменение нагрузки в водной среде оказывает влияние на интенсивность протекания трибохимических реакций, приводящих к поглощению кислорода, выделению водорода, метана, диоксида углерода. В процессе трения происходит также синтез оксида углерода, кинетика образования которого подобна  $\text{CO}_2$ , однако количество значительно ниже, поэтому зависимость не показана.

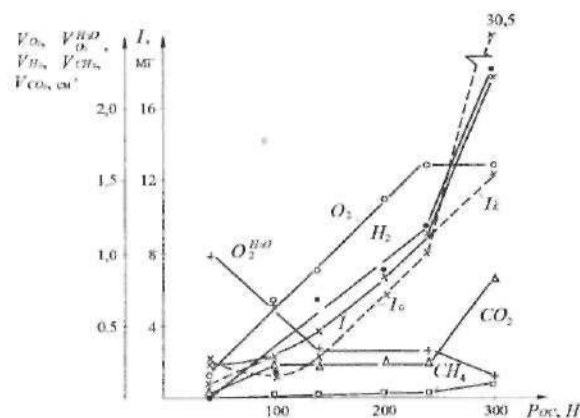


Рис. 1.25. Зависимость состава газовых компонентов трибохимических реакций и износа от осевой нагрузки при трении в среде дистиллированной воды:  $I$  — износ в равновесном водном растворе;  $I_k$  — износ в водном растворе после продувки  $\text{O}_2$ ;  $I_a$  — износ в водном растворе после продувки  $\text{Ar}$

В водной среде выделение водорода и поглощение кислорода обусловлено процессами водородной и кислородной деполяризации. Синтез углеродсодержащих газов связан с обезуглероживанием стали [305] и с увеличением нагрузки возрастает. Кинетика трибохимических процессов образования водорода и расщелачивания кислорода с повышением нагрузки имеет линейный характер до величины  $P_{ос} = 240$  Н, после чего наблюдается снижение интенсивности поглощения  $\text{O}_2$  и резкое повышение выделения  $\text{H}_2$ . Износ пары трения при средних нагрузках изменяется линейно в зависимости от величины  $P_{ос}$ , а при низких и высоких эта зависимость нарушается.

Для трибохимических реакций характерна многофазовость реагентов и образующихся продуктов взаимодействия: газообразных ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и др.), жидких (вода) и твердых (металлы и продукты их окисления). Однако поскольку реакции протекают на поверхности контактирующих тел и с обязательным их участием, а также учитывая постоянство соотношений компонентов, принимающих в них участие, в основе которого лежат законы сохранения массы, кратных отношений и др., эффективными показателями полноты и интенсивности протекания трибохимических реакций будут соотношения объемов поглощенных и выделившихся компонентов к единице износа. В первую очередь это касается характеристик окислительных трибохимических реакций, протекающих с водородной и кислородной деполяризацией, обеспечивающих образование третьего тела — вторичных структур и преимущественную трибохимическую диссипа-

В водной среде выделение водорода и поглощение кислорода обусловлено процессами водородной и кислородной деполяризации. Синтез углеродсодержащих газов связан с обезуглероживанием стали [305] и с увеличением нагрузки возрастает. Кинетика трибохимических процессов образования водорода и расщелачивания кислорода с повышением нагрузки имеет линейный характер до величины  $P_{ос} = 240$  Н, после чего наблюдается снижение интенсивности поглощения  $\text{O}_2$  и резкое повышение выделения  $\text{H}_2$ . Износ пары трения при средних нагрузках изменяется линейно в зависимости от величины  $P_{ос}$ , а при низких и высоких эта зависимость нарушается.

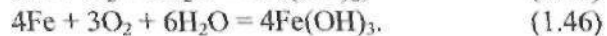
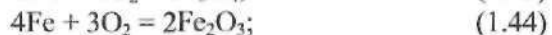
цию подводимой механической энергии. Для их оценки вводятся отношения суммарного объема выделившегося водорода  $V_{H_2}^\Sigma$  и суммарного объема кислорода  $V_{O_2}^\Sigma$ , пошедшего на окисление металла, к единице износа металла, соответственно,  $V_{H_2}^\Sigma/I$  и  $V_{O_2}^\Sigma/I$ .

Суммарное количество выделившегося в ходе трения водорода  $V_{H_2}^\Sigma$  находили с учетом  $H_2$ , израсходованного на образование метана. Суммарное количество кислорода, пошедшего на окисление металла, составляло:

$$V_{O_2}^\Sigma = V_{O_2} - V_{O_2}^C + \frac{1}{2} V_{H_2}^\Sigma, \quad (1.41)$$

где  $V_{O_2}$  – объем свободного кислорода, поглощенного из окружающей среды;  $V_{O_2}^C$  – объем кислорода, пошедшего на образование углеродсодержащих газов ( $CO$  и  $CO_2$ ).

Для сталей основное окисление металла происходит по линии образования оксидов или гидроксидов двух-, трехвалентного железа или смешанных:



Сопоставление стехиометрических коэффициентов уравнений (1.42)–(1.46) свидетельствует, что независимо от образующегося продукта – оксида или гидроксида – объемный расход кислорода на единицу массы железа, вступившего в реакцию  $V_{O_2}/Fe$ , одинаков и лежит в пределах от 0,2 для двухвалентного  $Fe$  и до 0,3  $cm^3/mg$  для трехвалентного. Для смешанного оксида отношение  $V_{O_2}/Fe = 0,267 cm^3/mg$ .

Анализ отношения суммарного количества кислорода, пошедшего на окисление металла, к величине износа  $V_{O_2}^\Sigma/I$  (рис. 1.26, сплошная линия) показывает, что при низких и высоких нагрузках его величина резко падает. При осевых

нагрузках от 100 до 240 Н отношение  $V_{O_2}^\Sigma/I$  практически постоянно и равно 0,242  $cm^3/mg$ . Полученная величина указывает на то, что в процессе трения при средних нагрузках происходит изнашивание полностью окисленного металла с преимущественным образованием смешанного оксида. Низкие значения соотношений  $V_{O_2}^\Sigma/I$  при малых и высоких нагрузках, составляющие соответственно 0,080 и 0,114  $cm^3/mg$ , свидетельствуют о том, что при данных режимах трения протекание трибохимических реакций окисления в полной мере не реализуется, что приводит к преимущественному изнашиванию неокисленного металла, доля которого составляет порядка 50...60 % величины износа.

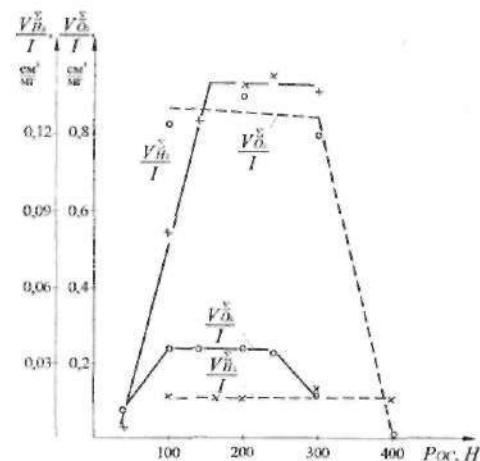


Рис. 1.26. Зависимость соотношений компонентов трибохимических реакций от осевой нагрузки при трении в среде дистиллированной воды (сплошные линии) и реактивного топлива (пунктирные линии)

Трибохимические реакции относятся к гетерогенным, то есть протекающим на границе раздела фаз, в данном случае на поверхности трения. Поэтому состояние материала поверхности, его реакционная способность будет предопределять для данной среды не только интенсивность, но и саму возможность протекания трибохимического взаимодействия.

Для того чтобы произошла реакция, то есть чтобы образовались новые вещества, необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На



это надо затратить определенную энергию. Если реагенты не обладают такой энергией, то их взаимодействие не приводит к образованию нового вещества и наоборот. Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы или атомы, чтобы их взаимодействие могло привести к образованию нового вещества, имеет название энергии активации. Таким образом, для инициирования химического взаимодействия необходимо накопление реагентом избыточной энергии. Для трибохимических процессов накопителем избыточной энергии является материал поверхности трения, а ее источником – подводимая механическая энергия. Процесс трения является тем фактором, который способствует резкому снижению энергии активации. Так, для термохимической реакции окисления железа она составляет порядка 51...63 кДж/моль [190], а трибохимической – 0,7 кДж/моль [33].

При трении выступающих неровностей по поверхности обнажаются участки химически чистого и химически активного металла, на которых может адсорбироваться кислород. Потенциальный энергетический барьер, который требуется преодолеть, чтобы происходила адсорбция, на практике пренебрежимо мал. Поэтому адсорбция обычно является спонтанным процессом и регулируется скоростью подвода газа к поверхности. При повторном механическом воздействии следующей неровности будет подводиться энергия, которая может быть достаточной для активации процессов превращения кислорода в диссоциированные атомы, которые будут становиться химически связанными с металлом, или же недостаточной [195]. Малые осевые нагрузки обуславливают низкий уровень подводимой механической энергии, достаточный для накопления критической энергии деформации, способствующей инициированию трибохимических процессов, только отдельными микроучастками поверхности. На большинстве же участков образования твердых продуктов трибохимического взаимодействия не происходит или происходит настолько медленно, что они не обеспечивают их экранирование. В результате контактируют ювенильные поверхности, что и обуславливает значительный износ чистого металла. Таким образом, особенностью трибохимических взаимодействий при малых давлениях является их низкая интенсивность, что может быть причиной роста износа пары трения при уменьшении нагрузки вследствие снижения количества и защитной роли вторичных структур.

Повышение осевой нагрузки способствует росту уровня подводимой механической энергии, более интенсивной

пластической деформации тонких поверхностных слоев, повышению плотности потока дислокаций, являющихся активными центрами химического взаимодействия [80], значительному возрастанию внутренней энергии материала. Изменение химического потенциала металла под влиянием деформации равно избыточной упругой энергии поля напряжений, обусловленного искажением решетки вокруг дефектов структуры [77]. В результате микроучастки фактического контактирования накапливают достаточно энергии для инициирования трибохимических взаимодействий, однако для различных реакций величина этой энергии будет различной. Ее величина является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Для некоторых реакций энергия инициирования мала, для других, наоборот, велика. Стабилизация интенсивности окислительных реакций на единицу износа для катодных процессов с кислородной деполяризацией, обеспечивающих образование по всей поверхности трения сплошного слоя окисных пленок смешанного стехиометрического состава ( $V_{O_2}^{\Sigma} / I = 0,242 \text{ см}^3/\text{мг}$ ), которые в ходе динамического контактирования истираются, происходит при осевой нагрузке  $P_{oc} = 100 \text{ Н}$  (рис. 1.26). Тогда как для инициирования катодных процессов с водородной деполяризацией в нейтральных водных средах необходимы большие энергетические затраты, и поэтому в данном случае стабилизация окислительных процессов, определяемая постоянством соотношения  $V_{H_2}^{\Sigma} / I$ , происходит при более высокой нагрузке, порядка 150 Н (рис. 1.26, сплошная линия). Величина характеристик трибохимических процессов  $V_{H_2}^{\Sigma} / I, V_{O_2}^{\Sigma} / I$  и наличие участков с их значениями не зависящими от приложенной нагрузки, является свойством трибосистемы, определяемым возможностью полноты протекания химических взаимодействий материала пары трения и среды, в которой он находится при данных условиях контактирования. В интервале осевых нагрузок от 100 до 240 Н рассеивание подводимой механической энергии обеспечивается трибохимическими механизмами диссипации, действие которых заключается в интенсификации процессов кислородной и водородной деполяризации и соответствующем возрастании скорости окисления материала поверхности трения. Это приводит к увеличению количества и толщины окисных пленок между актами взаимодействия неровностей

контактирующих поверхностей и соответствующему повышению величины износа вследствие их истирания (см. рис. 1.25). При этом постоянство соотношений компонентов (см. рис. 1.26) сохраняется.

При дальнейшем повышении осевой нагрузки до  $P_{oc} = 300$  Н наблюдается резкая интенсификация катодного процесса с водородной деполяризацией, проявляющегося в увеличении объема выделившегося водорода (см. рис. 1.25), и стабилизация скорости катодного процесса с кислородной деполяризацией (объем поглощенного кислорода не изменяется). Износ пары трения возрастает значительно.

Катодный процесс кислородной деполяризации обусловлен растворенным в воде кислородом, содержание которого  $O_2^{H_2O}$  в ходе трения вследствие протекания трибохимических взаимодействий в зависимости от их интенсивности, определяемой приложенной нагрузкой, изменяется (см. рис. 1.25). При  $P_{oc} = 40$  Н интенсивность протекания химических реакций низкая и расходуемый на окисление материала поверхности трения кислород, растворенный в воде, полностью восстанавливается диффундировавшим из окружающего воздуха. С увеличением нагрузки до 140 Н количество растворенного кислорода  $O_2^{H_2O}$  снижается, после чего наступает динамическое равновесие между израсходованным и продиффундировавшим из атмосферы кислородом, которое нарушается при нагрузке 300 Н. Высокая осевая нагрузка обуславливает подвод значительной механической энергии, диссипация которой через трибохимические механизмы приводит к существенной интенсификации расходования кислорода. В результате скорость трибоокисления становится выше скорости процессов диффузии кислорода в водный раствор из окружающей атмосферы и содержание растворенного в воде  $O_2$  снижается более чем в 6 раз по сравнению с равновесным. Наступает кислородное голодание – остатков  $O_2$ , находящихся в воде, уже не достаточно для компенсации возникшего реакционного состояния материала дорожки трения, происходит непосредственное контактирование химически активных ювенильных поверхностей и развитие реакций в твердых фазах. Резкое, более чем в 2 раза, падение соотношения  $V_{O_2}^{\Sigma} / I$  (см. рис. 1.26) до значений, значительно меньших возможных стехиометрических, свидетельствует об изнашивании в ходе трения чистого, неокисленного металла вследствие проявления процессов схватывания и вырывания. В этом случае пре-

обладающими механизмами диссипации механической энергии становятся повреждающие.

В водных растворах диффузионного торможения доставки молекул воды к поверхности трения, обеспечивающих катодный процесс водородной деполяризации, не наступает. Поэтому даже при высоких осевых нагрузках нарушения в его протекании не происходит и значение соотношения  $V_{H_2} / I$  остается постоянным (см. рис. 1.26). Однако при данных условиях трения указанный катодный процесс и связанный с ним анодный не обеспечивают эффективного рассеивания подводимой механической энергии.

Наиболее распространенными смазочными средами являются углеводородные жидкости. Для испытаний было выбрано реактивное топливо РТ. Из представленных результатов (рис. 1.27) видно, что несмотря на существенное отличие

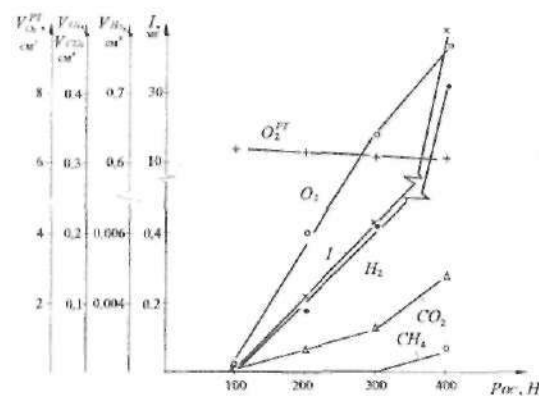


Рис. 1.27. Зависимость состава газовых компонентов трибохимических реакций и износа от осевой нагрузки при трении в среде реактивного топлива РТ

компонентного состава углеводородной жидкости и воды, в среде реактивного топлива в ходе трения протекают трибохимические реакции поглощения  $O_2$  и выделения  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , а также  $CO$ , однако их интенсивность значительно ниже. Существенно отличаются и величины характеристик  $V_{O_2}^{\Sigma} / I$  и  $V_{H_2}^{\Sigma} / I$  (см. рис. 1.26, пунктирные линии). Начиная с самых низких осевых нагрузок отношение объема кислорода, пошедшего на окисление металла, к величине износа в углеводородной жидкости имеет стабильно высокое значение  $0,850 \text{ м}^3/\text{мг}$ , что в несколько раз превышает стехиометричес-

ки возможное для железа соотношение. Это может быть связано с трибоокислением не только металла контактирующей поверхности, но и углеводородной среды, что приводит к образованию смол и слоя полимеров на трущихся поверхностях [280]. Кроме того, не все твердые продукты трибохимического взаимодействия удаляются с поверхности, а большая их часть остается, что является более вероятным и подтверждается визуальным осмотром дорожки трения. Высокая износостойкость образующихся структур, прочное сцепление с основой обеспечивает их удержание на поверхности трения [2]. Экранирование ювенильно чистой поверхности металла снижает интенсивность трибохимических взаимодействий. В результате процесс трения локализуется в тонком слое химически инертных вторичных структур и износ минимизируется.

Отличительной особенностью протекания трибореакций в реактивном топливе является отсутствие диффузионного торможения доставки кислорода из воздуха в жидкость. Количество растворенного в углеводородной жидкости кислорода  $O_2^{PT}$  более высокое по сравнению с водным раствором и изменяется с ростом нагрузки незначительно (см. рис. 1.27).

Сцепление слоя твердых продуктов взаимодействия с основным металлом, а оно может быть как адгезионным, так и диффузионным, имеет определенную прочность, которой становится недостаточно при осевой нагрузке  $P_{oc} = 400$  Н, в результате чего происходит разрушение и удаление вторичных структур, обнажение ювенильных поверхностей, развитие процесса схватывания и катастрофического, на два порядка, увеличение износа пары трения. Наличие этих процессов подтверждается резким снижением отношения  $V_{O_2}^{\Sigma} / I$  до  $0,015 \text{ см}^3/\text{мг}$  (см. рис. 1.26), свидетельствующим о том, что более 90 % продуктов износа представляют собой чистый, неокисленный металл.

Из сопоставления величин характеристики  $V_{H_2}^{\Sigma} / I$ , полученных в исследованных жидкостях видно (см. рис. 1.26), что водная среда является значительно более реакционноспособной в отношении химических процессов, протекающих с участием водорода. Низкое значение данного соотношения в углеводородной жидкости указывает на то, что несмотря на наличие в реактивном топливе водородосодержащих соединений процесс трения не способствует их достаточной активации для взаимодействия с металлом дорожки трения.

Таким образом, износ пары трения в зависимости от осевой нагрузки представляет собой интегральную характеристику полноты и интенсивности протекающих трибохими-

ческих реакций, обусловленного ими изменения состава среды и свойств образующихся при этом продуктов взаимодействия.

Полнота протекания трибоокислительных взаимодействий, определяемая отношением  $V_{O_2}^{\Sigma} / I$ , в водной среде падает как при малых, так и высоких нагрузках. В первом случае это связано с низкой активацией поверхности трений, а во втором, наоборот, с чрезмерной. Повышение скорости трибоокисления между актами соприкосновения неровностей контактирующих поверхностей будет способствовать росту полноты протекания реакций. Этого можно достичь увеличением в среде концентрации кислорода  $[O_2]$ .

Продувка водной среды чистым газообразным кислородом до содержания  $O_2$  2,2 % об. интенсифицирует трибоокислительные диссипационные процессы, способствующие экранированию ювенильных поверхностей образующимися вторичными структурами, устраняет диффузионный контроль и приводит к снижению износа  $I_k$  (см. рис. 1.25, пунктирные линии) как при малых, так и высоких осевых нагрузках, соответственно, в 2,1 и 1,4 раза. При средних нагрузках, когда в равновесном водном растворе уже обеспечивается полнота протекания трибохимических реакций и образование на поверхности трения сплошного слоя продуктов окисления смешанного стехиометрического состава, наблюдается инверсия результатов. Увеличение концентрации растворенного в воде кислорода способствует лишь росту вторичных структур, изнашивание которых обуславливает падение износостойкости. Так, при  $P_{oc} = 100$  Н продувка воды кислородом приводит к возрастанию износа в 3,2 раза.

Подтверждением взаимосвязи процессов изнашивания и протекающих химических реакций является характер изменения величины износа  $I_a$  в воде, деаэрированной аргонем (см. рис. 1.25), когда содержание растворенного  $O_2$  снижается до 0,11 % об. Замена аргона на другой инертный газ (азот, гелий), а также водород на износостойкость контактирующей пары практически не влияет. Дополнительное замедление трибоокислительных реакций в деаэрированной воде по сравнению с равновесной при низких и высоких нагрузках приводит к возрастанию износа. При средних нагрузках, наоборот, приводит к снижению износа, причем разница в износе с увеличением нагрузки уменьшается с 2,1 до 1,1 раза.

Таким образом, регулирование свойств окружающей среды в трибосистеме является одним из эффективных методов управления интенсивностью протекания трибохимических процессов и связанным с ними износом контактирующей пары.



2.1. Явления механической и  
химической релаксации в зоне контакта

Процесс трения относится к высокоэнергетическим явлениям. Для его осуществления необходимо подведение извне большого количества энергии. Система же считается термодинамически устойчивой, когда она обладает минимальным запасом внутренней энергии, т.е. когда выполняется условие  $U = \min$  [114, 127, 128]. Таким образом, для обеспечения термодинамических условий существования трибоузла, он должен рассеивать подводимую механическую энергию [266], что будет способствовать стабилизации процесса трения и изнашивания. Диссипация энергии может протекать как через физические, так и химические процессы [41]. Наиболее эффективным физическим процессом, способствующим рассеиванию подводимой энергии является внутреннее трение: релаксационное, гистерезисное и микропластическое [40, 143, 279]. К основным химическим процессам, способствующим рассеиванию энергии, относятся трибохимические реакции, протекающие как между компонентами окружающей среды и активированным трением материалом, так и реакции в твердых фазах [287]. В свою очередь физические и химические процессы диссипации энергии можно разделить на защитные (релаксационное и гистерезисное внутреннее трение, гетерохимические реакции), повышающие износостойкость пары трения и повреждающие (микропластическое внутреннее трение, химические реакции в твердых фазах), которые способствуют развитию процессов схватывания, образования микротрещин и снижают износостойкость.

Трение и износ происходит при динамическом контактом взаимодействии твердых тел и является структурно-чувствительным процессом, трибометрические характеристики которого связаны с неоднородностью напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя сопрягаемых деталей [96]. При этом динамическая напряженность зоны контакта определяется не столько макропоказателями материалов пары трения, сколько релаксационными свойствами их поверхностных слоев и протекающими в них неупругими явлениями [307].

Независимо от механизма изнашивания (усталостного, адгезионного и т.д.) поверхностное (или подповерхностное) разрушение, как правило, начинается в местах концентрации напряжений. Следовательно, факторы, обуславливающие износостойкость, должны обеспечивать деконцентрацию контактных напряжений, поверхностную локализацию и однородность деформации. Другими словами, состояние износостойкости тесно связано с реологическими (релаксационными) свойствами трибосистемы [139]. Механизмы диссипации энергии (внутреннего трения), по существу, являются динамическими механизмами релаксации напряжений, возникающих в приповерхностных слоях трибоэлементов. Релаксация напряжений в зонах контакта, обусловленная высоким ВТ, приводит к более равномерному перераспределению напряжений по объему и предотвращает необратимое накопление дефектов, вызывающее концентрацию напряжений. Поэтому чем большая доля подводимой при трении механической энергии рассеивается в форме теплоты, тем выше должна быть износостойкость сопряжения. Учитывая, что температурная и амплитудная зависимости внутреннего трения твердых тел часто имеют экстремальный характер, следует ожидать, что при увеличении температуры, скорости трения или нормальной нагрузки до уровней, соответствующих тому или иному пику ВТ, будет наблюдаться снижение износа. Действительно, эффект минимизации износа в определенном нагрузочно-скоростном диапазоне трения или резания является общим свойством конструкционных и инструментальных материалов [130, 139].

Типичными процессами механической релаксации в ОЦК-металлах (релаксационного ВТ) являются: релаксация Сноэка (РС), релаксация Кестера (РК) и зернограничная релаксация (РЗГ) [68, 72]. Пик внутреннего трения Сноэка связан с диффузией атомов внедрения (углерод, азот) в поле напряжений ОЦК-металлов при циклической деформации, когда изменение деформаций, вызванных перераспределением атомов в поле напряжений, запаздывает по отношению к изменению напряжений. Пик Кестера (деформационный) является результатом взаимодействия дислокаций, возникающих при пластической деформации металла, с примесными атомами внедрения. Внутреннее трение (релаксация) при этом обуславливается вызванной напряжением переориентацией атомов внедрения в упругом поле дислокаций или движением под действием внешней периодической силы дислокаций,

которые тянут за собой атмосферы из атомов внедрения. Эффекты зернограничной релаксации отображают вязкое течение по поверхностям и субповерхностям раздела, а также подвижность вакансий и атомов в приграничных областях. При совпадении периода деформации со временем релаксации процесса миграции между границей и объемом зерна наблюдается максимальное рассеяние энергии колебаний — появляется пик внутреннего трения.

Температурные зависимости внутреннего трения поверхностных слоев образцов после испытания на трение изучались с использованием метода динамического механотермического анализа [60] на маятниковом триборелаксаторе (рис. 2.1). Сущность метода состоит в том, что на поверхности тела с помощью индентора, нагруженного нормальной силой, возбуждают крутильные колебания с амплитудой деформации предварительного смещения, измеряют временную зависимость длительности и амплитуды затухающих колебаний, по которым рассчитывают динамические характеристики контактной зоны.

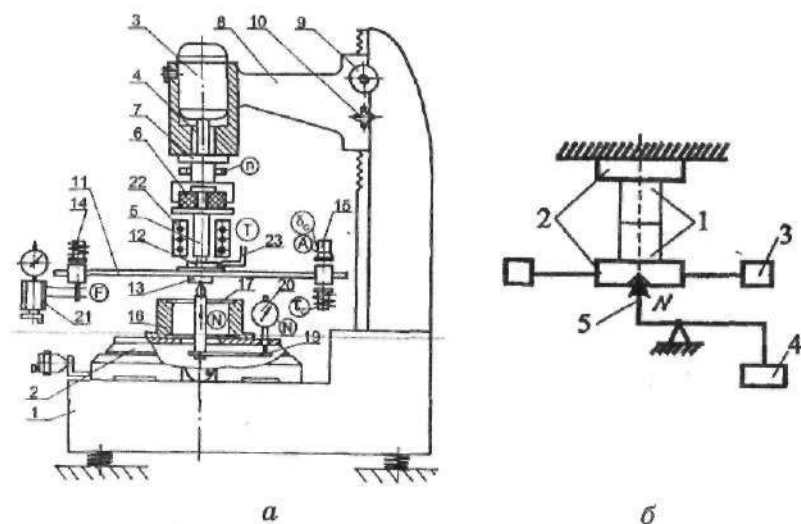


Рис. 2.1. Схема маятникового триборелаксатора *a* — механическая часть установки; *б* — схема колебательной системы: 1 — образцы; 2 — зажимы; 3 — крутильный маятник; 4 — нагружающее устройство; 5 — малотрениевая опора

Установка для реализации указанного метода представляет собой прецизионную машину трения, оснащенную электромеханическими системами, позволяющими производить на различных стадиях наработки образцов измерение ряда триботехнических и динамических характеристик контакта в зависимости от величины номинального давления  $P$  и температуры  $T$ , в том числе: 1) силы сдвига  $F_C$  в связи с величиной предварительного смещения  $\delta_c$ ; 2) силы  $F_{тр}$  и коэффициента  $\mu$  трения скольжения; 3) логарифмического декремента колебаний  $\delta$  и частоты  $f$  колебаний при различных амплитудах  $A$  возбуждения колебаний. Механическая часть экспериментальной установки (рис. 2.1, *a*) выполнена на базе станины 1 инструментального измерительного микроскопа, обладающей высокой жесткостью и имеющей трехкоординатный безлофтовый стол 2. Это позволяет обеспечить высокую точность измерений и производить прецизионную настройку прибора.

Установка имеет следующие узлы и системы:

1) шпиндельный узел, состоящий из привода 3, шпинделя 4 с зажимом 5 для крепления индентора, теплоизолятора 6, фиксатора 7. Шпиндельный узел установлен в корпусе на кронштейне 8, который может перемещаться в вертикальном направлении с помощью ручки 9 и закрепляться в нужном положении фиксатором 10. Узел снабжен счетчиком оборотов шпинделя;

2) маятниковый узел, состоящий из маятника 11, на котором закреплен нижний образец 12, малотрениевая опора 13, системы 14 электромагнитного возбуждения колебаний, датчика 15 измерения амплитуды и частоты колебаний с электронной системой обработки сигналов;

3) узел нагружения образцов нормальной силой  $N$ , состоящий из корпуса 16, упругих тарированных мембран 17, штока 18, соединенного пластиной 19 с системой 20 измерения силы;

4) узел 21 измерения силы трения скольжения или силы сдвига в условиях предварительного смещения;

5) узел нагрева, состоящий из печи сопротивления 22 с бифилярным нагревателем, задатчиком скорости нагрева (на схеме не показан) и хромель-алюмелевой термопары 23.

Установка работает следующим образом. Образец 12 и индентор жестко, с помощью резьбового соединения, закреп-

ляются на маятнике 11 и в захвате 5. Маятник устанавливается на острие штока 18 узла нагружения. С помощью ручки 9 перемещения шпиндельного узла производят нагружение мембраны 17 до получения заданной нормальной силы. Закрепляют положение шпиндельного узла с помощью фиксатора 10.

Для измерения динамических характеристик с помощью электромагнитной системы 14 возбуждают колебания маятника 11 требуемой амплитуды. Измерение амплитуды затухания колебаний во времени производят с помощью бесконтактного емкостного датчика 15 специальной конструкции и системы автоматики, которые позволяют получить на выходе приборов значения логарифмического декремента колебаний  $\delta$  и частоты колебаний  $f$ .

В зависимости от задач эксперимента можно реализовать схемы контакта "плоскость-торец цилиндра", "плоскость-шариковый индентор".

Для проведения экспериментов использовали инденторы из твердого сплава на основе карбида вольфрама, имеющего в диапазоне рабочих температур установки постоянный и очень низкий уровень внутреннего трения  $Q^{-1} = (0,4...1,2) \cdot 10^{-5}$ . Поэтому при измерении и расчете динамических характеристик полимерных материалов, сталей и сплавов с уровнем внутреннего трения  $Q^{-1} > 5 \cdot 10^{-4}$  можно принять допущение об упругом поведении материала индентора.

Разработанный метод в отличие от известных способов измерения внутреннего трения, основанных на возбуждении колебаний в объеме материала, обладает рядом преимуществ. Метод позволяет исследовать кинетику структурных изменений поверхности трения и релаксационных явлений на разных стадиях процесса изнашивания, оценить влияние топографии поверхности, смазочных сред, покрытий, окисных пленок, продуктов изнашивания на демпфирующую способность контакта, определить критические точки, характеризующие смену механизмов фрикционного взаимодействия и другие.

Для построения температурных зависимостей внутреннего трения исследованных материалов применялся метод "резонансного стержня" [226]. Установка (рис. 2.2) позволяет проводить опыты в широком интервале положительных температур при частотах порядка нескольких килогерц и амплитудах колебаний, вызывающих относительную деформацию в образце порядка  $\sim 10^{-8}...10^{-6}$ .

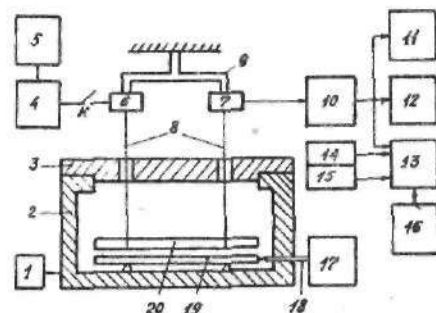


Рис. 2.2. Принципиальная схема установки для измерения внутреннего трения

Цилиндрический образец 20, подвешенный в нихромовых кольцах вблизи узлов колебаний, через тонкие нихромовые подвески 8 связан с возбудителем 6 и приемником колебаний 7. Возбуждение и прием колебаний осуществляется с помощью пьезоэлектрических преобразователей. Электрические колебания, поступающие от звукового генератора 4 в возбудитель 6, преобразуются в механические колебания, передающиеся на образец через подвески. Механические колебания с помощью аналогичной подвески и приемника 7 преобразуются в электрические сигналы, которые усиливаются усилителем 10 и подаются на вольтметр 11 и вертикальные пластины катодного осциллографа 12. Совпадение вынужденных и собственных колебаний образца (резонанс) регистрируется вольтметром 11 и осциллографом 12 по максимальной амплитуде синусоидальных колебаний. Резонансная частота определяется частотомером 5. Усиленные электрические колебания поступают также на дискриминатор 13 с автономными стабилизированными источниками тока 14, 15. Благодаря регулируемым амплитудным порогам, дискриминатор позволяет замерять затухание свободных колебаний образца (после выключения возбудителя) в определенной полосе спада амплитуд. В нашем случае с помощью соответственно настроенного дискриминатора и частотомера 16 регистрировалось число колебаний, соответствующее уменьшению амплитуды в  $e$  раз ( $e = 2,7$  — основание натурального логарифма). Поэтому за меру внутреннего трения принимали логарифмический декремент собственных колебаний

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \frac{A_i}{A_{i+N}} = \frac{\ln e}{Ne} = \frac{1}{Ne}. \quad (2.1)$$

В качестве исследуемых образцов использовались цилиндры диаметром 7 мм и длиной 100 мм. Резонансные частоты таких образцов находились в пределах 2...3 кГц.



Температурная зависимость внутреннего трения изучалась при помещении образца 20 в печь 2, имеющую съемную крышку 3 из огнеупорного материала. Температура контролировалась с помощью образца-свидетеля 19, термомпары 18 и потенциометра 17.

Для изучения указанных явлений, выявления механизма происходящих процессов были проведены исследования по влиянию скорости скольжения без смазки на характеристики трения и изнашивания сталей с различной термообработкой (то есть отличающимися реологическими свойствами поверхности) в средах различной окислительной способности [272, 304].

Наибольшее влияние на процесс трения и изнашивания оказывает скорость скольжения и связанная с ней температура нагрева контактирующих поверхностей.

На первом этапе испытания проводились на модернизированной установке КИИГА-2 по схеме "три шара-плоскость" в условиях сухого трения. Осевая нагрузка составляла  $P_{oc} = 60$  Н, путь трения  $S = 1700$  м. Пара трения была изготовлена из стали ШХ15 (шары) и стали Ст3 (диск) и помещена в герметичную камеру. Установка была сконструирована таким образом (рис. 2.3),

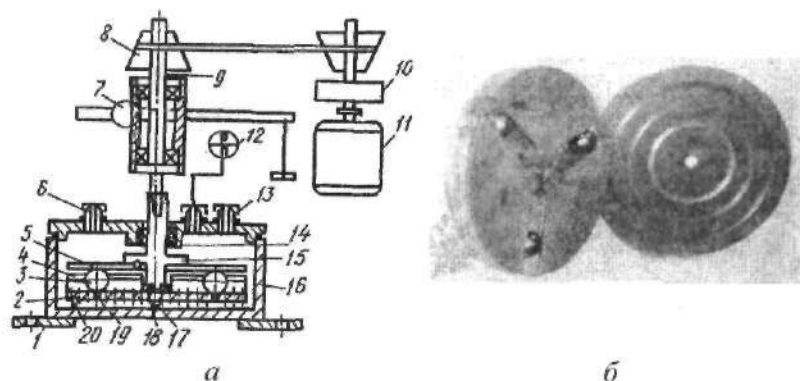


Рис. 2.3. Принципиальная схема установки (а) и внешний вид пары трения (б): 1 – лапка; 2 – сепаратор; 3 – шар; 4 – шайба прижимная; 5 – диск-образец; 6 – штуцер ввода газа; 7 – рычаг системы нагружения; 8 – клиноременная передача; 9 – вал привода; 10 – редуктор; 11 – двигатель; 12 – манометр; 13 – пробоотборник; 14 – маяжета; 15 – грибок; 16 – камера; 17 – упорный шарик; 18 – подшипник; 19 – установочное отверстие; 20 – штифт

что варьирование скорости скольжения производилось изменением радиуса установки шаров при постоянной частоте вращения [202]. Этим достигалось постоянство важного трибохимического параметра – времени контактирования материала дорожки трения диска со средой между актами соприкосновения с шарами ( $t_{кон} = 0,074$  с = const) при различных линейных скоростях. Величина  $t_{кон}$  оказывает влияние на полноту протекания трибохимической реакции. В большинстве известных испытаний изменение скорости скольжения достигается варьированием угловой скорости, однако при этом происходит и изменение  $t_{кон}$ , что не учитывается.

Видно (рис. 2.4), что износ диска из стали Ст3 имеет экстремальный характер, особенно в среде аргона и воздуха. При низких скоростях скольжения ( $V < 1$  м/с) износостойкость высокая, с увеличением скорости до  $V = 1,15$  м/с значительно падает, при дальнейшем повышении скорости до  $V = 2...3$  м/с резко (порядка 20 раз) возрастает и при повышенных скоростях опять падает. Представленные результаты по измерению внутреннего трения (рис. 2.4, кривая 4) указывают на наличие связи между реологическими процессами протекающими в металлах и их износостойкостью.

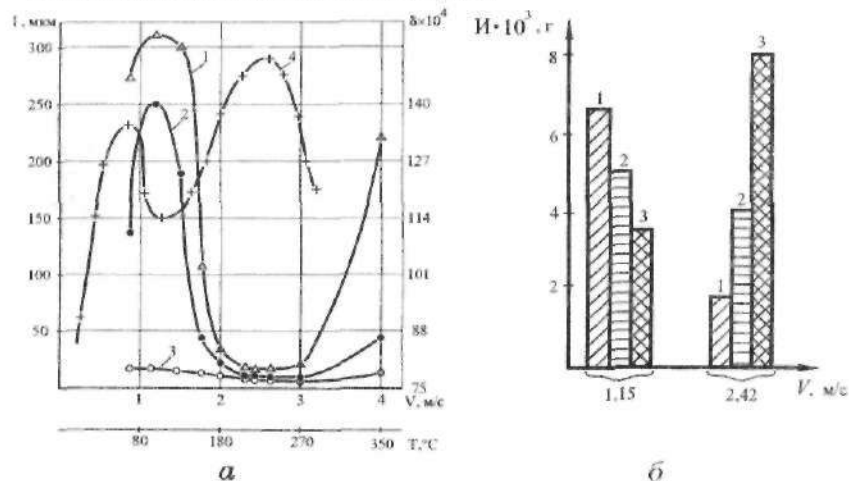


Рис. 2.4. Зависимость износа диска (Ст3) (а) и шаров (ШХ15) (б) от скорости скольжения для пары трения "шар-плоскость" ( $P_{oc} = 60$  Н) в среде: 1 – аргона; 2 – воздуха; 3 – кислорода; 4 –  $\delta = f(T)$

В общем случае связь износа  $I$  с внутренним трением  $\delta$  для высокоотпущенных углеродистых сталей в связи с температурно-скоростными условиями трения представлена на рис. 2.5. При общей тенденции к росту релаксационной способности стали с повышением температуры на фон внутреннего трения накладываются релаксационные пики: Сноека и деформационный – Кестера. Чаще при внешнем трении более устойчиво проявляется релаксация Кестера. Максимальная высота пика Кестера формируется при температуре в районе 473...580 К. Это говорит о том, что при таких условиях увеличивается плотность дислокаций в приповерхностных слоях и повышается концентрация атомов внедрения в твердом растворе вследствие их диффузии из более глубоких слоев. Тем самым возрастает эффективность релаксации Кестера, проявляющаяся в минимизации износа пары трения (рис. 2.5). С этим результатом согласуются известные данные о том, что при равной степени деформации максимальная высота пика Кестера формируется после деформации при температурах вблизи 473 К, а чем больше высота и площадь пика Кестера, тем больше релаксационная способность материала [49, 50, 253].

Итак, при определенных нагрузочных и температурно-скоростных условиях внешнего трения важным фактором, контролирующим износостойкость и совместимость пары, является уровень внутреннего трения, приобретаемый поверхностными слоями в процессе контактного динамического взаимодействия. При низких скоростях скольжения вследствие проявления пика Сноека и, особенно, при средних – в результате возникновения пика Кестера наблюдается падение износа элементов трибосистемы (см. рис. 2.4). Уменьшение проявления релаксационных максимумов вызывает снижение износостойкости стали Ст3 и возрастание ее истирающей способности.

Однако трение характеризуется не только динамическим взаимодействием твердых тел, но и участием в этом процессе

компонентов окружающей среды, которые могут вступать в химическое взаимодействие с активированным трением ма-

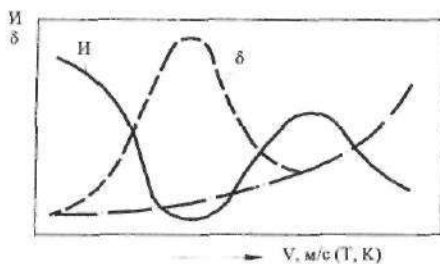


Рис. 2.5. Обобщенная корреляция между температурно-скоростной зависимостью износа и внутреннего трения для высокоотпущенной стали

териалом. Этот процесс относится к трибохимическим и также способствует рассеиванию подводимой извне к узлу трения механической энергии.

С возрастанием окислительной способности среды в порядке: аргон, воздух, кислород при низких и повышенных скоростях скольжения износ диска снижается (см. рис. 2.4, а). Это указывает на то, что в случае неспособности металла, за счет реологических свойств, сопротивляться развитию повреждающего релаксационного явления – схватывания, существенное влияние на диссипацию подводимой механической энергии и на износостойкость металла оказывают химические релаксационные явления. Однако есть диапазон скоростей в районе 2...3 м/с, когда температура поверхности достигает 200...300 °С, в пределах которой независимо от среды, износ диска минимизируется. Это связано с реологическими свойствами материала при данных температурно-скоростных условиях трения и указывает на превалирующее влияние в указанных условиях не химических, а специфических физико-механических процессов, происходящих в подвижном элементе трибосистемы (диске).

Уменьшение износа шаров (см. рис. 2.4, б) с увеличением содержания в камере кислорода при скорости  $V = 1,15$  м/с объясняется тем, что при этой скорости развиваются повреждающие процессы релаксации: химическая реакция в твердой фазе – схватывание. Увеличение парциального давления  $O_2$  приводит к возрастанию скорости гетерохимической реакции окисления [115]. Это способствует более интенсивному образованию между контактирующими поверхностями твердых продуктов трибореакции – окисных пленок, разъединению ювенильных поверхностей и снижению износа как шаров, так и диска.

При скорости скольжения  $V = 2,42$  м/с реологически поверхность диска ведет себя более благоприятно, удерживая на своей поверхности окисную пленку. Увеличение в среде содержания кислорода способствует росту вероятности образования на дорожке трения высшего окисла железа – гематита  $Fe_2O_3$ . Этот окисел имеет повышенную твердость и хрупкость [130] в сравнении с низшими окислами  $FeO$  и  $Fe_3O_4$ , которые образуются при меньших парциальных давлениях кислорода. Формирующиеся на поверхности диска окислы  $Fe_2O_3$  ведут себя как абразив, что приводит к росту износа шаров.

Таким образом, при трении (по классификации Б.И. Косецкого [130]) в режиме схватывания 1-го рода (в нашем случае

при  $V = 1,15$  м/с) износ и изнашивающая способность диска уменьшается с ростом химической активности газовой среды. В режимах, когда износ диска не зависит от окислительной активности среды, его изнашивающая способность возрастает с ростом окислительной способности среды.

## 2.2. Влияние субструктурных превращений при трении металлов на релаксационную способность и контактную прочность

Температурно-скоростные условия динамического нагружения поверхностных слоев при трении могут оказывать комплексное влияние на изменение реологических и прочностных свойств стали, что в свою очередь будет предопределять износно-фрикционные характеристики сопряженных материалов. Наличие корреляционной связи между интенсивностью изнашивания и показателями поверхностной прочности и микропластичности материала подтверждается рядом исследований [57, 59].

На рис. 2.6, *a* представлены результаты триботехнических исследований стали 20 (ролик) в контакте со сталью 45 (вкладыш) в диапазоне скоростей 0,3...3 м/с в воздухе на установке 2070 СМТ-1. Видно, что при скоростях трения 0,3...1 м/с изнашивание стали 20 уменьшается и при температуре трения около 300 °С ( $V = 1...1,5$  м/с) износостойкость возрастает в несколько десятков раз, в результате чего формируется участок минимального изнашивания на скоростной зависимости, отвечающий прохождению релаксации Кестера при указанной температуре (рис. 2.6, *б*).

Явление изменения механических свойств металлов при изменении температурно-скоростных условий испытания является характерным не только для трения. Аналогично, при исследовании влияния температурно-скоростных режимов деформации любого вида на сопротивление деформации технического железа и стали в определенном температурном интервале (200...300 °С) также наблюдается повышение прочности (рис. 2.6, *в*) и твердости (рис. 2.6, *г*) стали, обусловленное развитием динамического деформационного старения (ДДС) [222, 285]. Характерно, что отклонение от монотонной температурной зависимости механических характеристик не сопровождается изменениями микроструктуры, которые могут быть выявлены под световым микроскопом. Только на поверхности появляется окисная пленка характерного синего цвета побелости [15].

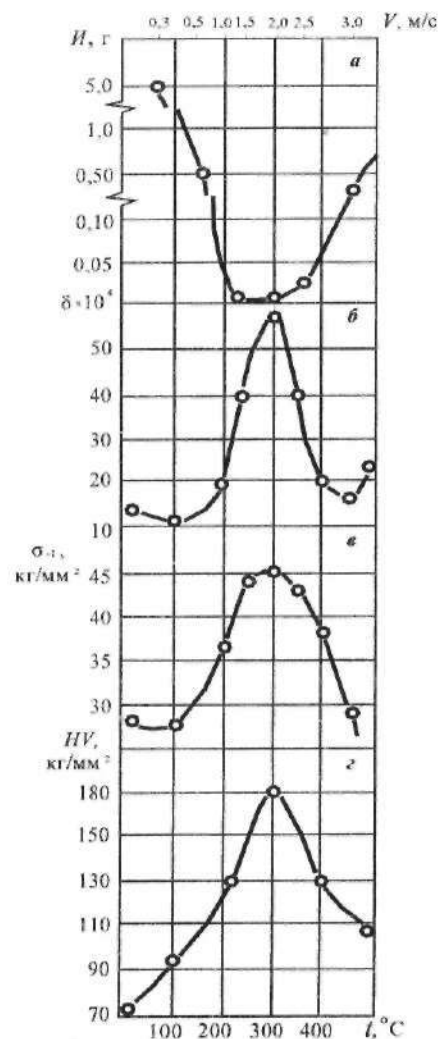


Рис. 2.6. Сопоставление зависимостей для стали 20: *a* – износа от скорости трения и соответствующей контактной температуры; *б* – внутреннего трения от температуры; *в* – предела усталости от температуры испытаний; *г* – твердости от температуры деформации

Для развития ДДС необходимо выполнение трех условий [15]:

- создание пластической деформацией свободных дислокаций;
- наличие атомов примесей в твердом растворе (углерод и азот);
- обеспечение динамического (то есть в процессе деформации) взаимодействия между генерируемыми дислокациями и атомами примесей, что возможно только при определенных температурно-скоростных условиях деформации, когда скорость движения дислокаций соизмерима со скоростью диффузии атомов примесей.

Чем больше скорость деформации, тем при более высокой температуре проявляется эффект ДДС. Формирование дислокационной субструктуры во время ДДС происходит в условиях динамического блокирования дислокаций атомами примесей и скоплениях ранее заблокированных дислокаций. Поэтому деформация развивается в основном за счет генерации свежих дислокаций и плотности дислокаций в процессе ДДС быстро увеличивается. Время прохождения ДДС невелико и считается долями секунды. Поэтому главным поставщиком атомов примесей для блокирования дислокаций является твердый раствор. Процесс ДДС заверша-



ется обычно образованием атмосфер или сегрегаций на дислокациях (без мелкодисперсных включений). Дислокационные сегменты между точками закрепления остаются частично подвижными, и сталь сохраняет достаточную пластичность. Температура, стимулирующая повышение диффузионной подвижности атомов примесей до уровня скорости движения дислокаций при данной скорости трения, совпадает с температурой возникновения окисной пленки. Упрочнение вследствие ДДС значительно повышает твердость, предел прочности, предел усталости и предел выносливости стали (см. рис. 2.6, в, г).

Во время старения деформируемой стали, на температурной зависимости внутреннего трения на участке 200...300 °C (рис. 2.6, б) появляется деформационный максимум внутреннего трения (релаксация Кестера) [68, 226]. Известно [49], что чем больше высота и площадь пика Кестера, тем выше релаксационная способность материала. Во время ДДС происходит релаксация напряжений непосредственно в процессе деформации, вследствие чего возрастает энергоемкость стали, снижается динамическая напряженность поверхностей трения, уменьшается вероятность появления релаксационных трещин.

Таким образом, при определенной комбинации теплового и механического воздействия на сталь происходит термопластическое (субструктурное) упрочнение [72]. При этом формируется ячеистая структура в условиях развития динамического деформационного старения. Перераспределение дислокаций внутри субзерен (ячеек) как и генерирование дислокаций субграницами способствует релаксации пиковых локальных напряжений по механизмам гистерезисного и микропластического ВТ, предотвращая хрупкое разрушение упрочненных объемов материала в определенном температурно-скоростном интервале механического нагружения. При снижении температуры деформации возрастает напряжение трения в решетке, что затрудняет поперечное скольжение и уменьшает вероятность образования ячеистой структуры, а сам размер ячеек уменьшается, что приводит к снижению микропластичности и релаксационной способности поверхности трения. Следовательно, важными факторами увеличения износостойкости стали и снижения динамической напряженности поверхностей трения являются упрочнение вследствие ДДС и диссипация подводимой механической энергии за счет несовершенной упругости контактирующих материалов, то есть внутреннего трения, как проявления релаксационного процесса. Металлическая подложка в таком состоянии имеет наиболее благоприятные реологические свойства для сохранения на своей поверхности окисных пленок.

На важную роль релаксационных процессов, кроме эффекта упрочнения, указывают испытания закаленных сталей, которые несмотря на высокую твердость и прочность показывают низкую износостойкость при повышенных температурно-скоростных режимах трения.

Исследование влияния термообработки стали на ее износостойкость в зависимости от скорости скольжения проводили на паре трения "три шара-плоскость", изготовленной из стали ШХ15. Термообработка шаров проводилась по технологии: нагрев до температуры 840...860 °C, выдержка, закалка в 4...5-процентном водно-содовом растворе, температура которого составляла 30...35 °C; диска (плоскости): нагрев до 830...840 °C, выдержка, закалка в индустриальном масле И-20А, температура которого была 45...55 °C. Регулирование скорости скольжения проводили изменением угловой скорости вращения. Температура измерялась микротермопарой, установленной в шаре на расстоянии 0,5 мм от поверхности трения.

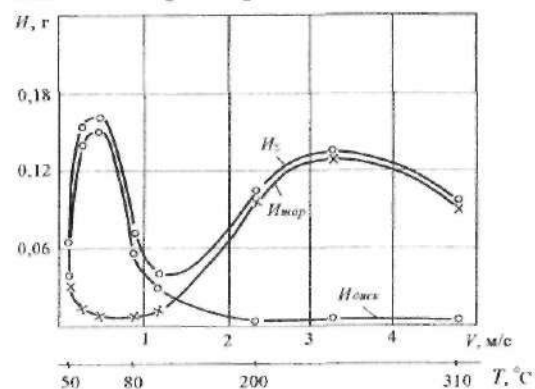


Рис. 2.7. Зависимость износа от скорости скольжения для пары трения "шар-плоскость", материал ШХ15-ШХ15 ( $P_{нн} = 80$  Н)

На рис. 2.7 представлены результаты триботехнических испытаний. Необходимо подчеркнуть, что сталь после закалки в воду характеризуется повышенной структурной метастабильностью и, соответственно, повышенным внутренним трением структурно-дислокационной природы. Представляя собой доминирующий

защитный механизм диссипации механической энергии при невысоких скоростях и температурах трения. Структурно-дислокационная релаксация предотвращает схватывание [43], что мы и видим на примере изнашивания шаров, термообработка которых представляет собой классический режим закалки с охлаждением в воде.

Относительная узость диапазона скорости, в котором износ шаров минимальный, связана с особенностями геометрии пары трения, в которой шар все время остается прикры-

тым диском, что ухудшает теплоотдачу и приводит к его более быстрому разогреву в процессе трения и быстротечному проявлению низкотемпературного диффузионного пика ВТ Сноэка (перераспределение атомов внедрения в поле действующих напряжений). Дальнейшее повышение скорости вызывает падение износостойкости шаров.

На рис. 2.8, а приведены данные триботехнических испытаний без смазки закаленных с низким отпуском сталей [25, 261, 270]. При малых скоростях (а значит, низких контактных температурах) износ таких сталей невелик. Резкое увеличение износа происходит в диапазоне скоростей от 1 до 4 м/с и, в зависимости от марки стали, достигает пика вблизи температур 400 и 500 °С. Дальнейшее увеличение скорости и соответствующей температуры трения вызывает снижение износа (зависимости, представленные на рис. 2.8, а, соответствуют разным удельным нагрузкам).

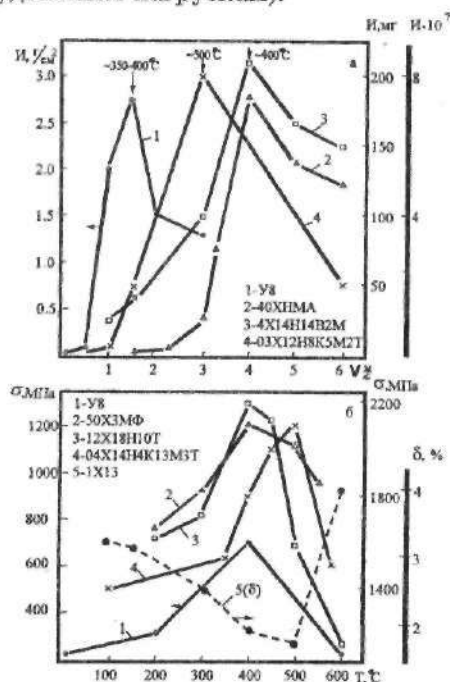


Рис. 2.8. Сопоставление температурно-скоростных зависимостей износа (а) и влияния температуры динамического старения на предел упругости и внутреннее трение (б) сталей

Причиной резкого увеличения износа стали со структурой закалки при определенных температурно-скоростных условиях трения являются сопряженные явления отпускной хрупкости [183] и динамического старения (отпуск под напряжением) [210]. Различают необратимую отпускную хрупкость, вызывающую резкое снижение ударной вязкости после отпуска закаленной стали в интервале температур 250...400 °С, и обратимую отпускную хрупкость, вызывающую охрупчивание в интервале температур отпуска 450...600 °С [183]. Первый вид отпускной хрупкости более отчетливо проявляется в углеродистых и низколегированных сталях, а второй – в сталях высоколегированных (хромоникелевых и хромомарганцевых). Природу необратимой отпускной хрупкости связывают с выделением по границам исходных аустенитных зерен пластинок карбида, около которых возникают пики напряжений, облегчающие разрушение. В состоянии обратимой отпускной хрупкости резко понижается сопротивление межзеренному разрушению вследствие совместной сегрегации вредных примесей (P, Sb, Sn, As) и легирующих элементов (Ni, Cr, Mn) вблизи границ бывших аустенитных зерен [183].

Внешняя нагрузка, действующая при отпуске в указанных интервалах температур, влияет на морфологию выделений, усиливая охрупчивающий эффект. Это явление называют динамическим старением, или отпуском под напряжением [210]. В процессе динамического старения (ДС), которому соответствуют упомянутые выше определенные оптимальные температуры, в закаленных сталях происходит распад пересыщенного твердого раствора (мартенсита) в поле напряжений, созданном внешней нагрузкой [12, 210]. Это вызывает увеличение дисперсности карбидных выделений, плотности их распределения, появление сегрегаций на “свежих” дислокациях. Динамическое старение интенсивно влияет на субструктурные процессы, которые определяют рост сопротивления микропластическим деформациям, практически не изменяя сопротивление большим пластическим деформациям (твердость, временное сопротивление). При этом стабилизируется структура стали, сопровождаемая резким снижением релаксационной способности (внутреннего трения), о чем свидетельствует уменьшение в процессе ДС пика Кестера [311].

Интенсивность протекания процессов динамического старения обычно оценивается температурной зависимостью изменения предела упругости (сопротивления малым пластическим деформациям), максимальная величина которого со-

ответствует оптимальной температуре старения. Указанные зависимости (см. рис. 2.8, б), аналогично износу, также имеют максимумы вблизи температур 400 и 500 °С [144, 233].

В зависимости от вида сталей экстремумы соответствуют различным среднеобъемным температурам, созданным трением: для среднеуглеродистых сталей (типа стали 45) – 250...300 °С; для высокоуглеродистых и легированных конструкционных сталей (типа У8, 40ХНМА) – 350...400 °С; аустенитных сталей (типа 12Х18Н10Т, 4Х14Н14В2М) – 400 °С; мартенситостареющих сталей на железной или никелевой основах – 500...550 °С. Заметим, что при динамическом старении максимум предела упругости достигается при температурах на 40...70 °С ниже, чем при обычном отпуске.

При старении деформируемой закаленной стали на кривой температурной зависимости внутреннего трения  $\delta$  возникает минимум, связанный с изменением дислокационного внутреннего трения. Например, для хромоникелевой стали 1Х13 после закалки этот минимум проявляется вблизи 500 °С [144] (см. рис. 2.8, б, кривая 5).

Таким образом, сопоставление характера температурно-скоростной зависимости износа с температурными зависимостями предела упругости  $\sigma_{0,005}$  и внутреннего трения  $\delta$  позволяет установить корреляцию: максимуму износа соответствует максимум предела упругости и минимум внутреннего трения. Причем, в зависимости от марки закаленной стали, указанные экстремумы соответствуют различным среднеобъемным температурам, вызванным трением (300...500 °С).

Следует подчеркнуть, что сталь после закалки характеризуется структурной метастабильностью и, соответственно, повышенным внутренним трением структурно-дислокационной природы (см. рис. 2.11). И, являясь доминирующим защитным механизмом диссипации механической энергии при небольших скоростях и температурах трения, структурно-дислокационная релаксация предупреждает схватывание. При повышенных скоростях и соответствующих температурах быстро протекающая непосредственно в процессе внешнего трения и динамического старения структурная релаксация напряжений резко повышает стабильность стали, в результате чего возрастает и ее релаксационная стойкость [89]. Такой материал не способен эффективно сопротивляться изнашиванию, т.к. включаются повреждающие процессы релаксации напряжений, сопровождающиеся образованием хрупких релаксационных микротрещин и (или) схватыванием. О существ-

венном влиянии на эффект ДС быстрой релаксации напряжений в самом начале приложения нагрузки говорят данные [73, 91] о более интенсивном уменьшении ширины рентгеновской дифракционной линии (211) и снижении фона внутреннего трения.

В работах [251, 252] была обнаружена корреляция между изменениями при отпуске высоты максимума ВТ в мартенсите и величиной релаксационной способности. Было показано [253], что при отпуске под напряжением (динамическом старении) происходит более значительное понижение высоты максимума ВТ, чем при обычном отпуске, что связывали с интенсивным уменьшением релаксационной способности закаленной стали в процессе динамического старения. В работах [89, 91] показано, что основные изменения свойств стали при повышенных скоростях деформации, связанные с динамическим старением, происходят уже в первые минуты.

В скоростном диапазоне, когда проявляется максимум износа закаленных сталей, повреждаемость зависит от запаса микропластичности, который сохранился после соответствующего периода трения. Чем интенсивнее протекают процессы динамического старения, тем меньше этот запас (больше предел упругости, меньше уровень внутреннего трения), тем более заторможены процессы релаксации, что способствует ускорению повреждаемости и износа.

Термическая обработка, вызывающая обеднение твердого раствора атомами примеси в стали (например, высокотемпературный отпуск), уменьшает, а в некоторых случаях подавляет эффект ДС. И наоборот, термообработка, приводящая к получению метастабильного состояния и к повышению концентрации примесных атомов в твердом растворе (закалка без отпуска, закалка с низким отпуском) приводит к усилению эффекта ДС [210], т.е. чем ниже температура отпуска стали, тем выше должно быть охрупчивание при ДС.

Таким образом, основным результатом развития динамического старения является рост сопротивления малым пластическим деформациям (релаксационной стойкости) как при кратковременном (предел упругости), так и при длительном циклическом нагружении (циклическая релаксация или циклическая ползучесть [233]).

Если время релаксации невелико по сравнению с продолжительностью контактного взаимодействия и нет условий для генерации свежих подвижных дислокаций взамен заблокированных, наступающее быстрое охрупчивание материала сопровождается большей повреждаемостью трущихся поверх-



ностей. Вероятно, такие условия протекания ДС и формируются при определенных температурах при трении сталей, сохраняющих структуру закалки, когда релаксация быстро затухает при многократном повторном нагружении участков фактического контакта.

Полученная зависимость износа диска от скорости скольжения по характеру близка нормализованной углеродистой стали с двумя участками высокой износостойкости, обусловленной пиками ВТ Сюека и Кестера, соответственно при низких и повышенных скоростях. Такое поведение диска связано с более мягкой термообработкой материала по сравнению с шарами. Значительный интервал скоростей, в котором проявляется его высокая износостойкость, обусловлен рядом факторов. Во-первых, это связано с особенностями геометрии узла трения: точки поверхности диска только периодически входят в контакт с шарами, большую часть времени оставаясь открытыми, что способствует рассеиванию тепла, меньшему разогреву диска при увеличении скорости скольжения, и таким образом расширению интервала скоростей, при которых проявляется релаксационный максимум внутреннего трения Кестера. С другой стороны, увеличение скорости (частоты) нагружения приводит к смещению пика Кестера в сторону более высоких температур [226]. Этот процесс и реализуется при увеличении скорости скольжения вследствие возрастания частоты взаимодействия контактирующих поверхностей, повышения их температуры и соответственно смещения пика Кестера. Кроме того, известно, что значительный вклад в рассеивание энергии при циклическом деформировании ферромагнитных материалов (стали перлитного, ферритного, мартенситного классов) вносится магнитомеханическим гистерезисом (ММГ), который связан с необратимым смещением 90-градусных границ доменов. Вклад ММГ в диссипацию механической энергии увеличивается с ростом амплитуды циклической деформации и температуры отпуска [68].

Проведенные на установке 2070 СМТ-1 исследования закаленных и высокоотпущенных вкладышей из стали 45 в паре с роликами из стали 30 (рис. 2.9) подтверждают зависимость, полученные нами для сталей с разной термообработкой. Установлено, что при малых скоростях (0,3 м/с) износ закаленной стали 45 (рис. 2.9, а) на два порядка меньше износа высокоотпущенной стали, а при повышенной скорости (3 м/с), наоборот, закаленная сталь 45 изнашивается намного интенсивнее высокоотпущенной. При малых скоростях

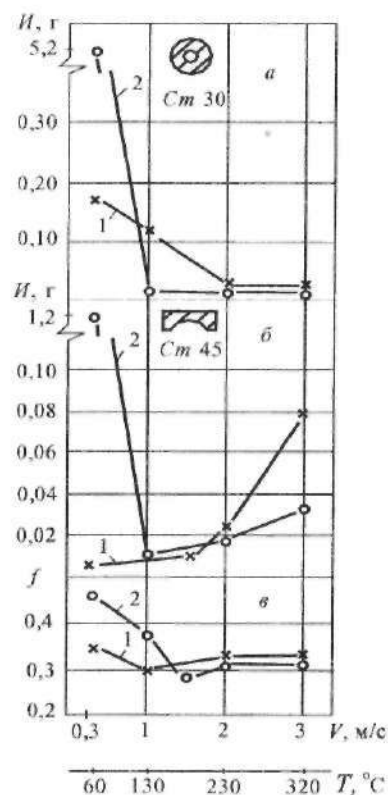


Рис. 2.9. Зависимость изнашивающей способности (а), износа (б), коэффициента трения (в) стали 45 от скорости скольжения при  $P=1$  МПа: 1 – закалка; 2 – отпуск при  $600^\circ\text{C}$

изнашивающая способность закаленной стали 45 (вкладыш) во много раз меньше таковой для высокоотпущенной стали (рис. 2.9, б). При повышенных скоростях картина меняется на противоположную. Следовательно, диапазон скоростей скольжения, соответствующий минимизации износа, зависит от структурного состояния стали. Так, высокоотпущенная сталь, катастрофически изнашиваясь при малых скоростях трения, с ростом скорости при относительно небольшом изменении последней (0,5...1,0 м/с) переходит в состояние высокого сопротивления изнашиванию, сохраняя это состояние в достаточно большом диапазоне скоростей (до 3...4 м/с). Закаленная сталь, наоборот, при малых скоростях трения хорошо сопротивляется износу, однако с увеличением скорости износ резко возрастает, обычно приобретая экстремум (см. рис. 2.8, а).

С процессами релаксации связано и изменение коэффициента трения (рис. 2.9, в).

В силу высокой релаксационной стойкости высокоотпущенной стали при малой скорости трения ведущим повреждающим процессом релаксации в этих условиях выступает схватывание, что приводит к повышению коэффициента трения.

Таким образом, исходное структурное состояние стали, определяемое термообработкой, и субструктурные превращения, происходящие в тонком поверхностном слое в ходе динамического контактирования при определенных температурно-скоростных условиях оказывают как усиливающее

(ДДС) так и тормозящее (ДС) влияние на проявление реологических релаксационных процессов в материале. В первом случае наблюдается повышение износостойкости и снижение изнашивающей способности сопряженных поверхностей, во втором – наоборот.

### 2.3. Влияние магнитомеханического гистерезиса на триботехнические свойства стали

Значительный вклад в рассеяние энергии при динамическом деформировании ферромагнитных сталей вносится магнитомеханическим гистерезисом (ММГ), который связан с необратимым смещением границ доменов в поле действующих напряжений. Вклад ММГ во внутреннее трение (ВТ) зависит от температуры отпуска (структуры) стали и амплитуды циклической деформации [113].

При трении амплитуда динамического контактного взаимодействия микровыступов сопряженных тел увеличивается с повышением нагрузки. Хотя средние фактические давления слабо зависят от уровня внешней нормальной нагрузки, касательные контактные напряжения, как реакции на возникающие фрикционные связи, возрастают с повышением контактных давлений и становятся соизмеримыми с пределом текучести при сдвиге контактирующих материалов. Дополнительные касательные поверхностные силы могут существенно повысить нагруженность приповерхностного слоя. Поэтому представляет интерес [310] сопоставить нагрузочные зависимости триботехнических характеристик и амплитудную зависимость ВТ стали в связи с ее структурным состоянием.

Исследовалось влияние контактного давления и температуры отпуска закаленной стали 45 на ее износостойкость и изнашивающую способность в паре трения со сталью 30 (рис. 2.10). Испытания проводились на установке 2070 СМТ-1 по схеме “ролик-колодка” на воздухе. Закаленная сталь по сравнению со структурами отпуска имеет наибольшую износостойкость и минимальную изнашивающую способность. В диапазоне нагрузок  $P = 0,5 \dots 1,5$  МПа триботехнические показатели стали 45 ухудшаются с ростом температуры отпуска, так, при  $P = 0,5$  МПа изнашивающая способность высокоотпущенной стали ( $T_{отп} = 600$  °С) в 50 раз больше, чем стали закаленной. Однако с увеличением контактного давления до 2,0 МПа наблюдается резкое снижение изнашивающей способности и рост износостойкости высокоотпущенной стали,

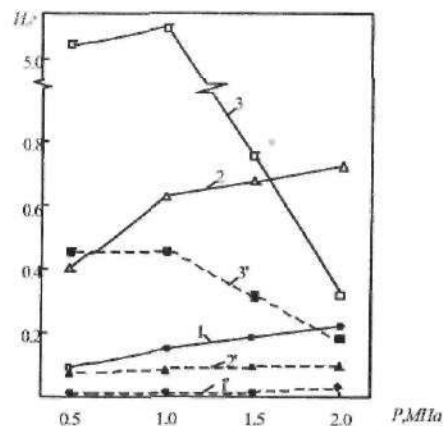


Рис. 2.10. Влияние контактного давления в температуры отпуска стали 45 на ее изнашивающую способность (1, 2, 3) и износ (1', 2', 3') в паре трения со сталью 30 ( $V = 0,3$  м/с): 1, 1' – закалка; 2, 2' – отпуск 400 °С; 3, 3' – отпуск 600 °С

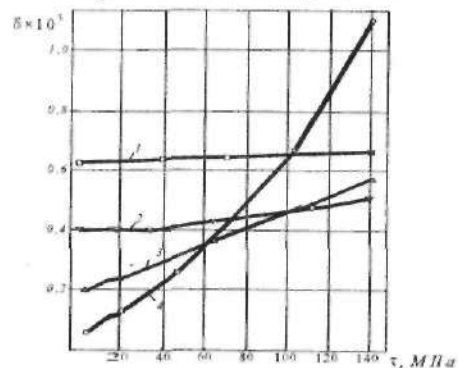


Рис. 2.11. Амплитудная зависимость внутреннего трения стали 45: 1 – закалка; 2 – отпуск 200 °С; 3 – отпуск 400 °С; 4 – отпуск 600 °С

достигая значений, близких показателям закаленной стали. Это явление получает объяснение при рассмотрении амплитудных зависимостей внутреннего трения стали с различной температурой отпуска после закалки [113] (рис. 2.11).

При малой контактной нагрузке (а значит малой амплитуде вибрации в контакте) ВТ высокоотпущенной стали невелико и соответственно наблюдается высокий износ трибосистемы. В этих условиях закаленная сталь, обладая более высоким ВТ структурно-дислокационной природы, проявляет значительно лучшие триботехнические свойства.

При больших амплитудах деформации, возникающих при повышенных контактных давлениях, более высоким ВТ обладает сталь, подвергнутая высокотемпературному отпуску (большой вклад ММГ), что существенно улучшает ее триботехнические показатели.

В углеродистых сталях в общем случае амплитудозависимое ВТ может быть представлено суперпозицией двух механизмов (при не очень больших температурах): структурно-дислокационного и магнитного:  $\delta = \delta_c + \delta_m$ . Соответственно микропластическая деформация при релаксации  $\epsilon_p$  состоит из таких же двух механизмов:  $\epsilon_p = \epsilon_c + \epsilon_m$ .

Структурный механизм связан с релаксацией, возникающей в структурно-метастабильных сплавах (например, при закалке) и обусловлен различными физико-химическими процессами, приближающими систему к равновесному состоянию (распад пересыщенных твердых растворов, коагуляция фаз, старение и т.п.). Внутренние напряжения снимаются в соответствии с кинетикой, природой и объемом физико-химических процессов, стабилизирующих структуру. Дислокационное ВТ обусловлено движением и генерированием дислокаций, и может достигать значительной величины в закаленных и низкоотпущенных сталях. Однако после отпуска, естественного или динамического старения и, следовательно, общего уменьшения метастабильности величина демпфирования резко снижается.

Влияние температуры отпуска на структурно-дислокационную и магнитомеханическую составляющие ВТ зависит от уровня действующих напряжений [113]. Составляющая затухания, связанная со структурно-дислокационными процессами, играет определяющую роль в закаленных сталях и сталях, подвергнутых низкотемпературному отпуску. Для закаленного состояния из-за высоких внутренних напряжений характерны малые потери на ММГ и слабая зависимость ВТ от амплитуды колебаний вследствие недостаточной подвижности границ доменов. Относительно высокий уровень ВТ закаленных образцов в исходном состоянии определяется не магнитными потерями, а структурной метастабильностью. После высокотемпературного отпуска рост внутреннего трения углеродистых и низколегированных сталей в значительной степени определяется потерями на ММГ, а при больших нагрузках эти потери являются доминирующими. Следовательно, при малых контактных нагрузках (малых амплитудах вибрации в контакте) ВТ высокоотпущенной стали мало и соответственно наблюдается высокий износ элементов трибосистемы. В этих условиях закаленная сталь, обладая более высоким ВТ структурно-дислокационной природы, проявляет более высокую износостойкость и низкую истирающую способность. С повышением контактного давления растет амплитуда вибрации, в результате чего соответствующий рост ММГ – составляющей ВТ – вызывает существенное возрастание износостойкости высокоотпущенной стали и снижение ее истирающей способности. Вклад ММГ в уровень диссипации механической энергии повышается в тем большей степени, чем выше температура отпуска стали и действующее напряжение.

С повышением нагрузки, сопровождающимся ростом числа пятен контакта, релаксация напряжений в местах контакта при эффективном рассеянии энергии колебаний в материале приводит к более равномерному их распределению по объему и может уменьшить опасность разрушения. С другой стороны, закаленная и высокоотпущенная стали обладают высокой микропластичностью, что при обеспечении равномерного прилегания поверхностей сопряжения вследствие демпфирования колебаний приведет к возрастанию площади фактического контакта и, как следствие, к уменьшению локальных давлений и деконцентрации напряжений. В результате, после определенного роста местных контактных напряжений и повреждаемости, процесс схватывания будет иметь затухающий характер вследствие роста числа центров релаксации. Это и наблюдается при повышенном контактном давлении для сталей, находящихся в закаленном и высокоотпущенном состоянии, имеющих при данном режиме наибольшую способность к диссипации энергии. Однако, если материал не обладает высоким внутренним трением и запасом микропластичности, с повышением нагрузки деформационные процессы в контакте в условиях затрудненной релаксации будут приводить к непрерывному росту степени повреждаемости трибосистемы (например, рис. 2.10, кривая 2).

Таким образом, реологические свойства стали, характеризующие ее способность к релаксации динамических напряжений и диссипации механической энергии при данном режиме трения, оказывают решающее влияние на свойства трибосистемы.

#### 2.4. Влияние температуры на физико-химические процессы контактного взаимодействия

Реологические процессы, протекающие в твердом теле и химические взаимодействия между материалом и компонентами окружающей среды относятся к термоактивируемым, т.е. зависящим от температурных условий. Кроме того, неупругие и трибохимические явления локализуются в одном и том же месте – тонком поверхностном слое. Это может обуславливать их взаимное влияние друг на друга, а суперпозиция указанных явлений, в свою очередь, будет предопределять износостойкость контактирующих материалов [194]. В реальных условиях эксплуатации машин и механизмов также происходит нагрев узла трения – как от внешних источников, так и вследствие тепла, выделяющегося при трении.



Испытания проводили на паре трения "три шаро-плоскость", изготовленной из стали ШХ15 в среде воздуха, дистиллированной воды и углеводородных жидкостей различных классов: реактивного топлива РТ, гидравлической жидкости АМГ-10 и масла МС8 при различной степени нагрева. Узел трения размещался в герметичной камере.

В ходе трения происходит постоянное удаление с поверхности образующихся пленок химических соединений, а преобладающая доставка реагентов к оголенным участкам, вследствие интенсивного перемешивания среды, осуществляется конвективно. Поэтому затруднений в протекании указанных стадий трибохимических реакций процессов не возникает. В данном случае лимитирующей является стадия непосредственного взаимодействия компонентов среды с материалом поверхности трения и ее проявление в связи с изменением температуры.

Скорость гетерогенной реакции определяют [115] в соответствии с уравнением:

$$V_p = k_p \cdot [C], \quad (2.2)$$

где  $k_p$  – константа скорости реакции;  $[C]$  – концентрация частиц.

Исходя из уравнения Аррениуса, величина  $k_p$  зависит от температуры:

$$k_p = D \cdot \exp\left[-\frac{W}{RT}\right], \quad (2.3)$$

где  $D$  – постоянная величина;  $W$  – эффективная энергия активации процесса;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Из уравнения (2.3) следует, что константа скорости, а следовательно и скорость гетерогенной трибохимической реакции, согласно выражения (2.2), с повышением температуры должна интенсивно, в соответствии с экспоненциальной зависимостью, возрастать.

**2.4.1. Газовая среда.** Исследование влияния нагрева на протекание трибохимических реакций в среде воздуха показали (рис. 2.12), что с повышением температуры интенсивность трибохимической реакции разложения молекул воды

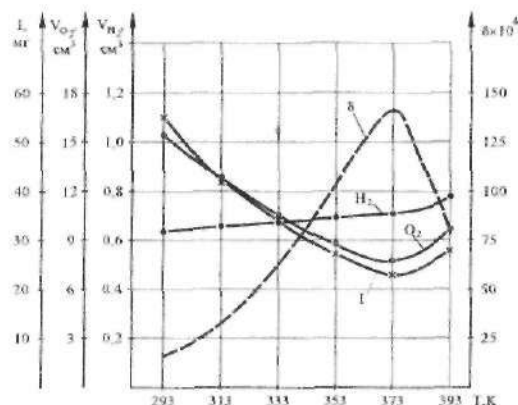


Рис. 2.12. Температурная зависимость количества выделившегося в процессе трения водорода, поглощенного кислорода, износа и внутреннего трения ( $f \approx 1$  Гц) в среде воздуха ( $V = 0,85$  м/с;  $P_{ec} = 60$  Н;  $t = 120$  мин)

на активированном трением материале, определяемая количеством выделившегося водорода, увеличивается очень слабо, а окисления, связанная с поглощением свободного кислорода, не только не возрастает, а снижается в два раза. Это указывает на неприемлемость в данных условиях уравнения Аррениуса, которое используется в том случае, когда энергия активации, необходимая для осуществления реакции, отбирается исключительно за счет подвода тепла из окружающей среды. В ходе же трения кроме тепловой, происходит подвод механической энергии, концентрация которой в поверхностном слое контактирующих материалов, способствует иницированию и ускорению химических процессов. Однако рассеивание накопленной материалом энергии деформации связано также с проявлением реологических (релаксационных) процессов. В этом случае время релаксации напряжений, вызванных внешними периодическими силами, возникающими в зонах фактического контакта вследствие его дискретности, связано с упруговязкими свойствами твердого тела [226] и с проявлением пиков внутреннего трения при определенных температурно-частотных условиях.

Следовательно повышение температуры будет способствовать ускорению релаксации напряженно-деформированного состояния поверхностных слоев механизмами внутреннего трения, что должно обуславливать снижение интенсивности трибохимического процесса, вызванного концентрацией в контактирующих материалах напряжений деформаций, приводящих к возникновению активных центров.

Таким образом, протекание трибохимических взаимодействий обусловлено проявлением теплового и механического факторов. Интенсивность трибохимической реакции не бу-

дет зависеть от температуры в том случае, если возникновение состояний, ответственных за осуществление реакции, не зависит или очень слабо зависит от температуры. Если же с ростом температуры все более ускоряется релаксация активных центров, появление которых вызвано аккумулярованием микрообъемами материала критической энергии деформации  $W_{деф}^*$ , так что они становятся все менее доступными для запуска и активации химических реакций, то интенсивность трибохимических процессов будет снижаться. И в случае слабого проявления механизмов внутреннего трения и преобладания теплового влияния на химическое поведение материала и компонентов окружающей среды, с повышением температуры будет наблюдаться ускорение трибохимических взаимодействий. В соответствии с указанными процессами будет изменяться и величина износа контактирующей пары, зависящая от проявления реологических и трибохимических диссипационных процессов.

Нагрев стали способствует росту внутреннего трения (см. рис. 2.12) с проявлением в районе 373 К релаксационного пика Сноека [226]. Сталь ШХ15 в своем составе содержит до 1,65 % Cr. Для хромистых сталей температурное положение максимума Сноека [64] определяется в первую очередь содержанием хрома, высота – суммарным содержанием углерода и азота, растворимость которых зависит от температуры закалки. Легирование железа хромом приводит к смещению максимума Сноека в сторону более высоких температур: от 323 К для армко-железа и до 573 К для высокохромистых сталей с 35 % Cr. При этом основные закономерности, свойственные железу [50, 65], сохраняются. Проявление пика внутреннего трения обуславливает снижение концентрации напряжений и значительное замедление трибоокислительных процессов с участием свободного кислорода в воздушной среде (см. рис. 2.12). В результате снижается интенсивность образования, а следовательно, и изнашивания пленок химических соединений, что проявляется в минимизации износа пары трения. При дальнейшем повышении температуры вследствие спадания максимума Сноека уровень внутреннего трения снижается, концентрация напряжений в микрообъемах поверхности возрастает и, как следствие, повышается ускоряющее действие температурного фактора на трибохимическое взаимодействие компонентов среды с материалом пары трения, и износ в результате активации образования и изнашивания твердых продуктов взаимодействия возрастает.

2.4.2. *Водная среда.* Иная зависимость влияния температуры на протекание трибохимических реакций и износ пары трения наблюдается для водной среды (рис. 2.13).

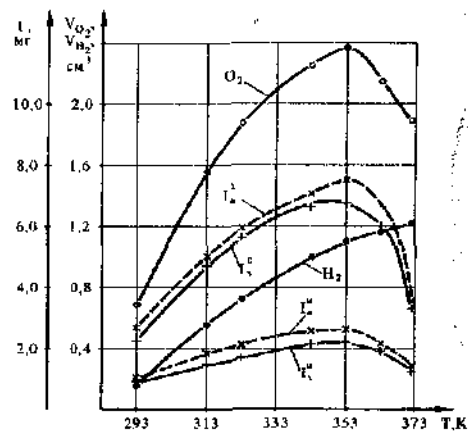


Рис. 2.13. Температурная зависимость количества выделившегося в процессе трения водорода, поглощенного кислорода и износа пары трения и шаров в среде воды:  $I_{O_2}^2, I_{O_2}^3$  – износ, соответственно, пары трения и шаров в открытой системе;  $I_{H_2}^2, I_{H_2}^3$  – износ, соответственно, пары трения и шаров в закрытой системе

Видно, что в ходе трения в среде воды повышение температуры приводит к интенсификации катодных процессов выделения водорода и поглощения кислорода. Основными причинами этого [14, 312] являются: понижение перенапряжения катодного процесса с водородной деполяризацией – при росте температуры на 1 °C перенапряжение водорода уменьшается примерно на 2 мВ, снижение перенапряжения ионизации кислорода, а также смещение установившегося потенциала в отрицательную сторону, ускорение диффузии и уменьшение электрического сопротивления среды. Увеличение температуры до 373 К приводит к проявлению в материале при динамическом контактировании поверхностей релаксационного максимума Сноека и замедлению протекания трибохимических взаимодействий. Кроме того, согласно уравнения (2.2), уменьшению интенсивности трибоокислительных процессов при 373 К способствует снижение до минимума количества растворенного в воде кислорода (рис. 2.14).

Таким образом, повышение температуры воды до 353 К способствует интенсификации катодных процессов как с водородной, так и кислородной деполяризацией и, как следствие, ускоренному протеканию сопряженных окислительных процессов на дорожке трения, росту толщины образующихся вторичных структур, удаление которых приводит к падению износостойкости узла трения. При более высокой температуре, вследствие проявления пика внутреннего трения, обу-

словливающего замедление кислородной деполяризации, растворение дорожки трения уменьшается и износостойкость пары трения возрастает более чем в 2 раза.

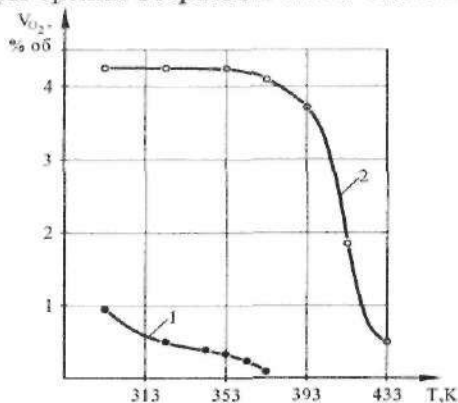


Рис. 2.14. Зависимость количества растворенного в воде (1) и реактивном топливе РТ (2) кислорода от температуры среды

ре его расходования как в воде, так и воздушном пространстве, что приводит к замедлению процесса кислородной деполяризации по сравнению с открытой системой, где парциальное давление кислорода во внешней среде остается неизменным, что обеспечивает его пополнения в жидкой среде и поддержание более высокой интенсивности образования окисных пленок. В результате их удаления износ пары трения в открытой камере  $I_{от}^{\Sigma}$  превышает износ в закрытой —  $I_{з}^{\Sigma}$  (см. рис. 2.13). При температуре 373 К эта разница нивелируется.

**2.4.3. Углеводородные среды.** Исследованиями, проведенными в углеводородных средах, независимо от их класса (реактивное топливо, специальная жидкость, масло) выявлено (рис. 2.15), что общий вид зависимостей износа от температуры также имеет экстремальный характер. При повышении температуры до 353 К противоположные свойства углеводородных жидкостей снижаются. Это происходит в результате усиливающейся десорбции поверхностно-активных веществ, находящихся в нефтепродуктах, с поверхности трущихся образцов и снижения более чем в 1,5 раза вязкости среды [294]. Уменьшение износа при 373 К связано с превалирующим влиянием релаксационного максимума Сноэка.

Узел трения может располагаться как в закрытых, так и открытых системах. Принципиальным различием, влияющим на коррозионное поведение металла в открытой и закрытой системе, является возможность пополнения в среде израсходованного в ходе динамического контактирования поверхностей кислорода. В герметичной системе в ходе трения происходит уменьшение парциального давления кислорода по мере

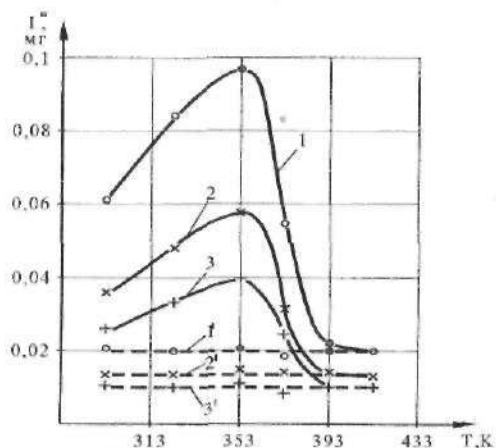


Рис. 2.15. Зависимость износа шаров от температуры исходной среды (1, 2, 3) и обескислороженной (1', 2', 3'): 1, 1' — реактивное топливо РТ ( $V = 1,18$  м/с;  $P_{ac} = 200$  Н;  $t = 60$  мин); 2, 2' — гидравлическая жидкость АМГ-10; 3, 3' — масло МС-8 ( $V = 1,23$  м/с;  $P_{ac} = 500$  Н;  $t = 60$  мин)

Дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению износа вследствие снижения уровня внутреннего трения и интенсификации окислительных процессов, как при трении на воздухе. Такое явление объясняется тем, что растворенный в углеводородных жидкостях кислород воздуха, вследствие возрастания химической активности при нагреве среды до 393 К и выше, переводится из растворенного (свободного состояния) в устойчивую химическую связь с углеводородами, что обуславливает резкое снижение его содержания в нефтепродукте (рис. 2.14). Углеводороды окисляются по механизму цепных реакций с вырожденным разветвлением цепей [318] с образованием гетероциклических (смолистых) соединений, спиртов, кетонов, пероксидов, являющихся поверхностно-активными веществами.

Таким образом, снижение величины износа при температурах нефтепродуктов выше диапазона проявления максимума внутреннего трения можно объяснить двумя причинами: уменьшением концентрации растворенного в углеводородных жидкостях кислорода, что приводит к снижению интенсивности окислительных процессов на трущихся металлических поверхностях и возникновению тонких, прочно связанных с основным металлом износостойких окисных пленок и процессом окисления самих углеводородных жидкостей [280], приводящему к образованию поверхностно-активных веществ и трибохимического слоя полимеров на трущихся поверхностях.

Охлаждение жидкой среды без контакта с атмосферой и воздухом позволяет получить обескислороженную среду, обладающую улучшенными противоизносными свойствами.



Обескислороживание среды и тем самым, согласно уравнению (2.2), снижение скорости трибоокислительных реакций можно достичь и десорбционным способом, который заключается в продувке и перемешивании барботажем жидкости газом, не содержащим кислород. В результате диффузии растворенного в нефтепродуктах кислорода в этот газ происходит очистка нефтепродуктов от кислорода. Процесс диффузии кислорода из жидкости в газ и распределение кислорода между углеводородной средой и газом идут до установления равновесия.

При проведении десорбции в герметичном объеме с отводом, происходит обескислороживание не только жидкости, но и воздушного пространства над ней. Снижение продувкой газообразным азотом содержания растворенного в углеводородных жидкостях кислорода до 0,5 % об. замедляет трибоокислительные процессы с участием металла контактирующих поверхностей во всем диапазоне температур, что способствует снижению износа материала в 2,5...3 раза при нормальных температурах и в 4,0...4,9 раза при повышенных. При этом вследствие предотвращения термоокисления углеводородной среды обеспечивается сохранение высокого уровня эксплуатационных свойств нефтепродуктов при их нагреве.

Таким образом, износостойкость пары трения в зависимости от температуры среды определяется совместным проявлением реологических и трибохимических релаксационных процессов. Проявление контактирующими поверхностями слоями высокого уровня релаксации внутреннего трения (демпфирования), способствует повышению износостойкости материала независимо от среды. Эффективным способом повышения противозносных свойств жидкой среды является ее обескислороживание, которое может достигаться продувкой инертным газом или нагревом до определенной температуры. Более предпочтительным является десорбционный метод, так как он не приводит к изменению химического состава самой среды, то есть ее окислению.

### 3.1. Развитие геометрической структуры повреждений при фреттинг-коррозии металлов

Локализация контактного взаимодействия при микроперемещениях в условиях фреттинга оказывает существенное влияние на характер формирующейся геометрической структуры зоны трения. Изучение такой структуры позволяет проследить за эволюцией фреттинг-повреждений. Недостаточное соответствие предложенных гипотез о природе фреттинг-коррозии [260, 328, 331, 333, 336, 340, 342, 343, 347, 353, 356] ряду обнаруженных экспериментальных фактов можно объяснить довольно односторонними подходами к анализу этого вида поверхностного разрушения, не учитывающими взаимосвязанности реализующихся в ходе динамического контактирования механо-химико-реологических процессов. Существующие представления о механизме фреттинг-процессов можно условно разбить на две основные группы: гипотезы коррозионного и гипотезы механического износа. Каждая из них в той или иной мере отдает предпочтение одному из процессов: или механическому (истирание металла вследствие механического зацепления шероховатостей с последующим окислением металлических продуктов износа) или химическому (когда происходит прямое окисление поверхностей, после чего образовавшиеся окисные пленки соскребаются). Однако в реальном фреттинг-процессе трибохимические и физико-механические механизмы изнашивания являются взаимосвязанными. Очевидно, важная дополнительная информация о природе фреттинг-коррозии может быть получена при использовании современных методик и установок исследования геометрической структуры поверхности [306].

Испытания на фреттинг-коррозию проводились на специальной модернизированной установке [150], в которой пара трения реализует контакт кольцевого торца подвижного цилиндрического образца ( $D \times d = 37 \times 34$  мм), по неподвижному образцу, имеющему форму пластины ( $b \times l = 20 \times 120$  мм) (рис. 3.1). Материал образцов: пластина – сталь 65Г, прошедшая стандартную для данного материала термообработку: закалка от 830 °С в масле с последующим отпуском до твердости 46 HRC; цилиндрический образец сталь 40X твердостью 46 HRC.

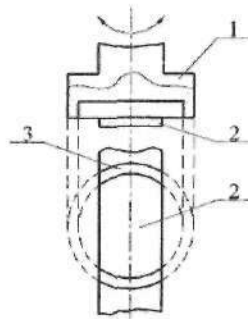


Рис. 3.1. Общий вид фреттинг-узда:  
1 – цилиндрический подвижный образец;  
2 – плоский неподвижный образец; 3 – дорожка трения

В связи с наиболее значительным влиянием на фреттинг-износ амплитуды проскальзывания и числа циклов наработки эксперименты проводились с варьированием указанных факторов при нагрузке  $P = 30$  МПа и частоте  $f = 30$  Гц. После фреттинг-испытаний анализировался характер дорожки трения, полученной на плоском образце. Исследования геометрической структуры повреждений (ГСП) при фреттинг-коррозии проводились прибором Talyscan 150, фирмы Taylor-Hobson с использованием программы Taly Map Expert (Mountains Technology). Проводилось сканирование участков шириной 1 мм с периодичностью 10 мкм поперек дорожки трения (100 проходов на 1 мм поврежденного участка) в местах с наиболее глубоким износом и в местах с наибольшими наростами для данного режима фреттингования. Это устраняло случайность выбора места повреждений, позволяло получать более объективные данные по изменению объемной геометрической структуры повреждений (ГСП) дорожки трения в зависимости от условий контактного взаимодействия.

Результаты измерений (рис. 3.2; 3.3) показывают, что при всех исследованных амплитудах проскальзывания средние и периферийные зоны контакта имеют свои характерные особенности повреждений, интенсивность которых зависит от наработки циклов и амплитуды фреттинга. При одинаковом числе циклов наработки характерные зональные отличия более явно проявляются с увеличением амплитуды перемещения. Для малой амплитуды формирование данной ГСП происходит при большем числе циклов наработки по сравнению с более высокой амплитудой, однако характер ГСП сохраняется идентичным.

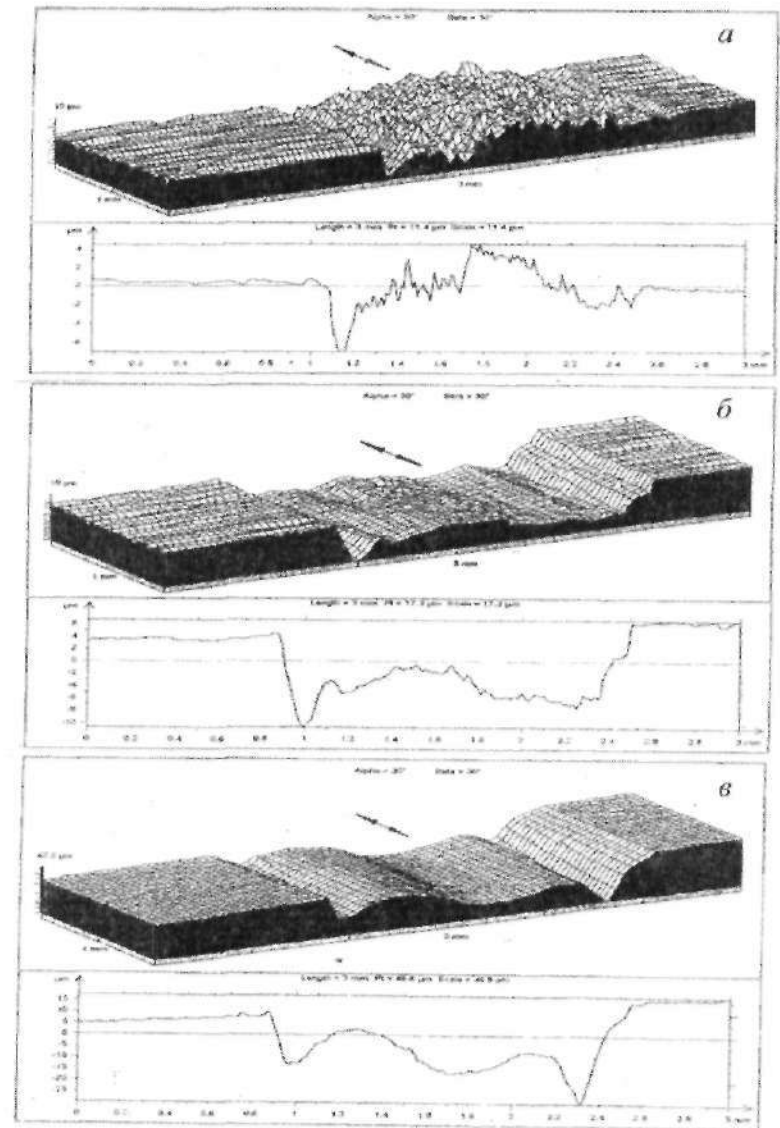


Рис. 3.2. Изменение ГСП при фреттинг-коррозии стали 65Г в контакте со сталью 40Х в зависимости от наработки: а)  $N = 10^5$ ; б)  $N = 10^6$ ; в)  $N = 10^7$  ( $P = 30$  МПа;  $A = 200$  мкм) (стрелки показывают направление вибрации подвижного образца)

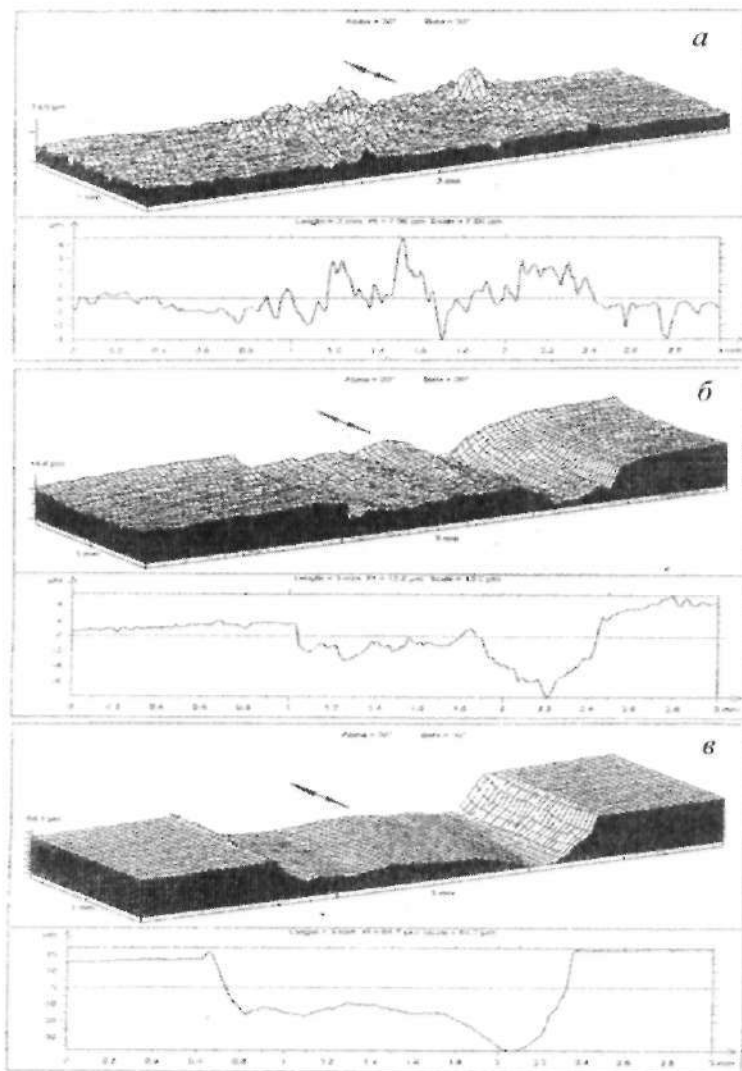


Рис. 3.3. Изменение ГСИ при фреттинг-коррозии стали 65Г в контакте со сталью 40Х в зависимости от амплитуды вибрации: а)  $A = 50$  мкм; б)  $A = 100$  мкм; в)  $A = 300$  мкм ( $P = 30$  МПа;  $N = 10^7$ ) (стрелки показывают направление вибрации подвижного образца)

Обработка результатов исследования геометрической структуры фреттинг-повреждений показывает (рис. 3.4), что между степенью максимального повреждения (как вырыва, так и нароста) и длительностью испытания существует определенная зависимость, определяемая амплитудой проскальзывания.

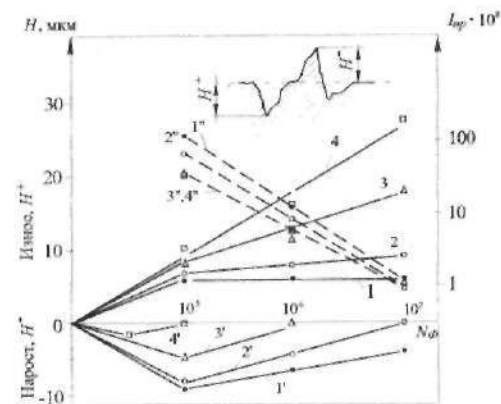


Рис. 3.4. Зависимость максимальных локальных износов  $H^*$  (1, 2, 3, 4) и приведенного износа  $H'$  (1', 2', 3', 4') стали 65Г от количества циклов фреттинга и амплитуды проскальзывания (1, 1' -  $A = 50$  мкм; 2, 2' -  $A = 100$  мкм; 3, 3' -  $A = 200$  мкм; 4, 4' -  $A = 300$  мкм)

При малых амплитудах ( $A = 50$  мкм) формируется кривая износа затухающего характера, а при высоких ( $A = 300$  мкм) - степень износа становится пропорциональной пройденному пути. В случае низких амплитуд на образовавшиеся наросты в средней зоне контактирования действуют меньшие сдвиговые напряжения, вследствие чего они более долговечны. Как видно из представленных данных (см. рис. 3.4), при амплитуде  $A = 50$  мкм значительные наросты сохраняются даже после 10 млн циклов, а с увеличением амплитуды они постепенно исчезают: при  $A = 100$  мкм после  $10^7$ , при  $A = 200$  мкм после  $10^6$ , а при  $A = 300$  мкм уже после  $10^5$  циклов. Для малых амплитуд характерен более медленный выход отделившихся частиц металла из пространства между трущимися телами, происходит их накопление, что способствует созданию на поверхности неравновесной структуры повреждений с чередующимися наростами и вырывами, имеющими величины одного порядка (рис. 3.5). При повышении амплитуды указанные процессы интенсифицируются и включаются факторы, повышающие интегральный износ.

Для получения дополнительной информации можно привести износ при различных амплитудах скольжения к единице пути трения.



$$I_{np} = \frac{H^+}{NA}, \quad (3.1)$$

где  $H^+$  – максимальная глубина локального повреждения;  $N$  – число циклов фреттингования;  $A$  – амплитуда проскальзывания.

Приведенный износ  $I_{np}$  характеризует интенсивность разрушения поверхности в зависимости от амплитуды скольжения за 0,5 цикла фреттингования. Результат пересчета износа показан на рис. 3.4 пунктирными линиями.

Как видим, максимальная интенсивность локального износа соответствует минимальной из исследованных амплитуд – 50 мкм. С увеличением амплитуды интенсивность износа падает, в диапазоне 200...300 мкм наблюдается тенденция к ее стабилизации. Более значительные приведенные износы имеют место при меньшем числе циклов наработки, с увеличением  $N_{\phi}$  они снижаются.

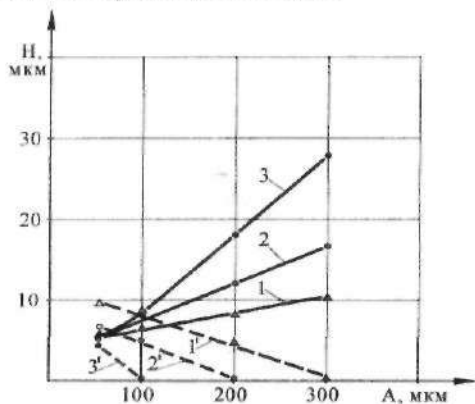


Рис. 3.5. Зависимость максимальных локальных износов  $H^+$  (1, 2, 3), наростов  $H^-$  (1', 2', 3') стали 65Г от амплитуды проскальзывания и числа циклов наработки: 1, 1' –  $N_{\phi} = 10^5$ ; 2, 2' –  $N_{\phi} = 10^6$ ; 3, 3' –  $N_{\phi} = 10^7$

ными трибохимическими и реологическими механизмами [304, 305, 307].

В начальный момент фреттинга происходит быстрый износ исходной окисной пленки и обнажение ювенильных поверхностей. Особенности фреттинг-процесса (малые амплитуды перемещений, плотное прилегание поверхностей) созда-

ют условия для дифференциальной аэрации – свободного доступа кислорода к краям зоны трения или, по аналогии, к краям пятна фактического контакта и затрудненный доступ к средней части дорожки трения (или пятна контакта). Это обуславливает действие различных ведущих механизмов диссипации подводимой механической энергии по ширине дорожки трения: для периферийных участков – трибохимический, а для внутренних – реологический. Механизм повреждения поверхностей представлен на рис. 3.6.

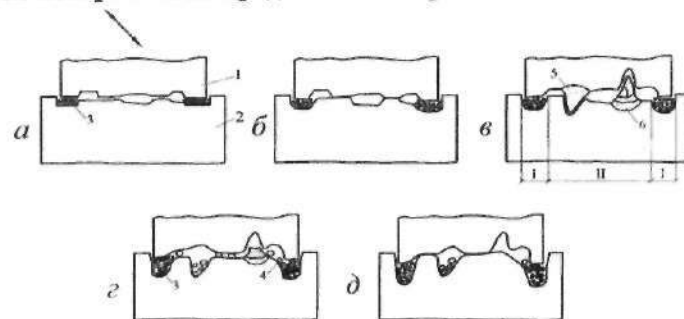


Рис. 3.6. Механизм повреждения поверхностей при фреттинг-коррозии: зоны контакта: I – периферийная; II – внутренняя; 1 – подвижный образец; 2 – неподвижный образец; 3 – окисные продукты изнашивания; 4 – частицы чистого металла; 5 – адгезионный вырыв; 6 – усталостный излом (стрелки показывают направление вибрации подвижного образца)

Свободный доступ кислорода к активированному трением периферийному материалу способствует интенсивному его окислению. В этом случае окисная пленка не защищает металл, подвергшийся фреттингу, так как любая окисная пленка между вибрирующими поверхностями стирается, а порошкообразные частицы окислов, находясь между поверхностями, действуют как мощный абразив. При этом, образующийся на границе дорожки трения уступ препятствует выходу окисных продуктов износа за пределы зоны трения. С учетом того, что объем окислов обычно больше объема металла, появившегося на их образование, в системе произойдет некоторое взаимное отдаление контактирующих поверхностей и перераспределение нагрузки (рис. 3.6, а). В средней части дорожки трения удельные давления несколько снизятся, а по краям возрастут.

Повышенные удельные нагрузки на периферийных участках, высокоабразивные свойства порошкообразных частиц окислов и непрерывное их перемещение приведут к из-

напиванию металла и образованию дополнительного углубления по краям зоны контактирования (см. рис. 3.2, 3.3). Этот процесс будет продолжаться, пока удельные нагрузки по всей ширине контакта не выровняются. Образующийся периферийный слой продуктов изнашивания становится эффективным барьером для поступления кислорода во внутренние зоны контактирования. Дальнейшее виброперемещение поверхностей приведет к частичному удалению из краевой зоны трения окисных продуктов. В результате опорная функция окислов снизится и произойдет перераспределение давления в поперечном направлении дорожки трения с его увеличением в средней части, что будет способствовать более плотному прилеганию поверхностей и дополнительному ограничению доступа кислорода в эту зону (рис. 3.6, б).

Диссипация подводимой энергии во внутренней зоне контактирования обеспечивается реологическими механизмами внутреннего трения. Истощение отдельными микрочастками поверхностей трения источников релаксации напряжений, возникающих в ходе динамического контактирования, способствует развитию повреждающей реакции в твердой фазе — схватыванию, и даже возможности временного перевода процесса в колебания пары трения как одной системы. Однако в дальнейшем накапливающаяся механическая энергия приведет к разрыву и относительному смещению поверхностей с образованием адгезионных вырывов и налипаний, нагруженных в режиме малоциклового усталости (рис. 3.6, в). Усталостные процессы развиваются в результате передачи адгезионными связями циклических напряжений на области, не участвующие в непосредственном контакте (зоны влияния [6]). Прогрессирующие усталостные явления, сопровождающиеся конкурирующими процессами упрочнения — разупрочнения и появлением подповерхностных усталостных микротрещин, способствуют обособлению металлических частиц износа. Вибрационные перемещения поверхностей выталкивают оторвавшиеся фрагменты металла в полости между участками фактического контакта и в периферийную область дорожки трения, где они занимают место частично удаленных окисных продуктов.

Многочисленное перетирание частичек металла в абразивной среде окисных продуктов износа приводит к их размалыванию и последующему интенсивному окислению. Время, требующееся для завершения окисления, зависит от исходных размеров частиц, интенсивности подвода механической энергии и доступа в полость трения кислорода. То есть в процессе фреттинга реализуется двойной механизм трибоокисления материала: прямое окисление поверхности и авто-

каталитическое доокисление изношенных частиц [241]. Поэтому анализ продуктов фреттинга практически не обнаруживает металлического железа. Дополнительное образование окисных продуктов сопровождается ростом объема материала, что в свою очередь в запертом пространстве приводит к расширению контактирующих поверхностей и увеличению в краевых зонах удельного давления. Ужесточение внешних условий, а также абразивное изнашивание в результате трения окисных частичек о металлическую поверхность способствуют повышенному износу и углублению профиля краевых зон. Стадии фреттинг-коррозии повторяются (рис. 3.6, д).

Таким образом, повреждения при фреттинг-процессе обусловлены адгезионно-усталостным механизмом, осложненным локально-абразивным действием продуктов фреттинг-коррозии. Взаимоускоряющее действие трибохимического и усталостного процесса способствует интенсификации износа. Уменьшение трибохимических повреждений, например, снижением окислительной способности среды, а также повышение реологических диссипативных свойств контактирующих материалов, способствующих как снижению интенсивности адгезионных повреждений, так и росту усталостной прочности, в целом будет благотворно сказываться на фреттингостойкости пары трения. На основе изложенного механизма изнашивания поверхностей можно объяснить большинство наблюдаемых экспериментально особенностей фреттинг-коррозии.

### 3.2. Влияние амплитуды проскальзывания и структурного состояния стали на фреттинг-износ

Фреттингостойкость стали в условиях граничного трения в значительной мере определяется реологическими явлениями (структурной, сдвиговой и диффузионной релаксацией), проявляющимися в разной степени (и форме) в зависимости от структурного состояния стали — как исходного, так и приобретенного в процессе фреттинга. Эффективность релаксационных процессов зависит также от температурно-скоростных параметров деформации стали. При фреттинге эти условия определяются амплитудой скольжения, величиной контактных нагрузок и временем их контакта. Под амплитудой скольжения понимаем полный размах перемещения фиксированной точки подвижного образца по дуге контакта между двумя последовательными реверсами.

Фреттинг как особая форма износа [205, 243], происходящего между двумя контактирующими поверхностями, колеблющимися друг относительно друга с малыми амплиту-

дами, включает в себя в общем случае адгезионный, абразивный, усталостный и коррозионный (питтинговый) износ. Амплитуда относительного скольжения рассматривается как существенный фактор, влияющий на механизм фреттинга [352, 359, 366]. В зависимости от амплитуды скольжения с изменением локализации контактного взаимодействия микрообъемов сопряженных поверхностей и сопутствующих субструктурных преобразований материала зоны трения возможна смена превалирующих физико-химических процессов.

Испытания на фреттинг-износ проводились на установке МФК-1 [63] по ГОСТ 23.211-80 при тангенциальной вращательной вибрации торца втулки (подвижный образец) относительно торца массивного цилиндра (неподвижный образец). При этом формируется дорожка трения площадью  $0,5 \text{ см}^2$ . Выбранные внутренний и наружный диаметры подвижного образца обеспечивают минимальный градиент скорости взаимного перемещения по ширине дорожки трения.

Исследовалась сталь 40X, закаленная и отпущенная на различную твердость. Температуры отпуска: 473, 673, 873, 1073 К. Таким образом, обеспечивался набор структур от мартенситной до феррито-перлитной. Испытывались одноименные пары трения при нагрузке 60 МПа, частоте вибрации 30 Гц, в диапазоне амплитуд скольжения 20...450 мкм, базе испытаний  $4 \cdot 10^6$  циклов, в среде керосина ТС-1. В соответствии с работами [3, 4] независимо от геометрии контакта, кинематики движения, сочетания трущихся материалов низкомолекулярные углеводородные среды по смазывающим свойствам располагаются в один ряд, что позволяет проводить исследования относительной износостойкости материалов в одной среде.

После испытаний на фреттинг осуществлялось микрометрирование поверхности методом локального замера максимальной глубины повреждений  $H$  на оптиметре ИКВ-3 с оптической приставкой. Величина  $H$  (среднее значение пяти экспериментов) характеризует повреждаемость сопряженных пар трения схватыванием (локальный адгезионный износ). Кроме того, с помощью профилометра-профилографа оценивался средний "равномерный" линейный износ  $\bar{h}$  на участках дорожки трения, не поврежденных схватыванием.

Испытания на фреттинг-коррозию проводились в среде низкомолекулярных углеводородов в условиях граничного трения. При этом значительно облегчаются условия выхода продуктов износа из зоны трения и затруднен подвод к этой зоне кислорода воздуха. Поэтому ведущим повреждающим процессом при трении является адгезионный износ. Эксперименты показали, что достаточно мощные узлы схватывания

возникают уже на ранних стадиях испытаний; с другой стороны, для развития коррозионных процессов требуется определенное время. Поэтому было выдвинуто предположение о том, что, если коррозионные процессы при фреттинге в среде низкомолекулярных углеводородов и имеют место, то они не играют ведущей роли, а в этом случае повреждаемость и износ контактирующих поверхностей главным образом определяются процессами схватывания. В общем случае склонность к схватыванию и масштабы его проявления зависят от материала и структурного состояния сопряженных поверхностей, а также от нагрузочно-скоростных режимов трения.

На рис. 3.7 показаны экспериментальные зависимости локального адгезионного износа и приведенного износа ( $H/\Delta$  — линейный износ на единицу пути трения) в зависимости от амплитуды скольжения при фреттинге стали в различном структурном состоянии для номинальной удельной нагрузки 60 МПа. Анализ полученных данных показал следующее.

В низкоамплитудной области наблюдается аномальный рост величины локального износа, вследствие чего на амплитудных зависимостях износа для больших амплитуд изучаемых структурных состояний стали проявляются максимум и минимум (рис. 3.7, а). Характерно, что для мартенситных структур (закалка, отпуск 473 К) максимум износа более растянут по амплитуде. Для высокоотпущенной структуры (рис. 3.7, а, кривая б) максимум износа проявляется слабо.

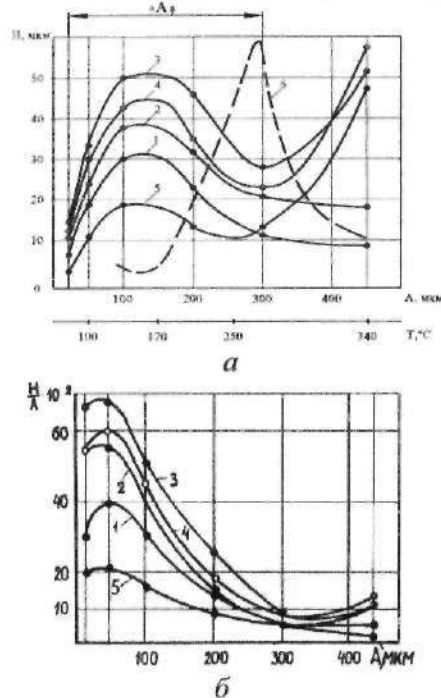


Рис. 3.7. Зависимость адгезионного износа (а) и приведенного износа (б) стали 40X от амплитуды скольжения  $\Delta$  ( $P = 60 \text{ МПа}$ ): 1 — закалка; 2, 3, 4, 5 — отпуск при 473, 673, 873, 1073 К соответственно; б — температурная зависимость  $HT$



В низкоамплитудной области наблюдается повышенный приведенный (Н/А) локальный износ (рис. 3.7, б). Видно, что с повышением амплитуды скольжения интенсивность износа стабилизируется при тех значениях амплитуд, которые отвечают минимумам на амплитудных зависимостях локального износа. С повышением амплитуды скольжения изменяется характер повреждения поверхностей трения (рис. 3.8, 3.9): локальный адгезионный износ вырождается в "равномерный" износ, охватывающий при больших амплитудах всю дорожку трения.



а



б



в

Рис. 3.8. Влияние температуры отпуска на характер повреждения поверхностей трения стали 40X ( $P = 60$  МПа,  $A = 100$  мкм): а – закалка; б – отпуск 673 К; в – отпуск 1073 К



а



б

Рис. 3.9. Влияние температуры отпуска на характер повреждения поверхностей трения стали 40X ( $P = 60$  МПа,  $A = 450$  мкм): а – закалка; б – отпуск 1073 К

Величина "равномерного" износа  $h$  с повышением амплитуды монотонно возрастает (рис. 3.10), однако в диапазоне амплитуд 50...300 мкм его величина все равно остается на порядок ниже локального износа  $H$ . Лишь при амплитуде 450 мкм локальный износ вуалируется общей активацией процессов изнашивания и он становится сопоставимым с величиной "равномерного" износа. В этом случае вид дорожки трения практически идентичен картине износа контактирующих поверхностей при возвратно-поступательном скольжении (рис. 3.9, б).

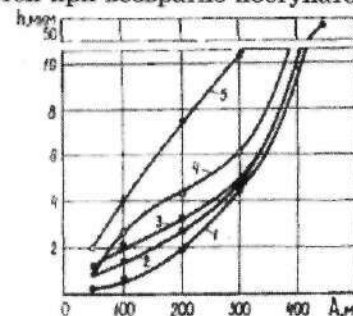


Рис. 3.10. Зависимость "равномерного" износа стали 40X от амплитуды скольжения ( $P = 60$  МПа): 1 – закалка; 2, 3, 4, 5 – отпуск при 473, 673, 873, 1073 К соответственно

Таким образом, при фреттинге в условиях граничного трения в определенном амплитудном диапазоне  $\Delta A_{\phi}$ , величина которого зависит от удельной нагрузки и температуры отпуска стали, адгезионный износ контактирующих поверхностей имеет аномальный характер и повышенную интенсивность, причем глубина и площадь по-

вреждений зависят от структурного состояния материала. Указанный диапазон  $\Delta A_{\phi}$  ограничивает определенную амплитудно-температурную область, в которой проявляются специфика условий контактного взаимодействия при фреттинге и своеобразие структурных изменений в поверхностных слоях материала [8].

Экстремальный характер полученных зависимостей (см. рис. 3.7, а) свидетельствует о том, что для данной удельной нагрузки существует амплитуда скольжения, вблизи которой наиболее эффективно развиваются процессы, приводящие к стабилизации структуры и снижению подвижности дислокаций вследствие их блокировки примесями атомами. Очевидно, наиболее благоприятные условия для этого возникают при определенных температурно-скоростных условиях контактного вибропроскальзывания.

Известно [15, 223], что при определенных температурно-скоростных условиях деформации любого вида нарушается монотонная температурная зависимость механических свойств практически всех сталей. При этом снижаются пластичность и ударная вязкость, повышается предел упругости. Это явление, получившее название динамического деформационного старения (ДДС), возникает лишь при определенной для данного интервала температур скорости деформирования, когда скорость движения дислокаций соизмерима со скоростью диффузии примесных атомов. При невыполнении этого условия ДДС не развивается.

Следовательно, при определенном температурно-скоростном режиме трения (поверхностной деформации) атомы примесей, обладая достаточной диффузионной подвижностью, быстро мигрируют в неоднородном поле напряжений вблизи дислокаций и динамически блокируют их. В результате этого дислокации теряют свою подвижность, скорость их перемещения резко уменьшается, сталь теряет способность к микротекучести и релаксаций напряжений, а динамическая напряженность трущихся поверхностей возрастает.

При оптимальных температурно-скоростных условиях время динамического деформационного старения, как правило, невелико и при повышенных скоростях деформации может исчисляться секундами [15].

Термическая обработка, способствующая обеднению твердого раствора атомами примеси в стали (например, высоко-температурный отпуск) уменьшает, а в некоторых случаях подавляет эффект ДДС. И наоборот, термообработка, приво-

дящая к получению метастабильного состояния и к повышению концентрации примесных атомов в твердом растворе (закалка без отпуска, закалка с низким отпуском) приводит к усилению эффекта ДДС [15].

Таким образом, основным результатом развития ДДС является рост сопротивления малым пластическим деформациям как при кратковременном (предел упругости), так и при длительном циклическом нагружении (циклическая релаксация или циклическая ползучесть [233]).

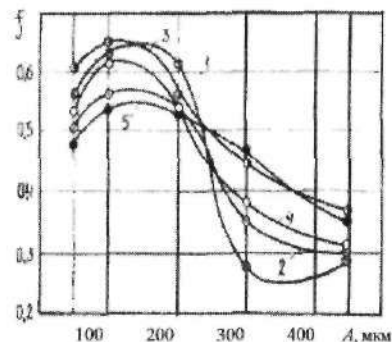


Рис. 3.11. Изменение стабилизированного коэффициента трения стали 40X в зависимости от амплитуды скольжения ( $P = 60$  МПа): 1 — закалка; 2, 3, 4, 5 — отпуск при 473 К, 673 К, 873 К, 1073 К соответственно

Изменение сопротивления микродеформации как подповерхностных слоев, так и самого адгезионного шва можно рассматривать в качестве основной причины аномально увеличения адгезионного износа и коэффициента трения в низкоамплитудной области (рис. 3.7–3.11). Следует также учитывать, что возможен дополнительный рост силы трения при уменьшении амплитуды скольжения, во-первых, вследствие увеличения продолжительности формирования фрикционного контакта и, во-вторых, вследствие возрастания роли фактора предварительного смещения.

Согласно [139], сближение поверхностей должно зависеть от продолжительности элементарных контактов и их склонности к микропластическим деформациям. Иначе говоря, должна наблюдаться связь характеристик трения и износа с реологическими свойствами контактирующих материалов (релаксация напряжений, микроползучесть и т.п.).

Так как изменение амплитуды и соответственно скорости скольжения обуславливает и изменение продолжительности формирования фрикционного контакта, естественно ожидать, что от скорости относительного движения трибоэлементов будет зависеть глубина деформированного поверхностного слоя, что подтверждается экспериментально (рис. 3.12). Следовательно, реологические явления (в частности, релаксация напряжений) должны приобретать особую роль при знакопе-

ременном контактом нагружении в условиях заданной амплитуды деформации. Причем роль указанных явлений должна возрастать с уменьшением амплитуды проскальзывания, т.к. при этом уменьшается скорость относительного движения сопряженных элементов, возрастает продолжительность формирования фрикционного контакта и наблюдается рост глубины деформированного слоя.

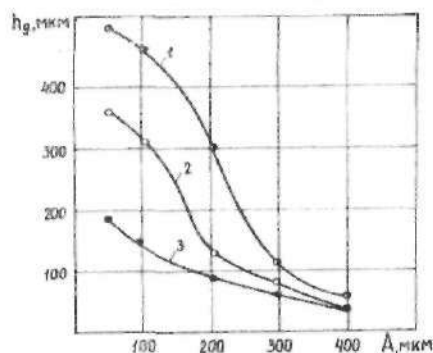


Рис. 3.12. Зависимость глубины деформированного поверхностного слоя стали 40X от амплитуды скольжения ( $P = 60$  МПа); отпуск: 1 - 1073 К, 2 - 473 К, 3 - 673 К

способности стали, определяемой как исходным структурным состоянием, так и динамическими изменениями свойств. Контролирующих реологические явления в поверхностном слое.

Предварительное смещение — явление малого относительного перемещения двух тел до перехода от покоя к скольжению при трении. Различают предварительное смещение, обусловленное объемной деформацией трущихся тел, и контактное предварительное смещение. Они вызываются пластическим течением соединения в результате совместного действия нормальных и касательных напряжений.

Если прикладывается лишь нормальная нагрузка, то местное давление на вершинах неровностей быстро приближается к пределу текучести. Приложение тангенциальной силы создает касательное напряжение, вызывающее рост площади фактического контакта, вследствие чего нормальное давление снижается до значения меньше предела упругости. Чтобы снова возникло пластическое течение, тангенциальное напряжение следует увеличить, по мере чего будет иметь место постоянный рост площади касания.

В условиях малоамплитудного реверсивного скольжения величина контактного предварительного смещения будет составлять несколько десятков микрометров, приближаясь по порядку к полной амплитуде скольжения, что должно способствовать развитию схватывания.

на возрастать с уменьшением амплитуды проскальзывания, т.к. при этом уменьшается скорость относительного движения сопряженных элементов, возрастает продолжительность формирования фрикционного контакта и наблюдается рост глубины деформированного слоя.

Наряду с улучшением условий для сближения контактирующих поверхностей с уменьшением амплитуды проскальзывания получают развитие процессы схватывания, степень реализации которых зависит от релаксационной способности стали, определяемой как исходным структурным состоянием, так и динамическими изменениями свойств. Контролирующих реологические явления в поверхностном слое.

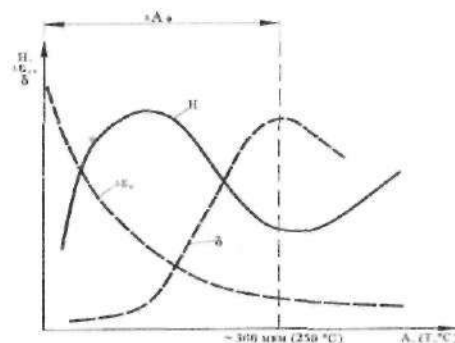


Рис. 3.13. Амплитудно-температурные зависимости потери релаксационной способности из-за ДДС ( $\Delta \epsilon$ ), релаксационного внутреннего трения ( $\delta$ ) и локального износа  $H$  (схема)

Как обобщение вышесказанного на рис. 3.13 приведена реологическая версия формирования экстремумов фреттингостойкости и коэффициента трения (см. рис. 3.7, 3.10, 3.11).

### 3.3. Фреттинг-фактор как показатель износостойкости

Интенсивность физико-химических процессов изнашивания при фреттинг-коррозии существенно зависит от комплекса внутренних свойств (структуры) стали и параметров внешнего воздействия [63, 275, 276]. Однако однозначная корреляция между фреттингостойкостью и макроскопическими характеристиками статической прочности и пластичности отсутствует.

Основные результаты проведенных исследований повреждаемости в условиях фреттинга стали 40X в различных структурных состояниях, представленные выше на рис. 3.7–3.10, сводятся к следующему:

1) в отличие от локального адгезионного износа  $H$  “равномерный” фреттинг-износ  $h$  всегда возрастает с повышением температуры отпуска стали, однако, величина его остается на порядок меньше адгезионного износа;

2) с увеличением амплитуды проскальзывания локальность повреждений снижается, что связано с ростом “равномерного” износа поверхностей, а также с уменьшением глубины вырывов. При амплитуде 300 мкм величина локального износа стабилизируется и остается в 2...4 раза выше износа “равномерного”. Однако при низких амплитудах скольжения ( $A = 50$  мкм) величина локального фреттинг-износа остается стабильно высокой независимо от числа циклов наработки. Это объясняется большей локализацией подвода энергии к



тием на этих участках процессов адгезии, схватывания и переноса металла. С повышением амплитуды проскальзывания увеличивается площадь поверхности рассеивания энергии, снижается динамическая напряженность микроучастков поверхности, что приводит к снижению фреттинг-фактора;

3) однозначная корреляция между величиной адгезионного износа, амплитудой скольжения и контактным давлением отсутствует.

Таким образом, если учесть, что с повышением температуры отпуска твердость и прочность стали снижаются, к установленным "аномальным" эффектам следует отнести:

- проявление минимальной фреттингостойкости структуры, полученной отпуском при 673 К (см. рис. 3.8);

- пониженную локальную повреждаемость структур высокого отпуска.

На рис. 3.14 в качестве примера показана схема совмещения зависимостей  $h = f(T_{отп})$  и  $H_c = f(T_{отп})$ , где  $h$  - средний "равномерный" износ,  $H_c$  - средняя дополнительная глубина локальных вырывов вследствие схватывания.

Как известно [63, 284], в отличие от других видов износа повреждаемость при фреттинге отличается сильной локализованностью вследствие малой амплитуды относительного проскальзывания. Для характеристики степени локального повреждения при фреттинге может быть принята величина

$$\Phi = H/h \quad (\text{см. рис. 3.14}).$$

Параметр  $\Phi$  можно назвать фреттинг-фактором по аналогии с питтинг-фактором, который обычно применяют для оценки глубины питтинговой коррозии [275]. Если износ имеет равномерный характер, фреттинг-фактор стремится к единице, при возникновении лишь локальных повреждений фреттинг-фактор стремится к бесконечности [42, 334].

Анализ показал (рис. 3.15, 3.16), что фреттинг-фактор  $\Phi$  за-

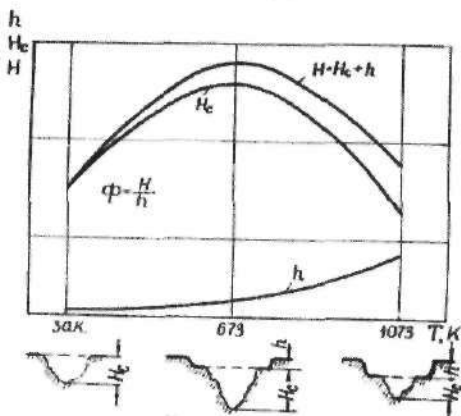


Рис. 3.14. Зависимость среднего линейного износа  $h$ , глубины локальной повреждаемости схватыванием  $H_c$ , суммарного локального износа  $H$  от температуры отпуска стали

висит от режима термообработки, причем характер этой зависимости и общий уровень значений  $\Phi$  определяются амплитудой скольжения. В низкоамплитудной области, вследствие малости перемещений контактирующих поверхностей преобладают реологические процессы диссипации подводимой при трении внешней энергии. Это приводит к исчерпанию их запаса и развитию повреждающих явлений схватывания. В результате значения величины фреттинг-фактора возрастают. В высокоамплитудной области снижается время формирования фрикционного контакта, усложняется реализация адгезионных процессов и фреттинг-фактор стремится к единице.

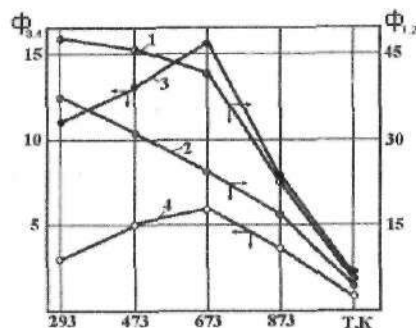


Рис. 3.15. Влияние температуры отпуска на фреттинг-фактор ( $P = 60$  МПа): 1, 2, 3, 4 -  $A = 50, 100, 200, 300$  мкм

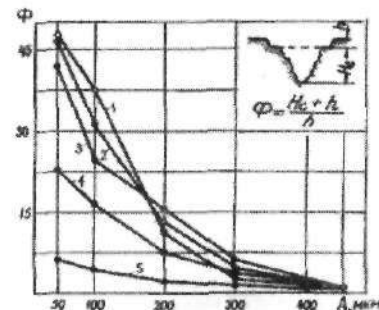


Рис. 3.16. Влияние амплитуды скольжения на фреттинг-фактор (сталь 40X;  $P = 60$  МПа): 1 - закалка; 2, 3, 4, 5 - отпуск при 473, 673, 873, 1073 К соответственно

Известно [233], что предел упругости стали в различных структурных состояниях, приобретенных после термообработки, имеет максимальное значение после отпуска при 350...400 °С. Учитывая, что рост предела упругости характеризует повышение ее релаксационной стойкости (снижение способности к релаксации напряжений), можно констатировать, что при определенных амплитудно-нагрузочных режимах фреттинга адгезионный износ стали пропорционален ее релаксационной способности в исходном состоянии (т.е. пределу упругости при однократном нагружении). Другими словами, в этих условиях структурная наследственность, проявляющаяся по величине (глубине) адгезионного износа, сохраняется. При этом повреждаемость зависит от запаса микропластичности, который сохранился после соответствующего отпуска закаленной стали: чем меньше этот за-

пас (чем больше предел упругости), тем более заторможены процессы релаксации, что и обуславливает развитие схватывания с возникновением более глубоких вырывов на контактирующих поверхностях.

Кроме того, как видно из рис. 3.12, от структурного состояния стали зависит глубина деформированного слоя  $h_g$  при различных амплитудах скольжения. Величина  $h_g$  снижается с увеличением амплитуды скольжения и имеет экстремальный характер от режима термообработки с минимумом при  $t_{отп} = 673$  К. Наиболее интенсивное снижение ( $grad h_g$ ) глубины деформированного слоя наблюдается для низко- и высокоотпущенной стали. С повышением  $grad h_g$  по толщине поверхностного слоя увеличивается несингулярная составляющая напряжений [219], действующая на дислокации в элементарном слое толщиной  $dh_g$  и тормозящая процесс диффузии сопряженного металла. Так же высокий  $grad h_g$  по толщине поверхностного слоя создает условия для снижения поверхностной энергии вследствие уменьшения суммарного количества дислокаций на элементарном участке толщиной  $dh_g$ . В результате повышается прочность материала в тонком приповерхностном слое, снижается его активность к проявлению химического взаимодействия в твердых фазах и в нем формируется микроструктура, препятствующая проникновению металла сопряженной детали и таким образом способствующая снижению адгезии и величины фреттинг-фактора.

Можно предположить, что при указанных режимах фреттинга температурно-скоростные условия деформации поверхностных слоев таковы, что неизбежно возникающие в процессе трения структурные изменения по своему характеру и эффективности остаются тесно связанными с исходной структурой стали и степенью ее стабильности. При отходе от указанных режимов структурные изменения уже будут сопровождаться подключением новых факторов, которые нарушат проявление рассматриваемой формы наследственности.

В зависимости от исходной структуры стали механизм релаксации напряжений и соответствующие субструктурные изменения в процессе фреттинга могут быть различными, о чем свидетельствуют результаты рентгенографического исследования (рис. 3.17).

Послойный рентгеноструктурный анализ и измерение микротвердости на косых шлифах участков, подверженных фреттингу, показали различный характер изменения по глу-

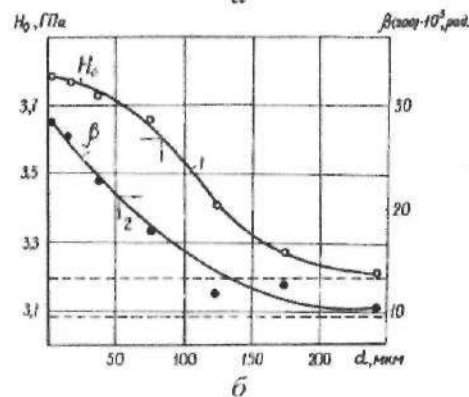
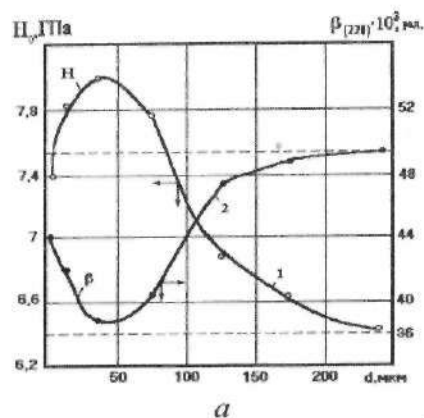


Рис. 3.17. Изменение ширины рентгеновской линии  $\beta$  (220) и микротвердости ( $H_c$ ) по глубине поверхностного слоя в результате фреттинга ( $A = 100$  мкм,  $P = 60$  МПа): а – закалка; б – отпуск 873 К

бине поверхностного слоя ширины рентгеновских интерференционных линий у сталей с мартенситной и сорбитно-перлитной структурой: для сорбитной структуры ширина линий  $\alpha$ -фазы в деформированном состоянии больше, чем в недеформированном, а для мартенситной структуры (закалка без отпуска) ширина линий в деформированном состоянии по всей глубине упрочненного слоя меньше, чем до деформации.

На основании этого можно сделать вывод, что деформация сорбитной структуры (у которой тетрагональность отсутствует и уровень микронапряжений низкий) сопровождается только процессами наклепа (накопление дефектов строения) и дробления блоков когерентного рассеяния. Мартенситной структуре (в связи с особенностями фазового превращения) присуща резко выраженная

концентрационная неоднородность и связанная с этим неоднородность напряженного состояния при весьма высоком общем уровне микронапряжений. Поэтому при вибрационном проскальзывании возникает релаксация локальных напряжений и устраняются очаги с пониженным сопротивлением микропластическим деформациям. Происходит выравнивание исходной микронеоднородности, что сопровождается охрупчиванием и значительным повышением среднестатистической твердости [148]. Следовательно, можно сделать вывод о том, что механизм упрочнения поверхностей трения при фреттин-

те мартенсита и сорбита различный: у мартенсита вклад релаксации напряжений превалирует над наклепом, а у сорбита – наоборот. Описанные результаты рентгенографического анализа и микродюрметрии качественно согласуются с экспериментальными данными, описанными в работе [17].

Из рис. 3.17, а следует, что в отличие от структуры сорбита в тонком поверхностном слое мартенсита обнаруживается участок относительного разупрочнения, что может быть связано с особенностями микротекучести поверхностных слоев вообще и со спецификой работы подповерхностных источников дислокаций в мартенсите.

### 3.4. Коррозионные процессы и продукты фреттинг-износа

Рассмотрим в качестве примера анализ продуктов и коррозионных процессов, протекающих в среде авиационного керосина, что характерно для условий работы прицепионных пар (золотниковых, плунжерных и др.) систем автоматического регулирования подачи топлива авиадвигателей.

В узлах трения топливорегулирующей автоматики авиадвигателей относительное скольжение сопряженных деталей часто осуществляется возвратно-вращательным проскальзыванием, носящим вибрационный характер с малой величиной относительного перемещения, что способствует развитию фреттинг-коррозии, накоплению продуктов изнашивания и проявлению отказов: зависанию, заклиниванию деталей, возникновению тугого хода.

Изучение состава продуктов, образующихся в результате фреттинга, помогает объяснить и дополнить механизмы процессов, сопровождающих вибрационное проскальзывание в среде авиационного топлива (керосина) [188]. Исследовались продукты фреттинг-коррозии стали 40X после испытаний в среде авиационного топлива ТС-1 на установке МФК-1. Продукты фреттинг-коррозии собирались вместе с рабочей средой, после чего тщательно отфильтровывались на фильтре с пропускной способностью 0,5...0,6 мкм. После этого неорганические частицы износа отмывались от органических смолянистых веществ в смеси бензола и изопропиленового спирта и высушивались. Состав порошка определялся электронографически на приборе ПРЭМ. На рис. 3.18 приведены примеры электронограмм. Исходя из межплоскостных расстояний и дифракционных максимумов (табл. 3.1), установлено, что исследованные препараты состоят из окислов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и сульфидов типа  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ . Указанный состав продуктов фреттинг-коррозии стали в среде керосина отражает специфические особенности контактных явлений в этой среде.

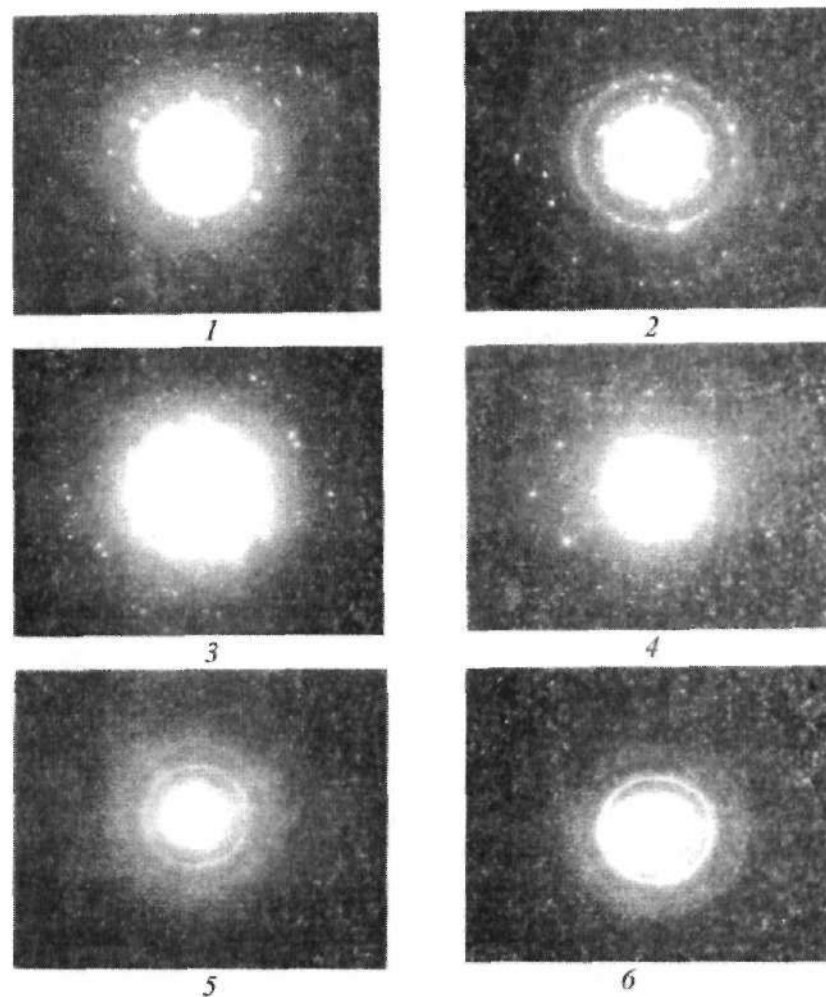


Рис. 3.18. Электронограммы продуктов фреттинг-коррозии стали 40X в среде керосина: 1, 2 –  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ ; 3, 4 –  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; 5, 6 –  $\text{Fe}_3\text{S}_4$



Таблица 3.1

## Межплоскостные расстояния (нм) структурных составляющих продуктов фреттинг-коррозии стали 40X

Номер дифр. максимумов *	Фазовая составляющая и номер электрограммы (рис. 3.18)					
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		Fe(OH) <sub>2</sub>		Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	
	1	2	3	4	5	6
2	4,4361	—	—	—	—	—
3	3,7860	3,6107	—	4,7049	—	—
4	3,3753	—	3,2346	—	3,1686	3,1686
6	—	2,7725	—	—	—	2,9858
7	2,5877	2,4645	2,4645	—	—	—
8	2,3887	2,2833	2,3173	2,3525	2,2502	2,2833
10	2,1868	2,1564	—	—	2,1415	2,1564
11	1,9653	2,0981	2,1715	—	—	2,0841
13	—	1,8266	—	—	1,8487	1,8266
14	1,6173	1,7156	—	—	—	1,7062
16	1,5148	1,4787	1,5763	1,5222	—	—
18	1,4443	1,4511	1,4516	—	1,4376	1,4648
20	1,3186	1,2322	1,2675	—	1,3047	1,3186
21	1,1852	1,1943	1,2421	—	—	1,2036
22	1,0526	1,0017	1,1574	1,1416	—	1,1375
23	0,9644	0,9410	0,9858	0,9133	—	1,0671
24	—	—	0,8674	0,7611	—	—

*Примечание.* \*Дан порядковый номер дифракционных максимумов стандартных таблиц структурного анализа [79, 173].

Сложилось общепринятое мнение [63, 92, 276], что независимо от того, какие процессы развиваются на ранних стадиях фреттинга, продукты длительного фреттинга железа и стали в воздухе состоят в основном из частиц гематита (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Этот окисел является высокотемпературной модификацией конечного окисления железа и, как правило, не образуется при обычном окислении или ржавлении металла в воздухе, а также при однонаправленном скольжении. Кроме окисла α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в продуктах фреттинг-коррозии стали в воздухе обнаруживаются (особенно на ранней стадии) чистое железо, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетит), FeO, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [63]. Много зависит от состава стали, состава окружающей среды и условий опыта.

Окислы, обычно возникающие при окислении железа и стали при комнатной температуре, состоят или из γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или из окисла, состав которого находится между γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и смесью 20 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 80 % γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [191]. Достаточно быстро фаза α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> появляется при температуре около 473 К, когда и окисел γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинает переходить в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При температуре 573...623 К пленка состоит из Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Механическая активация контактирующих поверхностей при фреттинге может снижать температуру указанных превращений, тем не менее остается оправданным предположение о возможности локального повышения температуры в зоне контакта [276]. С другой стороны, высказываются сомнения в том, что возникновение гематита (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) связано только с тепловым активированием, и приводятся соображения в пользу протекания механо-химических процессов [284].

Таким образом, первая особенность фреттинга в среде керосина состоит в отсутствии в продуктах разрушения гематита (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Этот факт может указывать на два обстоятельства. Во-первых, фреттинг стали в среде углеводородов сопряжен с ограниченным подводом в зону контакта кислорода, что замедляет процессы окисления; это и проявляется в образовании модификации окисла железа с меньшим содержанием кислорода (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). На этой фазе, вероятно, происходит завершение процесса окисления частиц металла, отделяющихся в результате адгезионных и усталостных явлений. Во-вторых, следует учитывать, что решетка магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) почти идентична решетке γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вследствие чего электронографически их трудно идентифицировать раздельно. Поэтому, если в нашем случае фиксируется окисел γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, это может указывать на то, что исследованный препарат является металлическими частицами, окислившимися вероятнее всего после выхода из зоны трения или в процессе препарирования. В обоих случаях приходим к выводу о том, что механический фактор при фреттинге в углеводородных средах (адгезионные процессы) является ведущим, а коррозионный — сопутствующим.

На протекание коррозионных процессов при фреттинге в авиационные указывают обнаруживаемые в продуктах фреттинга гидроокислы Fe(OH)<sub>2</sub> и сульфиды Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Это вторая особенность фреттинга в среде керосина.

Авиационные топлива относят к неэлектролитам, т.е. к жидкостям, не проводящим электрический ток. Считают,

что преобладающим механизмом коррозии металлов в неэлектролитах является химический, т.е. окисление металла и восстановление окислительного компонента среды протекают в одном акте. Входящие в состав топлива углеводороды в чистом виде и при отсутствии воды не активны по отношению к металлам. Коррозионно-активным топливом делают сернистые соединения (меркаптаны, сероводород), которые, вступая во взаимодействие с металлом, образуют сульфиды, меркаптиды и др. Более того, в работе [55] была показана возможность функционирования в неэлектролитах (диэлектриках с удельной проводимостью  $10^{-11} \dots 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) коррозионных гальванических элементов, т.е. электрохимической коррозии. Интенсивная работа микрогальванозащитных элементов на поверхности металлов способствует появлению тока, генерируемого этими элементами, и направленному движению ионов не через раствор, а через образующиеся солевые "мостики", способствующие электрохимической коррозии. "Мостики" образуются при химическом превращении составляющих раствора в результате каталитического воздействия материала электрода.

Попадание в неэлектролиты воды значительно активизирует действие примесей и вызывает, особенно в присутствии солей, интенсивное протекание электрохимической коррозии [93]. Вода в авиатопливах содержится в гигроскопичном, эмульсионном и суспензионном состоянии. В зависимости от условий эксплуатации возможны фазовые переходы из одного состояния в другое.

В топливе ТС-1 при температуре 298 К может растворяться до 150 г воды в тонне. С повышением температуры углеводородной смеси растворимость воды резко возрастает. Таким образом, коррозию металлов и сплавов в увлажненных топливах следует рассматривать как особый вид электрохимической коррозии, при которой электролитом, необходимым для протекания процесса, является вода, конденсирующаяся из топлива и воздуха, и содержащая растворенные продукты окисления топлива.

Продукты электрохимических реакций могут явиться дополнительной причиной возникновения заедания прецизионных пар топливорегулирующей аппаратуры, что приводит к "холодному зависанию" оборотов двигателя в работе или вызывает его помпаж. В некоторых случаях засорение зазора прецизионных пар может вызвать кратковременную остановку двигателя.

При трении процессы электрохимической коррозии дополнительно усиливаются [63]. Обнажение ювенильных по-

верхностей в зоне контакта при трении, схватывании, разрыве металлических связей способствует увеличению химической и каталитической активности металла, что дополнительно усиливает процесс электрохимической коррозии.

При трении в зоне контакта возможно протекание электрохимических реакций даже в диэлектриках с константой диссоциации  $10^{-14}$  из-за малого расстояния между электродами на поверхности трения и механо-химического эффекта [98]. В зазоре между поверхностями трения генерируется электрическое поле (двойной электрический слой), обусловленное в основном гальваническими процессами и термоэлектризацией в локальных микропарах. При работе этих гальванопар происходит анодное растворение металла, в тончайшем поверхностном слое образуются активные области, которые вновь входят в контакт с контртелом. Напряженность образующегося при этом двойного электрического слоя в тонких слоях смазки достигает высоких значений ( $10^4 \text{ В/м}$  и выше) при высокой плотности тока через площадь фактического контакта [160]. При относительном перемещении двух тел, находящихся в тесном контакте, возникающая электризация дополнительно увеличивает напряженность поля [259].

Ориентированная адсорбция заряженных органических молекул на поверхности также способствует созданию двойного электрического слоя. Наибольшее усиление электризации происходит в топливах, содержащих мелкодисперсные примеси (например, продукты фреттинг-коррозии), мелкие капельки воды, которые становятся заряженными благодаря адсорбции продуктов разрушения [1]. Примеси заряженных коллоидных частиц также могут являться причиной электропроводности диэлектрика в зоне трения. Такие частицы могут быть образованы при термо- и механодеструкции топлива [163].

Вариант процесса электрохимической коррозии в авиатопливе можно представить в следующем виде: ионизация металла  $\text{Me} \rightarrow \text{M}^+$ , гидрирование иона при взаимодействии с водой  $\text{Me}^+ + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , взаимодействие иона с гидроксидом воды  $\text{Me}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow n\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH} \downarrow$ . Наличие гидроокислов в продуктах фреттинг-коррозии указывает на возможность действия такого механизма.

Электрохимической коррозии всегда сопутствуют процессы химической коррозии, катализатором которой являются первые продукты окисления топлива при термодеструкции. Прежде всего идет реакция металла с перекисью или с молекулярным кислородом, затем образовавшийся оксид раст-

воряется в органических кислотах с образованием солей [98]. Эти процессы механически активируются и наиболее интенсивно протекают на тех участках, которые подвергаются деформации. Электропроводный органический раствор соли в смеси с продуктами трения дополнительно создают в зоне контакта условие для протекания электрохимических реакций.

Значительная коррозия металлов в нейтральных средах происходит только при наличии растворенного кислорода. Кислород, растворенный в водяной пленке, имеет двойственное влияние на процессы коррозии: с одной стороны, кислород как деполяризатор увеличивает скорость катодного процесса, а с другой – увеличивает стабильность защитных пленок, чем тормозит коррозионный процесс.

Таким образом, установлено, что продукты фреттинга в среде авиационного топлива состоят из низших окислов, гидроокислов и сульфидов. Фреттинг в указанной среде сопряжен с ограниченным подводом в зону контакта кислорода, что существенно замедляет процессы коррозии. Вследствие этого механический фактор (адгезионный) в этих условиях является ведущим, а коррозионный – сопутствующим.

### 3.5. Электрохимические явления

Применение электрохимических методов исследования фреттинга позволяет получить информацию о природе и скорости процессов контактного взаимодействия, вызывающих повреждение [276]. Учитывая, что между физико-механическими и электрохимическими характеристиками металлов обнаруживается тесная корреляционная связь, по изменению в процессе фреттинга таких электрохимических показателей, как ток коррозии и электродный потенциал, можно судить о структуре зоны контакта и кинетике протекающих процессов [317].

Величиной, наиболее полно характеризующей скорость и механизм электрохимической коррозии металлов в среде электролита, является ток коррозии. Электродный потенциал характеризует степень разблагораживания поверхности металла и процесс образования и разрушения защитных пленок, а также качественные изменения электрохимических процессов. Трение, обычно сопровождающееся образованием и разрушением вторичных структур, значительно интенсифицирует коррозионные процессы [81, 276], т.к. по мере разрушения, например, окисной пленки скорость катодного процесса возрастает вследствие улучшения доступа кислорода к поверхности электрода и ускорения деполяризации [93].

Электрохимические процессы при фреттинге в среде нейтрального электролита нами исследовались на двух видах вибрационного контакта: “шар–плоскость” и торцевой контакт полый втулки и сплошного цилиндра. Для исследования контакта шар–плоскость была изготовлена установка с электрохимической ячейкой (рис. 3.19). Источником реверсивных микроперемещений служил генератор 5 электромеханического пульсатора УРМ-2000, возбуждающий резонансные колебания. Частота и амплитуда микроперемещений варьировались. Количество циклов нагружения фиксировалось счетчиком 6. На стержне крепилась текстолитовая обойма 1, в которой закреплялся дюймовый шар 2 из стали ШХ15 (подвижный образец, создающий фреттинг-износ). Неподвижные образцы 8 в виде пластин изготавливались из различных исследуемых материалов. На дне ювелира 4, изготовленной из плексиглаза, неподвижный образец фиксировался винтами. Ювелира 4 располагалась на подшипниках качения, закрепленных в станине, и соединялась с датчиком трения. Сила трения регистрировалась упругой тензобалкой 9, воспринимающей момент трения. Сигнал с тензодатчиков поступал на усилитель 11, а затем на шлейфовый осциллограф 12 и самописец 10. Нагружение осуществлялось плоскими разновесами, крепившимися на обойме 1.

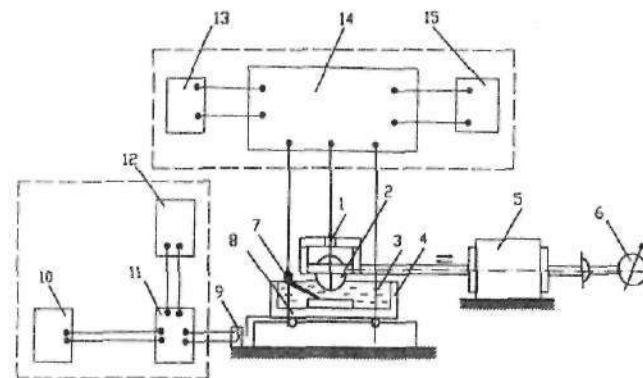


Рис. 3.19. Схема установки для электрохимического исследования фреттинг-коррозии в контакте “шар–плоскость”

Неподвижные образцы шлифовались, затем обезжиривались органическим растворителем. Непосредственно контактирующая с раствором часть поверхности шара и неподвиж-



ного образца дополнительно соединялись электрически для случая нарушения проводимости в зоне пятна контакта. Кончик капилляра электрода сравнения 7, находящегося в электролитическом ключе, заполненном рабочим раствором, и вспомогательный электрод 3 подводились непосредственно в зону трения. Кювета заполнялась трехпроцентным раствором NaCl.

Потенциостат 14 типа П-5848 работал в гальваностатическом режиме, когда при пропускании через ячейку тока измеряется потенциал рабочего электрода в сравнении с хлор-серебряным электродом. Потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения фиксировался на самопишущем приборе 13 типа КСП-4. Ток поляризации регистрировался выносным миллиамперметром 15.

Ток коррозии определялся методом поляризационного сопротивления [10, 166]. Этот метод позволяет определить ток коррозии в любой момент испытаний, тем самым более точно (по сравнению с измерением электродного потенциала металла) проследить кинетику электрохимических процессов при фреттинге. После того, как с помощью самопишущего потенциометра определена установившаяся величина электродного контактного потенциала пары материалов и по показаниям миллиамперметра зафиксирован ток, протекающий в цепи, включалась машина трения и в динамике регистрировалось изменение потенциала в результате действия фреттинга. С помощью набора сопротивлений потенциостата задавалось изменение потенциала рабочего электрода не более 10 мВ и по выносному миллиамперметру определялся ток поляризации. По величине тока поляризации  $I$  и изменению потенциала  $\Delta E$  пары определялось поляризационное сопротивление:

$$R_n = \Delta ES / I, \quad (3.2)$$

где  $S$  – площадь электрода.

Ток коррозии (в момент измерения) рассчитывался по формуле:

$$I_k = K / R_n, \quad (3.3)$$

где  $K = b_a b_k / [2.3(b_a + b_k)]$ ;  $b_a$ ,  $b_k$  – коэффициенты уравнения Тафеля. Для железа и стали (в растворе NaCl)  $K = 3,2 \cdot 10^{-2}$  [166].

Торцевое трение по схеме “цилиндр-втулка” (рис. 3.20) осуществлялось на установке МФК-1 [63]. Подвижный обра-

зец 7 и неподвижный 10 изолировались от токопроводящих частей машины специальными цапгами 8. Неподвижный образец имел выточку для размещения электрода сравнения 5 и вспомогательного электрода 6. Рабочий электрод 4 припаивался к образующей неподвижного образца. Образцы изолировались водостойким лаком, исключая дорожку трения площадью 0,5 см<sup>2</sup> и часть подвижного образца, выходящего в область выточки. Как и в первой методике, использовались потенциостат 2, самописец 1 и миллиамперметр 3.

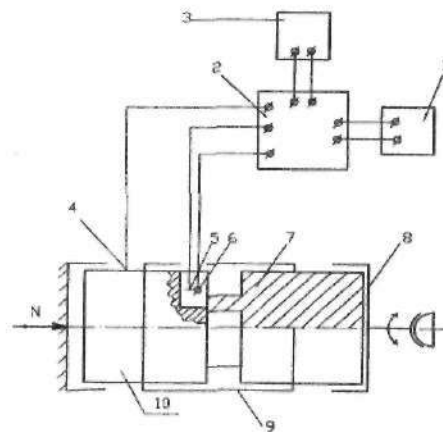


Рис. 3.20. Электрохимическая ячейка для исследования фреттинга в торцевом контакте втулки с цилиндром

При выборе электролита (3 % раствор NaCl) учитывалось следующее [76]:

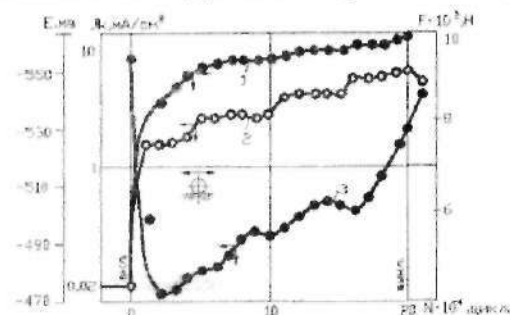
- эффекты, связанные с влиянием технологической наследственности после механической обработки (шлифование, притирка) образцов, становятся незначительными, если коррозионное растворение стали происходит с катодным контролем, что свойственно нейтральным средам;

- среда должна быть депассивирующей. Сильными депассиваторами являются галоиды (например, хлор), которые вследствие очень малых размеров иона способны проникать в мельчайшие поры и нарушать окисные пленки, ускоряя процесс их разрушения. Кроме того, хлор обладает способностью к адсорбционному вытеснению кислорода с поверхности металла.

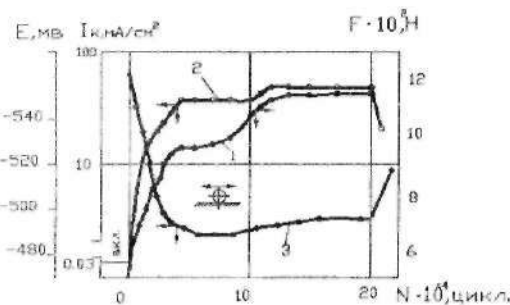
Средой, удовлетворяющей указанным требованиям, является трехпроцентный раствор NaCl (pH = 7), в котором кор-

розия протекает при катодном контроле с кислородной деполаризацией. В этих условиях при перемешивании электролита наиболее затрудненной стадией коррозионного процесса является ионизация кислорода (кинетический контроль) [93].

Ток коррозии и электродный потенциал определялись перед началом опыта после двухчасовой выдержки, а также в динамике вибрационного трения без остановки процесса. По результатам испытаний построены зависимости электродного потенциала, плотности тока коррозии, силы трения от наработки при фреттинге различных сочетаний материалов, что отражает кинетику коррозионных процессов и условий контактного взаимодействия в трибосистеме (рис. 3.21–3.23).



а



б

Рис. 3.21. Изменение силы трения (1), тока коррозии (2), электродного потенциала (3) при фреттинге пары сталь ЭП 766-ШХ15 ( $A = 100 \text{ мкм}$ ): а)  $P = 3 \text{ Н}$ ; б)  $P = 6 \text{ Н}$

точечном контакте (малый коэффициент перекрытия) первый фактор при определенных условиях может играть ведущую

Для опытов по схеме "шар-плоскость" (рис. 3.21–3.22) характерно относительно быстрое (после запуска установки) смещение электродного потенциала трибосистемы в положительную сторону. В дальнейшем наступает частичное разблагораживание потенциала. Степень предварительного облагораживания и последующего разблагораживания электродного потенциала возрастает с уменьшением контактной нагрузки. Этот результат является следствием наложения двух конкурирующих факторов, поразному влияющих на величину потенциала: перемешивание раствора и эффект от трения. При

роль. Коррозия большинства металлов в нейтральных водных растворах протекает с кислородной деполаризацией, и ее скорость сильно зависит от скорости подвода и ионизации кислорода. Поэтому следует учитывать, что на характер протекания электродных процессов будет влиять перемешивание раствора, сопровождающее трение. Увеличение скорости движения электролита приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя на электроде и облегчает диффузию кислорода. Так, в работе [169] также показано, что перемешивание в нейтральных электролитах вследствие трения смещает стационарный потенциал металлов в положительную сторону. С улучшением подвода кислорода при перемешивании облегчается катодный процесс и незначительно изменяется анодный. Поэтому для сохранения равенства скоростей анодной и катодной реакций стационарные потенциалы должны сдвигаться в положительную сторону [93].

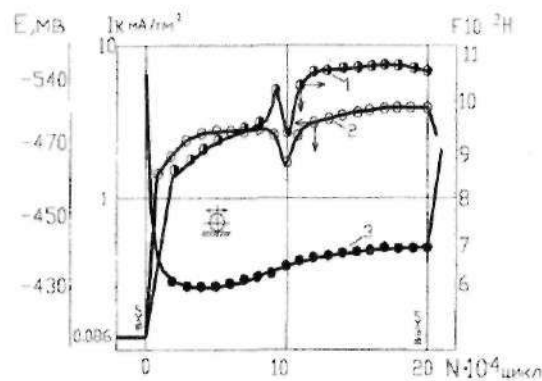


Рис. 3.22. Изменение силы трения (1), тока коррозии (2) и электродного потенциала (3) при фреттинге пары бронза Бр.СУНЦФЗ-3-3-20-0,2 – сталь ШХ15 ( $P = 3 \text{ Н}$ ;  $A = 100 \text{ мкм}$ )

находящиеся в окружении окислов, играющих роль катодов. Вследствие этого на определенном этапе фреттинга действие механического фактора (трения) начинает проявляться в заметном смещении потенциала в катодную область (рис. 3.21, а). При повышении контактной нагрузки действие фактора трения сразу проявляется в уменьшенной степени облагораживания электродного потенциала за счет перемешивания раствора (рис. 3.21, б). Естественно ожидать, что в зависимости

Трение, наоборот, сдвигает стационарные потенциалы в отрицательную область [81], что свидетельствует о нарушении поверхностных пленок и ускорении анодных процессов вследствие уменьшения степени пассивации поверхности трения. Области интенсивных процессов являются участками поверхности, свободные от окисных пленок и

от свойств защитных пленок окислов и подложки фактор трения может стать доминирующим, что, например, наблюдается на определенной стадии фреттинга на рис. 3.21, а.

Значение стационарного потенциала растворения металла определяется скоростями анодных и катодных процессов, протекающих на его поверхности. Пластическая деформация, вызывая изменение скоростей этих процессов, изменяет и величину стационарного потенциала. В работах [77, 93] установлена прямая взаимосвязь некоторых структурных и субструктурных характеристик металла с величиной его электродного потенциала. Повышение реакционной способности металла при деформации, сопровождающееся сдвигом электродного потенциала в отрицательную область, что в большой мере обусловлено ростом плотности активных мест на поверхности в результате увеличения плотности дислокации и дроблении блоков мозаики. Действительно, в [99] также показано, что механические воздействия сдвигают электродный потенциал металла в сторону отрицательных значений и приводят к повышению скорости коррозии. Однако в ряде случаев повышение скорости коррозии металла при деформации не соответствовало смещению его электродного потенциала и, более того, механические воздействия приводили также к сдвигу электродного потенциала металла в положительную сторону [314]. В работах [76, 77] эти противоречивые результаты объясняются зависимостью скорости коррозии как от изменения скорости анодных, так и от характера катодных процессов. Показано, что чем более эффективны катоды на поверхности металла, тем меньше изменится электродный потенциал и тем больше возрастет ток коррозии. В случаях, когда облегчение катодной реакции превышает облегчение анодной реакции, возможен сдвиг электродного потенциала металла в положительную сторону.

При больших деформациях возможно снижение реакционной способности металла вследствие образования защитного поверхностного слоя, который может иметь двойную природу. Во-первых, это может быть твердый раствор газов или окисная пленка. Во-вторых, более высокая коррозионная стойкость может быть связана с образованием мелкоблочной, высокодисперсной структуры [76], имеющей высокую однородность и благоприятную текстуру, препятствующую возникновению активных микрогальванопар.

Во всех случаях с началом фреттинга (см. рис. 3.21, 3.22) плотность тока коррозии (в перерасчете на площадь контакта) возрастает в несколько сотен раз. Хотя имеются указания [93] на то, что возрастание тока коррозии при фреттинге вы-

зывается перемешиванием электролита в процессе вибрации, нельзя оставлять без внимания и такие факторы, как разрушение окисных пленок и пластическая деформация металла в зоне контакта. В нашем случае это отчетливо проявляется в том, что увеличение нормальной нагрузки в два раза приводит к возрастанию плотности тока коррозии на порядок. Ясно, что при неизменных условиях перемешивания этот эффект связан чисто с трибологическими явлениями.

Отметим, что характер изменения тока коррозии в процессе фреттинга соответствует изменению силы трения. Рост силы трения с увеличением контактной нагрузки также сопровождается общим ростом тока коррозии. Этот факт может свидетельствовать, с одной стороны, о том, что механические и коррозионные процессы в контакте взаимосвязаны; и с другой — о том, что физико-механические свойства трибосистемы могут идентифицироваться электрохимическими показателями. В ряде случаев (см. рис. 3.21) наблюдается некоторое запаздывание периодического изменения тока коррозии за изменением силы трения. Это, по-видимому, прежде всего связано с тем, что для возникновения и роста узлов схватывания требуется определенное время, после чего происходит их разрушение, а изменение тока коррозии вероятнее всего должно происходить после разрушения адгезионных узлов.

Сила трения и ток коррозии имеют тенденцию к стабилизации в диапазоне наработки 50...100 тыс. циклов, когда возможны лишь отдельные кратковременные "всплески" силы трения в моменты очагового схватывания. Каждый такой "всплеск" неизбежно вызывает соответствующее увеличение тока коррозии. Однако наблюдения показывают, что последующая стабилизация силы трения, как правило, не приводит к падению величины тока коррозии. Очевидно, для заживления поврежденного при схватывании узла и оседания новой защитной пленки необходимо определенное время и наличие достаточного количества продуктов изнашивания, обладающих стабилизирующим действием и создающих постоянный токообмен в парах трения.

Во второй серии опытов коэффициент перекрытия был близок к единице (см. рис. 3.20). Методически эксперимент был поставлен так, чтобы свести к минимуму эффект перемешивания электролита. В этом случае явление облагораживания потенциала либо проявлялось слабо, либо не проявлялось вообще (рис. 3.23, а) и происходило его смещение в катодную область. В то же время общий уровень и характер изменения тока коррозии в процессе фреттинга остались та-



кими же, как и в предыдущей серии опытов (рис. 3.23, б). Сохранилось и соответствие между изменением силы трения и тока коррозии, что дополнительно подтверждает наличие тесной связи между механическими и электрохимическими процессами при фреттинге.

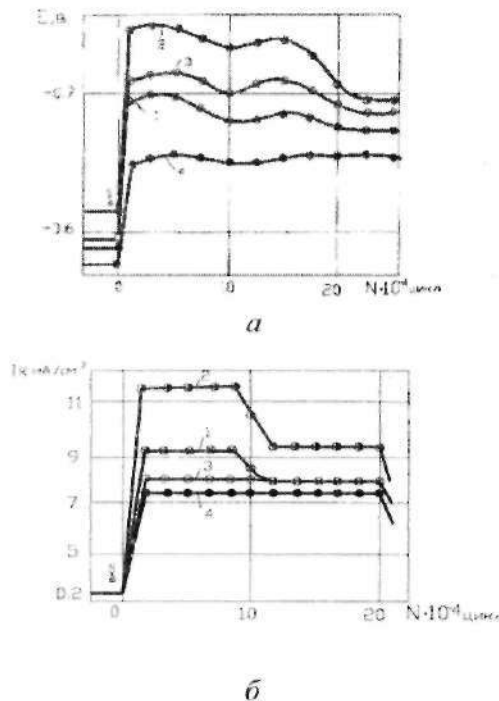


Рис. 3.23. Изменение электродного потенциала (а) и тока коррозии (б) при фреттинге стали У8 ( $A = 100$  мкм,  $P = 30$  МПа): 1 – закалка; 2, 3, 4 – отпуск 400, 600, 800 °С

ностей трения в процессе образования и разрушения пленок вторичных структур [128]. Однако по данным [225] электродный потенциал является интегральной характеристикой, отражающей не только изменение относительной площади этих пленок, но и качественные изменения электрохимических процессов, а также характер контактных явлений при взаимодействии металлов. Наши результаты подтверждают этот вывод. В частности для стали, отпущенной при 400 °С и обладающей наименьшей фреттингостойкостью [298, 299, 309],

Ранее было показано [298, 299, 309], что фреттингостойкость стали зависит от ее структурного состояния, приобретенного в результате термообработки. В связи с этим исследовалось изменение электродного потенциала и тока коррозии при фреттинге стали У8 закаленной, а также отпущенной при различных температурах (см. рис. 3.23). Результаты исследований показывают соответствие между степенью повреждаемости стали и относительными величинами электродного потенциала и тока коррозии, устанавливающимися в процессе фреттинга.

Иногда считают, что величина электродного потенциала в первую очередь характеризует состояние поверх-

характерно не только максимальное разблагораживание электродного потенциала в процессе фреттинга, но и наибольшее увеличение тока коррозии, характеризующего скорость коррозионных процессов. Все это свидетельствует о тесной связи между физико-механическими свойствами стали и электрохимическими характеристиками как в исходном состоянии стали, так и в динамике фреттинга.

В процессе фреттинга электродный потенциал и ток коррозии изменяется немонотонно, причем степень нестабильности указанных параметров зависит от структурного состояния стали. Наименьшая стабильность характерна для троостита (отпуск 400 °С), тем не менее показатели коррозионной активности этой структуры, определенные в исходном состоянии, сохраняют свои максимальные значения и в процессе фреттинга (по отношению к другим структурам).

Факторы, определяющие коррозионную активность стали, зависят от степени ее структурной стабильности. Действительно, в нашем случае (см. рис. 3.23) наибольшую стабильность электрохимических показателей в процессе фреттинга показали структуры высокого отпуска. С увеличением наработки проявляется тенденция к сближению значений электродного потенциала и тока коррозии различных структур стали.

### 3.6. Влияние структуры и коррозионной активности стали на развитие фреттинг-процесса

Создать универсальный материал или подобрать пары трения, которые имели бы хорошую антифрикционную, стойкость к изнашиванию (износу), схватыванию и контактному усталостному разрушению в широком диапазоне внешних эксплуатационных факторов – задача практически неосуществима. Экспериментально показано [3], что стойкость против изнашивания (износостойкость) конструкционных сталей при трении в низкомолекулярных углеводородных жидкостях зависит в значительной степени от вида трения, геометрии контакта и кинетики движения. Поэтому проблема выбора материала трущихся соединений по их физико-химическим и механическим свойствам сохраняет свою актуальность. Определенные достижения в этой области есть для сопряжений, работающих при однонаправленном трении без смазки. Была выявлена связь стойкости против изнашивания с твердостью, работой разрушения, энергией дефектов, с определенными комплексами механических свойств. Но эти результаты не-

возможно распространить на случаи трения с вибрационным проскальзыванием (фреттингом), тем более в низкомолекулярных углеводородных жидкостях.

Известны попытки обнаружить связь между стойкостью против изнашивания и химическим составом сталей в разных средах и при разных видах контакта [276, 291, 326]. Авторы установили [276, 326] связь антифрикционных свойств материалов с их твердостью, влияние же отдельных легирующих элементов выделить сложно.

Авторами [3, 291] установлена взаимосвязь величины горячей твердости и стойкости против изнашивания пар трения торцевого типа в среде углеводородов. При трении различных сталей с разной горячей твердостью наибольшая стойкость против изнашивания наблюдалась в сталях, имеющих пониженную горячую твердость. Исследовалось также воздействие окисления конструкционных сталей на величину изнашивания [291]. Сделано вывод о том, что чем меньше температура начала окисления, тем больше изнашивание пары трения.

В работе [291] процесс заедания хромистых сталей связывается с аустенитными превращениями в тонких поверхностных слоях. В этом случае хром, молибден, вольфрам — элементы, стабилизирующие аустенит, должны улучшать противозадирные свойства стали, а элементы, снижающие точку аустенитного превращения (никель, углерод, марганец), должны ухудшать противозадирную стойкость.

Исследовалось также влияние хрома, содержащегося в сталях, на стойкость против заедания при трении со смазыванием [326]. Для высоколегированных сталей с 13,5% Cr нагрузка заедания была в два раза меньше, чем для стали со сниженным содержанием хрома. На основании этих исследований можно сделать вывод о том, что нержавеющие стали более склонны к заеданию, чем углеродистые или низкохромистые.

На основании данных, имеющихся в литературе о склонности различных материалов и их соединений к фреттингу, невозможно сформулировать общие принципы подбора сопряжений для работы в условиях вибрационного проскальзывания, которые бы удовлетворили требованиям как стойкости против изнашивания, так и антифрикционности.

Фреттингостойкость стали в значительной степени определяется ее релаксационными свойствами, характеризующими как исходное состояние материала, так и состояние, приобретенное в процессе фреттинга [309]. Повышенную чувствительность к виброконтактному взаимодействию проявляют мартенситные структуры (закалка, закалка с низким отпуск-

ком) [48]. Согласно результатам исследований (рис. 3.24) время приработки, которое было принято как показатель антифрикционности, изменяется в низкоамплитудной области (меньше 300 мкм) пропорционально площади повреждения, возрастая с уменьшением температуры отпуска стали и достигая максимальных значений для структуры закалки (мартенсита). Таким образом, несмотря на относительно малую глубину адгезионного изнашивания (рис. 3.24, кривая 3), мартенсит показывает плохую прирабатываемость. Этот факт, на первый взгляд, не согласуется с тем, что мартенсит имеет повышенную микропластичность в исходном (недеформированном) состоянии. На определенном этапе фреттинга значительную роль играет как исходная микропластичность, так и степень ее изменения под влиянием циклических контактных нагрузок.

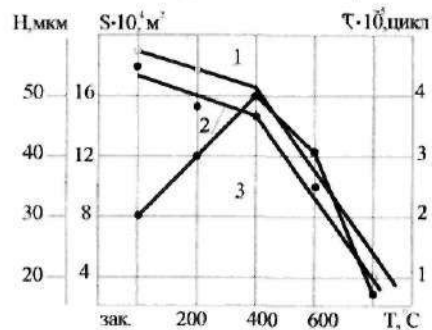


Рис. 3.24. Зависимость времени приработки (1), площади (2) и глубины (3) повреждения схватыванием от температуры отпуска стали 40X ( $P = 60$  МПа;  $A = 10$  мкм; среда — топливо ТС-1)

Известно [233], что свежезакаленная сталь отличается низкой сопротивляемостью малым пластическим деформациям. Основной причиной такой особенности является то, что системы дислокаций, возникающие при мартенситном превращении и создающие сильные поля напряжений, слабо закреплены, а поэтому нестойкие и могут легко перестраиваться под влиянием небольших внешних сил. Кроме того, большой вклад в микропластичность закаленной стали может давать распад под нагрузкой остаточного аустенита. После естественного старения граница упругости мартенсита остается такой же сравнительно низкой. Но при поверхностной пластической деформации мартенситная структура проявляет большее упрочнение по сравнению с трооститной и перлитно-сорбитной структурами, в результате чего значительно повышается граница упругости и граница текучести [17]. Большую охрупчиваемость по сравнению со сталями средней прочности мартенситные стали приобретают и при циклическом нагружении. Характерно, что и глубина наклепа в стали с мартенситной структурой также больше, чем у стали с сор-

битной и трооститной структурами [17]. На явлении интенсивного деформационного упрочнения мартенсита основан процесс марформинга (деформационное старение мартенсита). Единого мнения о природе этого явления нет. На первый взгляд, большее упрочнение мартенсита является неожиданным, если учесть, что ферритно-перлитные структуры (сорбит) проявляют значительно большую способность макропластично деформироваться, чем твердый мартенсит.

Согласно [233], при деформации мартенсита возникающие дислокации связываются в стойкие системы, которые эффективно тормозятся внедренными атомами углерода, сегрегациями и частичками карбидов. Допускается, что в процессе деформации мартенсита устраняются концентраторы напряжений, которые на начальной стадии деформации способствуют появлению новых дислокаций, так что большая скорость деформационного упрочнения мартенсита отображает скорость устранения этих концентраторов.

Рассмотрение процессов микропластичности и релаксации напряжений позволяет дать дополнительное объяснение указанным эффектам [17]. Высокая степень деформационного упрочнения и охрупчивания закаленной стали при действии циклических нагрузок объясняется нестабильностью структуры, которой свойственны неоднородные и высокие локальные микронапряжения. Эти структурные особенности облегчают микротекучесть мартенсита и быстрое протекание релаксационных процессов под действием внешних нагрузок. Релаксация напряжений под нагрузкой, а также повышенная склонность мартенсита к динамическому деформационному старению приводит к быстрому исчерпанию микропластичности. Поэтому в условиях фреттинга резко возрастают напряжения в локальных микрообъемах до критических значений. Потеря поверхностями контакта способности к релаксации напряжений резко повышает вероятность микросхватывания, что и обуславливает низкую антифрикционность мартенсита.

Таким образом, схватывание и хрупкое разрушение адгезионных узлов можно рассматривать как следствие исчерпания в материале микропластичности (способности к релаксации напряжений) и возрастание напряжений в локальных микрообъемах до критических величин. Одна из причин небольшой глубины адгезионного изнашивания мартенсита, по-видимому, связана с тем, что охрупчивание развивается в тонком поверхностном слое преимущественно в пределах контурной плоскости контакта.

В стали со структурой мартенсита отпуска в процессе повышенной деформации может происходить усиление распада пересыщенного твердого раствора. После деформационный отпуск при выделении в контакте тепла может снова вызвать процессы закрепления дислокаций образующимися сегрегациями и выделяющимися карбидами. В результате резко возрастает релаксационная стойкость и сопротивление ползучести мартенсита.

Таким образом, в процессе фреттинга мартенсит в тонком поверхностном слое быстро теряет запас микропластичности вследствие развития явлений типа марформинга (динамического деформационного старения). Поэтому для структур низкого отпуска закаленной стали при фреттинге нет соответствия между сопротивлением адгезионному изнашиванию и антифрикционностью (при относительно высокой стойкости против изнашивания низкая антифрикционность). С повышением температуры отпуска (до 400...800 °C) наблюдается корреляция между стойкостью против изнашивания и антифрикционностью (см. рис. 3.24).

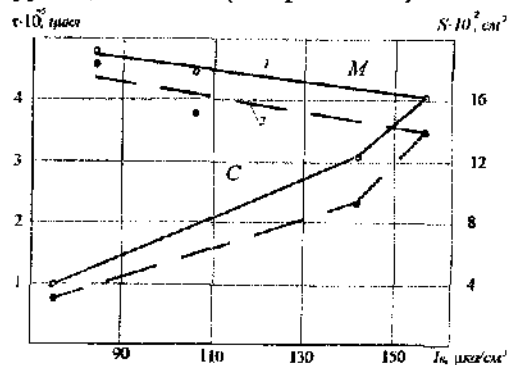


Рис. 3.25. Зависимость времени приработки (1) и площади локального повреждения (2) стали 40 от тока коррозии ( $P = 60$  МПа,  $A = 100$  мкм)

Сравнительную оценку упругих свойств и антифрикционности стали можно проводить по значениям тока коррозии, определяемым с помощью потенциостатического метода в трехпроцентном растворе NaCl (рис. 3.25). Видно, что в зависимости от структуры отпуска стали в одноименных парах трения могут проявляться два закона изменения времени приработки  $t$  и площади повреждения  $S$  со сменой тока коррозии: для мартенситных структур (участок M) с возрастанием тока коррозии наблюдается тенденция к снижению  $t$  и  $S$  (улучшение антифрикционности); для структур высокого отпуска, наоборот, время приработки и площадь локального повреждения увеличиваются (участок C).

Исследовались также стали 14X17H2, 2X12BMBФР, 40XH2MA, 38X2MЮA, которые после закалки поддавались



высокотемпературному отпуску на структуру сорбита (или троостита-сорбита). Индентор (подвижный образец) выполнялся из стали ХВГ и ЭП-766 в состоянии поставки.

Самые лучшие показатели антифрикционности соответствуют парам, в которых одна сталь имеет структуру низкого отпуска (мартенсит отпуска), а другая – структура высокого отпуска (сорбит). Исследованные стали со структурой сорбита по мере того, как увеличивался ток коррозии и, соответственно, ухудшалась антифрикционность, размещались в следующий ряд (рис. 3.26):

14X17H2 → 2X12BMBФP → 38X2MЮA → 40XH2MA.

В указанном ряду сталей увеличивается содержание углерода, что указывает на его определяющее влияние. Дело в том, что с увеличением содержания углерода сильно возрастает предел упругости стали после закалки и отпуска и снижается микропластичность, поскольку возрастает количество и степень дисперсности выделяемых частичек карбидной фазы, роль препятствий для движения дислокаций [233]. К тому же, в высокохромистых сталях наряду с цементитом могут выделяться карбиды хрома, что дополнительно снижает микропластичность стали.

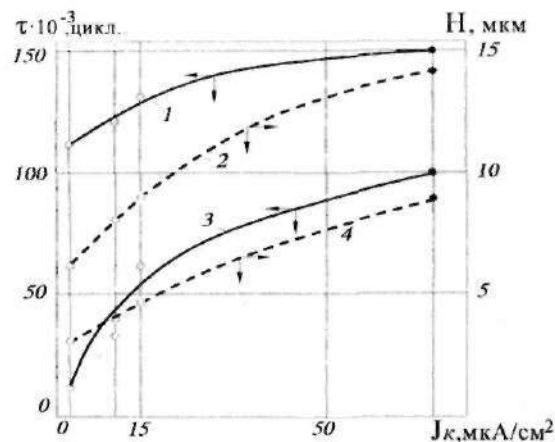


Рис. 3.26. Зависимость времени приработки (1, 3) высокоотпущенных сталей от их тока коррозии в контакте со сталями ХВГ (1, 2) и ЭП766 (3, 4) (○ – 14X17H2; ⊗ – 2X12BMBФP; ⊙ – 38X2MЮA; ● – 40XH2MA)

Очевидно, лучшие показатели по приработке стали 14X12H2 прежде всего связаны с низким содержанием углерода, а минимальный ток коррозии (2 мкА/см<sup>2</sup>) указывает на то, что количество выделенных карбидов и их дисперсность небольшие.

При введении в сталь хром с железом образует твердые растворы замещения на основе феррита и аустенита, а также карбиды (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>). Коррозионная активность высокохромистых сталей зависит от трех факторов: среды, содержания углерода и термической обработки [312]. В неокислительных кислотах (соляной, разведенной серной), а также в нейтральных растворах, то есть во время катодного контроля коррозионного процесса с увеличением содержания хрома скорость коррозии стали может возрастать в то время, как в окислительных кислотах (например, азотной) скорость коррозии снижается.

После закалки хром и углерод находятся в твердом растворе, и сталь имеет высокую коррозионную стойкость (в неокислительных средах). При отпуске выпадают карбиды хрома, причем 1 % С может связать около 10...12 % Cr. В результате содержание хрома в твердом растворе уменьшается, а коррозионная стойкость стали снижается. Чем выше температура отпуска, тем больше выпадает карбидов хрома и тем ниже коррозионная стойкость стали. Итак, чем меньше в стали углерода, тем меньше будет выделяться карбидов хрома в процессе отпуска стали, тем меньшим будет ток коррозии. Учитывая, что сопротивление микропластическим деформациям стали определяется количеством выделяемых карбидов и их площадью (степенью дисперсности), по малой коррозионной активности стали 14X17H2 в нейтральной среде можно опосредованно судить о невысокой сопротивляемости этой стали малым пластическим деформациям и ее высокой релаксационной способности.

В случае стали 14X17H2 возможно и позитивное влияние никеля, который, по данным [250], снижает энергию взаимодействия атомов внедрения с дислокациями, снижает критические напряжения отрыва, то есть легирование никелем ослабляет закрепление дислокаций атомами внедрения и тем самым облегчает протекание микропластической деформации. С другой стороны, никель уменьшает энергию взаимодействия атомов углерода с металлическими атомами, что благоприятно влияет на однородность распределения углерода в твердом растворе, также повышает пластичность стали. Однако видно, что благоприятное влияние никеля (1,5...2 %) проявляется только в стали с низким содержанием углерода (14X17H2), с

увеличением углерода до 0,4...0,45 % (40ХН2МА) легирование никелем в указанных пределах уже неспособно обеспечить достаточной антифрикционности.

Сталь 2Х12ВМБФР является более сложнелегированной. Здесь большего внимания стоит – микролегирование бором, который принадлежит к поверхностно-активным элементам. Его атомы создают более прочные атмосферы на дислокациях, чем углерод или азот [233]. Для блокирования дислокаций достаточно незначительных концентраций бора. Усиление закрепления дислокаций повышает сопротивление развитию микропластической деформации. Появление дополнительных атмосфер на дислокациях и повышение содержания углерода проявляется в возрастании тока коррозии. Стали 38ХМЮА и 40ХН2МА относятся к низколегированным, и здесь определяющая роль в формировании микропластичности принадлежит углероду. Положительное влияние некарбидообразующих элементов (Ni, Mo, Si) связано с уменьшением энергии взаимодействия дислокаций с атомами внедрения (азотом, углеродом).

Карбидообразующие элементы (Cr, W, V, Ti), как известно, значительно замедляют увеличение карбидных частиц в процессе отпуска вследствие снижения скорости диффузии углерода в твердом растворе и повышения прочности межатомных связей в решетке раствора. Высокодисперсионное состояние карбидов, в свою очередь, должно усложнять микропластические деформации. В этом отношении влияние никеля и кобальта обратное – они способствуют коагуляции карбидных частиц.

Несмотря на неблагоприятные эффекты, связанные с влиянием карбидообразующих элементов, стоит учитывать ряд факторов, которые благоприятно сказываются на микропластичности стали при ее комплексном легировании: карбидообразующие элементы, связывающие углерод и азот в карбиды и нитриды, уменьшают концентрацию примесей внедрения на дислокациях, что увеличивает подвижность последних; при повышенном содержании легирующих элементов в структуре стали после закалки сохраняется увеличенное количество остаточного аустенита способствующего релаксации или перераспределению микронапряжений за счет микропластической деформации. По этой причине остаточный аустенит снижает пики напряжений на дефектах структуры и дефектах поверхности. Комплексное легирование стали никелем, хромом, молибденом и ванадием уменьшает склонность стали к динамическому деформационному старению, вследствие че-

го при циклическом нагружении сталь способна проявлять более стабильные релаксационные свойства.

Подчеркнем, что благоприятное влияние легирующих элементов на микропластичность и, соответственно, на антифрикционность стали в условиях фреттинга должно возрастать с уменьшением содержания в стали углерода. При относительно высоком содержании углерода и невысокой степени легирования стали стоит ожидать низких показателей микропластичности и антифрикционности во время фреттинга.

### 3.7. Коррозионная активность и микропластичность как факторы фреттингостойкости

Вопрос о том, какой фактор, механический или коррозионный, является первичным при фреттинг-процессе, остается до конца неизученным. В зависимости от свойств контактирующих материалов, активности внешней среды и значений амплитудо-нагрузочных параметров один из названных факторов может приобретать ведущую роль, а другой – сопутствующую. Очевидно, наиболее неблагоприятная ситуация возникает в случае, когда материал и по своим физико-механическим свойствам, и по стойкости к коррозии неспособен сопротивляться фреттинг-износу. С реологической точки зрения [43], фреттингостойкий материал должен обладать высокой релаксационной способностью, что возможно при достаточном запасе микропластичности. В более общей постановке вопроса представляет интерес оценить влияние и коррозионных процессов [172].

Нами проведено сопоставление показателей сопротивления микродеформации и коррозионной активности (тока коррозии) с повреждаемостью при фреттинге стали У8 после закалки и отпуска при различных температурах. Испытания на фреттинг-износ проводились на установке МФК-1.

Сопротивление микропластическим деформациям исследовалось в соответствии с методикой [321]. Схема установки приведена на рис. 3.27. Для испытаний использовались плоские образцы толщиной 3 мм.

Установка состоит из следующих узлов: статического нагружения образцов, задания общей амплитуды деформации и измерения остаточного прогиба. Узлы монтируются на жестком основании 9, на котором установлен пульт управления. Захваты 11 предназначены для крепления образца 1.

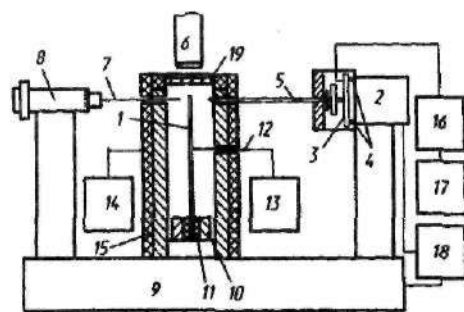


Рис. 3.27. Принципиальная схема установки для испытания металлов на микропластичность

осуществляется от выпрямителя 18. Нагружающий шток поджимается к тензобалке при помощи пружины. Сигнал с тензодатчика поступает на усилитель 16 типа 8АНЧ и затем на самописец 17. Узел задания общей амплитуды деформации состоит из микрометрического винта 8, упругой иглы 7 и шагового механизма с приводом от соленоида. Применение шагового механизма позволяет автоматизировать процесс построения кривой микротекучести, что сокращает длительность испытаний.

Измерение остаточного прогиба производилось с помощью микроскопа 6 с окуляр-микрометром, расположенным над концом плоского образца 1, что позволяет бесконтактно измерять величину остаточной деформации. Автоматизация цикла нагрузки-разгрузки образца осуществлялась с помощью электрической схемы управления. В начальный момент работы установки срабатывает концевой выключатель и происходит нагружение образца. Механизмом задания амплитуды деформации устанавливается требуемая амплитуда. После соприкосновения образца с иглой 7 микрометрического механизма срабатывает реле, после чего происходит разгрузка образца. Возможны высокотемпературные испытания (15 – печь с ЛАТРОм 14, 12 – микротермопара, 13 – потенциометр, 19 – смотровое окно). По показаниям микроскопа фиксировался остаточный прогиб  $y_{ост}$ . Напряжения вычисляли по значению общей амплитуды деформации при изгибе  $y_{общ}$ , которая считывалась с механизма задания общей амплитуды

$$\sigma = E(hy_{общ} / (l^2 + y_{общ}^2)), \quad (3.4)$$

где  $E$  – модуль упругости материала;  $h$  – толщина образца;  $l$  – длина образца. Относительная остаточная деформация равна:

Винт 10 осуществляет фиксацию захватов. Электро-механический привод состоит из электродвигателя типа 2 (типа МП-100 МТ) с механизмом выдвижения, включающего нагружающий шток 5, тензобалку 3 и две опорные призмы 4. Питание электропривода осу-

$$\epsilon_{ост} = hy_{ост} / (l^2 + y_{ост}^2). \quad (3.5)$$

На основании кривых микротекучести (рис. 3.28) определены значения критического напряжения микротекучести  $\sigma_3$  (точки перегиба на кривых), которое можно рассматривать как условный предел упругости, характеризующий релаксационную стойкость стали. Видно, что структура, формирующаяся после отпуска при 400 °С (троостит) имеет максимальную сопротивляемость микродеформации. Высокая микропластичность мартенсита объясняется наличием большого числа слабозакрепленных дислокаций, возникающих при мартенситном превращении, наличием больших микроискажений в решетке мартенсита вследствие внедрения атомов углерода. После отпуска при 400 °С сталь характеризуется

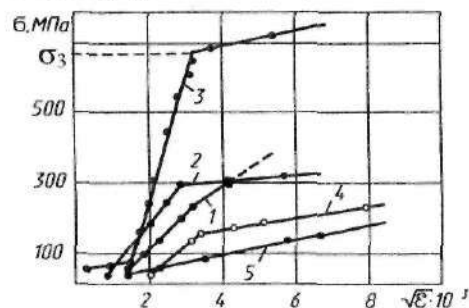


Рис. 3.28. Зависимость между напряжением и остаточной микродеформацией стали У8 (кривые микротекучести): 1 – закалка; 2, 3, 4, 5 – отпуск при 200, 400, 600, 800 °С соответственно

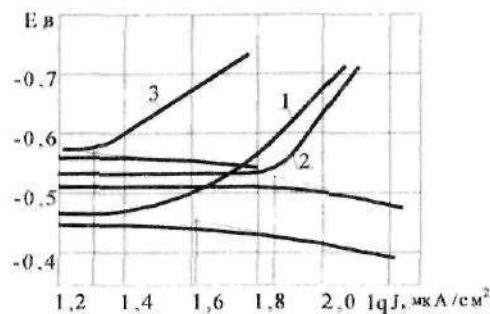


Рис. 3.29. Поляризационные кривые стали У8 (1 – закалка; 2, 3 – отпуск 400, 800 °С)

сильно измельченной субструктурой, значительной плотностью дислокаций, закрепленных мелкодисперсными карбидными выделениями. При более высоких температурах отпуска вследствие коагуляции и сфероидизации карбидов дислокации приобретают более высокую подвижность, что приводит к росту микропластичности (снижение критического напряжения  $\sigma_3$ ) [233, 288].

Ток коррозии определялся с помощью потенциостата П-5848 построением анодных и катодных поляризационных кривых (рис. 3.29) для различных структурных состояний стали У8, сформировавшихся в результате соответствующей термообработки.



Перед снятием поляризационных кривых образцы шлифовались в одинаковых условиях, тщательно обезжиривались органическим растворителем. Рабочая поверхность составляла  $0,1 \text{ см}^2$ , остальная часть образца изолировалась цапонлаком. Для снятия окисных пленок образцы подвергались декопированию. Снятие поляризационных кривых производилось в стандартной электрохимической ячейке в нейтральном растворе NaCl. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М ( $\varepsilon^\circ = 0,201 \pm 3 \text{ мВ}$ ).

Поляризационные кривые снимались при стабилизированном стационарном потенциале. Затем по реперным точкам строились зависимости  $E = f(\lg J_k)$ , где  $J_k$  — плотность тока поляризации,  $E$  — электродный потенциал. Ток коррозии определялся путем экстраполяции прямолинейных участков катодных и анодных кривых, а точка пересечения прямых давала значение тока коррозии (рис. 3.29).

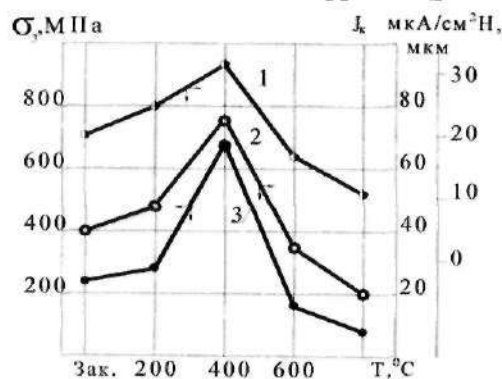


Рис. 3.30. Зависимость адгезионного фреттинг-износа (1), тока коррозии (2) и критического напряжения микропластичности (3) от температуры отпуска закаленной стали У8 ( $P = 30 \text{ МПа}$ ,  $A = 100 \text{ мкм}$ )

ра стали должна иметь повышенную микропластичность, что обеспечивает контактное взаимодействие, сопровождающееся релаксацией возникающих в зоне трения опасных пиковых напряжений.

Микроструктура стали, формирующаяся после отпуска при  $400 \text{ °С}$ , характеризуется минимальными показателями микропластичности, фреттингостойкости и коррозионной стой-

кости. После отпуска при  $400 \text{ °С}$  наблюдается также и минимальная коррозионная трещиностойкость низколегированных сталей [242], что авторами указанной работы связывается с проявлением необратимой отпускной хрупкости. Последняя вызывается сегрегацией примесей на границах аустенитных зерен, карбидными превращениями и неравномерностью распада мартенсита, протекающего более интенсивно у границ зерен. В состоянии отпускной хрупкости, вероятно, активизируется водородное межзеренное охрупчивание стали, что также способствует резкому снижению напряжений, приводящих к росту коррозионных трещин в испытаниях на длительную трещиностойкость. Характерно, что с уменьшением содержания в стали углерода коррозионная трещиностойкость возрастает. Сказанное свидетельствует об актуальности проблемы влияния фреттинг-коррозии на длительную прочность стали в условиях коррозионного растрескивания (коррозии под напряжением).

На рис. 3.30 показаны зависимости усредненного локального фреттинг-износа  $H$ , критического напряжения микропластичности  $\sigma_z$  и тока коррозии  $J_k$  от температуры отпуска закаленной стали У8. Наблюдается плотная корреляция между указанными характеристиками в зависимости от структурного состояния стали. Отсюда следует, что фреттингостойкая структура

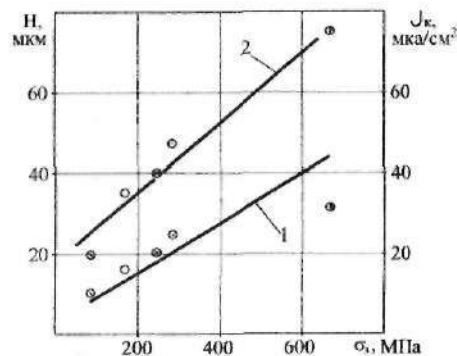


Рис. 3.31. Зависимость адгезионного фреттинг-износа (1) и тока коррозии (2) от критического напряжения микропластичности стали У8 (● — отпуск  $800 \text{ °С}$ ; ○ — отпуск  $600 \text{ °С}$ ; ⊕ — закалка; ⊙ — отпуск  $200 \text{ °С}$ ; ⊚ — отпуск  $400 \text{ °С}$ )

следует учитывать, что факторы, контролирующие сопротивляемость стали малым пластическим деформациям и коррозионную активность, имеют общую природу.

Рассмотрим причины изменения реакционной способности стали в коррозионной среде. Существуют различные мнения о причинах изменения реакционной способности металла в результате определенной технологической операции

Из сопоставления результатов исследования следует, что между показателем микропластичности стали  $\sigma_z$  и током коррозии имеется связь, близкая к линейной (рис. 3.31). Соответственно прослеживается также связь между фреттинг-износом и величиной тока коррозии. Очевидно, более тесную связь со склонностью стали к схватыванию при фреттинге имеет ее способность проявлять микропластичность. Однако,

(термообработка, деформация и т.п.). Считается, что у деформированного металла более низкая работа выхода, т.к. в этом случае ион металла может легче покинуть кристаллическую решетку (может быть легче разорвана металлическая связь). Склонность металла к коррозионному растворению связывают и с остаточными напряжениями [76], роль которых сводится к двум факторам: снижению термодинамической устойчивости металла и нарушению защитных свойств окисных пленок вследствие их растрескивания и изменения условий роста на напряженной решетке металла. Однако термодинамические расчеты [77] показывают, что наблюдаемое экспериментально разблагораживание металла и ускорение коррозионного процесса за счет деформации в малой степени зависит от изменения термодинамической устойчивости металла. Помимо роли окисных пленок следует также учитывать степень структурной и субструктурной неоднородности металла, к которой особую чувствительность имеет электрохимическая коррозия.

Интенсивность электрохимической коррозии в значительной степени обуславливается факторами, вызывающими электрохимическую гетерогенность поверхности и появление коррозионных микрогальванических пар. Поэтому все структурные и субструктурные неоднородности строения поверхностного слоя металла повышают его электрохимическую неоднородность и способствуют возрастанию скорости растворения металла. Одним из важнейших показателей структурной гетерогенности металла и соответствующего коррозионного поведения металла является ток коррозии (саморастворения). Таким образом, влияние структурных и субструктурных характеристик металла на коррозионные процессы заключается, как правило, не в изменении общей коррозии, а в значительном изменении электрохимической неоднородности поверхности металла, приводящей к локальному растворению [77].

Связь процессов коррозионного растворения и окисления металла с его структурой и состоянием поверхности исследовалась в ряде работ [77, 204]. Показано, что растворение металла происходит преимущественно в местах выхода дислокаций на поверхность по границам зерен и блоков мозаики. Однако связь скорости коррозии с изменением плотности дислокаций становится значительно более выраженной с повышением содержания примесей [329]. Поэтому предполагается, что селективное коррозионное растворение деформиро-

ванных металлов связано не непосредственно с дислокациями, а преимущественно с сегрегациями примесных атомов на них.

Различают несколько случаев взаимодействия между примесными атомами и дислокациями: блокировку дислокаций атмосферами Коттрелла [132]; химическое взаимодействие дислокаций с атомами примеси по Сузуки [263]; блокировку дислокаций по Сноеку [358]; блокировку, обусловленную электрическим взаимодействием. Примеси преимущественно выделяются как по дислокациям, так и вдоль субграниц и полос скольжения [329].

Следует особо остановиться на роли среды. Как известно [76, 93], в общем случае коррозионная активность многокомпонентной системы, которой является, например, сталь, зависит как от свойств металла (структура, химический состав, напряженное состояние), так и от свойств среды (электролита). В частности, коррозия закаленной и отпущенной стали определяется термодинамической устойчивостью, гетерогенностью и дисперсностью субструктуры, причем, в зависимости от среды проявление каждого из этих факторов будет различным [76, 93]. Многое зависит от характера контроля коррозионного процесса. Обычно наибольший интерес представляют два случая:

1. Если коррозионный процесс в отсутствие пассивации контролируется преимущественно перенапряжением катодной реакции (неокисляющие кислоты, например, соляная и серная низкой концентрации, перемешиваемые нейтральные растворы), скорость коррозии стали сильно зависит от природы, содержания и занимаемой площади катодных примесей и структурных составляющих (например, карбиды в стали, графит в чугуне); чем выше содержание микрокатодов и больше степень их дисперсности (площадь), тем больше скорость катодной реакции, а, следовательно, и коррозионного процесса (ток коррозии возрастает). Очевидно, что в этом случае скорость коррозии определяется гетерогенностью и дисперсностью структуры.

2. Если коррозионный процесс протекает в окисляющих кислотах (азотной и серной повышенной концентрации), стали корродируют преимущественно при катодном контроле. По этой причине катодные примеси увеличивают анодную поляризацию, облегчают пассивирование анодной фазы и тем самым сильно снижают скорость коррозии стали. Однако, при определенных концентрациях, например, серной кисло-

ты, обеспечивающих чисто водородную деполяризацию, а, следовательно, исключая возможность выраженного пассивирования поверхности стали, фактором, контролирующим коррозионную активность стали, становится термодинамическая устойчивость [101]. В этих условиях даже гомогенные структуры, имеющие термодинамическую неустойчивость, должны проявлять повышенную склонность к коррозии. Так, однофазная структура мартенсита должна обладать наибольшей коррозионной активностью, уровень которой соответственно должен убывать с ростом температуры отпуска по мере развития процессов возврата и рекристаллизации, что и наблюдается экспериментально [101].

Наоборот, в средах первой группы вследствие высокой структурной однородности мартенсит должен иметь низкую коррозионную активность. С ростом температуры отпуска стали факторами, определяющими скорость коррозии, становится степень гетерогенности и дисперсности ее структуры. По мере увеличения количества выделившихся высокодисперсных карбидов, которые являются микрокатадами, а значит облегчают протекание катодных процессов, коррозионные процессы усиливаются. При температурах отпуска, соответствующих началу коагуляции карбидов (более 400 °С), коррозионная активность начинает падать, так как площадь карбидных образований уменьшается, что приводит к снижению их эффективности как микрокатодов гальванопар. Поэтому, в районе температуры отпуска 400 °С формируется максимум коррозионной активности (тока коррозии стали (рис. 3.30).

Сопротивление микропластическим деформациям (подвижность дислокаций) также тесно связано с образованием сегрегаций (или атмосфер атомов внедрения), выделением когерентно связанных с матрицей карбидов и степенью их дисперсности. Все сказанное выше служит объяснением наблюдающейся (см. рис. 3.30) связи между микропластичностью стали и ее электрохимической активностью в нейтральной среде (трехпроцентный раствор NaCl).

Заметим, что на существование корреляционной связи между электрохимическими параметрами металлов и их физико-механическими свойствами, контролирующими, в частности, износостойкость, указывалось и в ряде других работ [164, 224].

Рассмотренные причины и факторы, обуславливающие корреляционную связь между микропластичностью, фреттин-

гостойкостью и током коррозии стали обобщены на схеме (рис. 3.32), из которой следует, что неблагоприятная структур-



Рис. 3.32. Схема влияния структурной гетерогенности стали на показатели электрохимической активности, микропластичность и фреттинг-процесс

ная гетерогенность стали (например, мелкодисперсные выделения карбидов), повышая, с одной стороны, ее релаксационную стойкость, а с другой – коррозионную активность, резко снижает контактную прочность и в тем большей степени, чем более коррозионноактивна внешняя среда.



## ГЛАВА 4 РЕОЛОГИЯ ТРЕНИЯ И ИЗНАШИВАНИЯ

### 4.1. Неупругие явления при трении твердых тел

Диссипация механической энергии при трении твердых тел в значительной степени определяется реологией фрикционного контакта, который можно моделировать как "третье тело" с определенными упруго-вязкими свойствами [137]. С реологией связаны, например, скачкообразный характер перемещений при малых скоростях трения, прохождение через максимум силы трения при увеличении скорости скольжения и др. Следует учитывать, что влияние скорости на трение и износ в значительной мере осуществляется через развиваемую при трении температуру.

В соответствии с молекулярно-механической теорией [137, 174], с ростом контактной температуры уменьшается молекулярная (адгезионная) составляющая силы трения и преимущественно начинает проявляться температурная зависимость механических (гистерезисных) потерь. При упругом контакте и невысоких температурах молекулярная составляющая силы трения значительно превосходит деформационную составляющую. Принято считать [174], что вследствие изменения соотношения между молекулярной и деформационной составляющими наиболее общая зависимость коэффициента внешнего трения от температуры описывается функцией, проходящей через минимум. В то же время известно [137], что при упруго-пластическом контакте с ростом скорости скольжения и соответствующем повышении контактной температуры коэффициент трения переходит через максимум в диапазоне скоростей, обеспечивающих наибольшие гистерезисные потери.

Под гистерезисными следует понимать потери, обусловленные различными механизмами внутреннего трения (амплитудонезависимого и амплитудозависимого). В зависимости от уровня действующих динамических нагрузок, свойств материала и температуры различают релаксационное, гистерезисное (дислокационный гистерезис) и микропластическое внутреннее трение, которые при определенных температурно-скоростных режимах деформирования твердых тел могут формировать максимумы потерь, отвечающие определенным реологическим механизмам [226]. Изучение связи трибологических показателей с указанными проявлениями внутреннего трения является актуальной задачей [303].

*4.1.1. Влияние внутреннего трения на характеристики внешнего трения и износостойкость твердых тел.* Теория внешнего трения для упруго-пластического контакта в настоящее время еще не имеет окончательного завершения вследствие недостаточного учета физики несовершенной упругости, определяющей реологию поведения материалов в зависимости от нагрузочных и температурно-скоростных условий трения [151, 307, 309]. Связь между силой трения и потерями, обусловленными неупругими явлениями, более изучена на полимерных материалах [19, 21] и менее – на материалах металлических.

Триботехнические испытания металлополимерных пар трения проводили на установке, выполненной на базе машины трения модели 2101ТП. Для определения триботехнических показателей полимеров и проведения температурных испытаний проведена модернизация узла трения и введена система нагрева. Трение стержневых образцов из исследуемого полимерного материала осуществлялось по торцевой поверхности неподвижного металлического диска.

Испытания на фреттинг-коррозию проводились в соответствии с ГОСТ 23.211-80 на установке МФК-1 при крутильных колебаниях торца полой втулки (подвижный образец) относительно торца неподвижного массивного цилиндра [63]. Подогрев пары трения осуществляется с помощью трубчатой электропечи.

Температурные зависимости диссипативных (демпфирующих) свойств поверхностного слоя образцов из полимерных материалов изучались на маятниковом триборелаксаторе с помощью метода динамического механотермического анализа, описанного в разделе 2.1 (см. рис. 2.1). Рабочая часть релаксатора представляет собой колебательную систему с крутильным маятником, на котором закрепляется подвижный образец в форме плоской шайбы. Поверхность подвижного образца контактирует с торцом пологого металлического индентора при возбуждении колебаний с амплитудой, не превышающей величины предварительного смещения. Материалом индентора служил твердый сплав на основе карбида вольфрама, имеющего в диапазоне исследованных температур постоянный и низкий уровень внутреннего трения ( $\delta \approx 10^{-5}$ ). Это обеспечивало необходимую жесткость индентора. Диссипативная способность контакта оценивалась величиной логарифмического декремента затухания колебаний маятника.

Для установления температурных зависимостей объемных диссипативных свойств внутреннего трения металлических материалов применяется метод "резонансного стерж-

ня" [91], описанный в разделе 2.1, при изгибных колебаниях цилиндрических образцов на частоте около 2 кГц (рис. 2.2).

Рассмотрим экспериментальные данные, характеризующие взаимосвязь триботехнических характеристик и упруговязких динамических свойств металлополимерных пар трения с учетом температуры. Исследовалась полимерная композиция на основе полиамида ПА6 с наполнителем из оксида алюминия при массовой концентрации 30%. Трение трех штыревых образцов из полимерного материала осуществлялось по торцевой поверхности диска (сталь 40X) при скорости скольжения 0,03 и 0,006 м/с, удельной нагрузке 7,2 МПа и температуре 20...140 °С. Упруго-вязкие (диссипативные) свойства полимерного материала определяли с помощью триборелаксатора при давлении на индентор 1,4 МПа и амплитуде возбуждения  $A = 0,015$  мкм, соответствующей амплитудно-независимой области внутреннего трения.

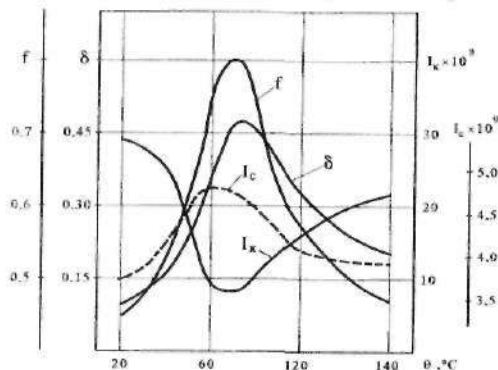


Рис. 4.1. Температурные зависимости триботехнических характеристик и контактного внутреннего трения композиции ПА6 + 30%  $Al_2O_3$  в сопряжении со сталью 40X ( $V = 30 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $P = 7,2$  МПа):  $f$  – коэффициент трения;  $I_c$  – приведенный износ композиции;  $I_k$  – износ стали;  $\delta$  – декремент колебаний

Главной особенностью полученных экспериментальных зависимостей (рис. 4.1) является их экстремальный характер, причем экстремумы исследованных параметров находятся в относительно узком диапазоне температур, что свидетельствует о едином механизме их формирования. Максимум внутреннего трения ( $\delta$ ) имеет релаксационную природу и связан с переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое ( $\alpha$ -релаксация) и наоборот, что сопровождается изменением молекулярной подвижности [19, 236]. Видно, что максимуму внутреннего трения полимера соответствуют максимум коэффициента трения  $f$  и минимум износа композиции  $I_c$ . В то же время в температурном диапазоне указанных экстремумов наблюдается повышенный износ металлического контртела  $I_k$ , т.е. с ростом демпфи-

рующей способности полимерной матрицы композит приобретает повышенную изнашивающую способность.

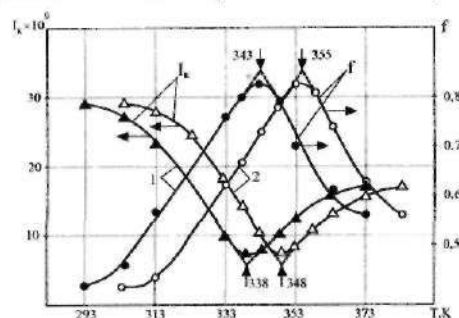


Рис. 4.2. Температурные зависимости приведенного износа композиции ПА6 + 30%  $Al_2O_3$  и коэффициента трения при скоростях скольжения: 1 –  $V = 6 \cdot 10^{-3}$  м/с; 2 –  $V = 30 \cdot 10^{-3}$  м/с

носа и коэффициентов трения смещаются в область повышенных температур (от  $T_1$  до  $T_2$ ), что указывает на релаксационную природу наблюдаемых максимумов внутреннего и внешнего трения. Энергия активации процессов, сопутствующих трению, была рассчитана по уравнению Больцмана-Аррениуса:

$$U = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (4.1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/моль·град.

Расчет дал значение  $U = 152$  кДж/моль, которое близко к энергии активации  $\alpha$ -процесса механического стеклования [214].

Результаты, аналогичные вышеописанным, вытекают из сопоставления экспериментальных данных работ [171] и [161], касающихся свойств чугунов. В работе [171] исследовались температурные зависимости износостойкости и коэффициента трения в сопряжении “ролик-колодка” в условиях граничного трения (масло M12B2). Материалом ролика служил серый чугун (СЧ 24-44), а колодка изготавливалась из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом (ВЧ 50-2). На температурных зависимостях (рис. 4.3, а) вблизи 200 °С

О релаксационном механизме диссипативных процессов, протекающих в металлополимерном сопряжении, свидетельствуют результаты исследования влияния скорости скольжения на температурные зависимости триботехнических показателей (рис. 4.2). С увеличением скорости скольжения (от  $V_1$  до  $V_2$ ) максимумы величин износа и коэффициентов трения смещаются в область повышенных температур (от  $T_1$  до  $T_2$ ), что указывает на релаксационную природу наблюдаемых максимумов внутреннего и внешнего трения. Энергия активации процессов, сопутствующих трению, была рассчитана по уравнению Больцмана-Аррениуса:

формируется максимум стабилизированного коэффициента трения  $f_c$ , которому отвечает минимум износа образцов  $I$ . Коэффициент трения, отвечающий стадии приработки  $f_n$  проявляет лишь тенденцию к росту с повышением среднеобъемной температуры образцов.

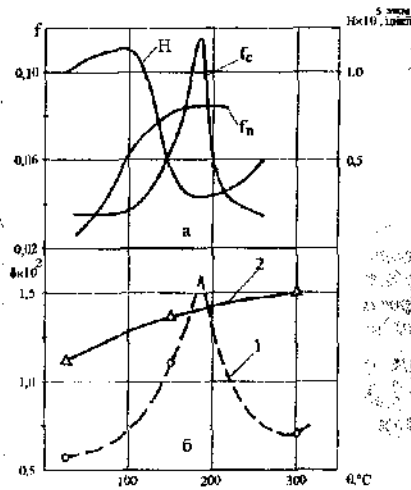


Рис. 4.3. Сравнение температурных зависимостей триботехнических характеристик (а) и внутреннего трения (б) высокопрочного чугуна; а:  $H$  – износ колодки;  $f_c$  и  $f_n$  – стабилизированный и приработочный коэффициенты трения ( $V = 3$  м/с;  $P = 2,1$  МПа;  $N = 6 \cdot 10^5$  циклов); б: 1 –  $\sigma_a = 17$  МПа; 2 –  $\sigma_a = 70$  МПа

накладываются релаксационные максимумы Сноэка и Кестера. Пик Сноэка связан с диффузией атомов внедрения (С, N) в поле действующих циклических или импульсных напряжений. Релаксация Кестера обуславливается переориентацией атомов внедрения в упругом поле дислокаций под действием внешней периодической силы, а также движением дислокаций, увлекающих за собой примесные атмосферы [68]. Высота и площадь указанных пиков внутреннего трения коррелирует с релаксационной способностью материалов. Повышение частоты колебаний (скорости скольжения) и введение легирующих элементов смещают пик Сноэка в высокотемператур-

Согласно данным [161], характер влияния температуры на диссипативные свойства высокопрочного чугуна зависит от уровня динамических напряжений (рис. 4.3, б): при невысокой амплитуде напряжений ( $\sigma_a = 17$  МПа) вблизи 200 °С формируется максимум логарифмического декремента колебаний  $\delta$  (рис. 4.3, б; кривая 1), в то же время при повышенных ( $\sigma_a = 70$  МПа) какой-либо экстремум отсутствует. Наличие температурного пика демпфирования обычно является характерным признаком амплитудонезависимого внутреннего трения, а его отсутствие – амплитудозависимого [68, 226].

В амплитудонезависимой области на температурный фон внутреннего трения ОЦК-металлов на-

ную область (120...200 °С) до частичного или полного наложения на пик Кестера [68].

Таким образом, наблюдается соответствие между характером температурных зависимостей, с одной стороны, приработочного коэффициента внешнего трения и амплитудозависимого (микропластического) внутреннего трения и, с другой, стабилизированного коэффициента трения и амплитудонезависимого (релаксационного) внутреннего трения.

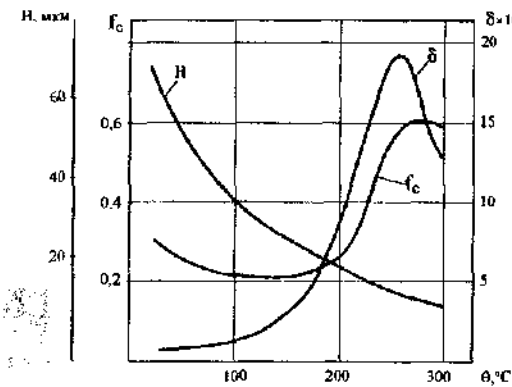


Рис. 4.4. Температурные зависимости внутреннего трения  $\delta$ , линейного износа  $H$  и стабилизированного коэффициента трения  $f_c$  при фреттинг-коррозии стали 20X13 ( $A = 50$  мкм;  $v = 30$  Гц;  $N_p = 5 \cdot 10^5$  циклов)

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 4.4 также свидетельствуют, что и в случае высокотемпературного фреттинга имеется соответствие между изменениями стабилизированного коэффициента внешнего трения и релаксационного внутреннего трения.

Уровень релаксационного внутреннего трения зависит от частоты деформации  $\omega$  и времени релаксации  $\tau$  [226]:

$$\delta = 2\delta_{\max} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.2)$$

Известно, что  $\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{W_{\text{оис}}^*}{RT}\right)$ , т.е. время релаксации

является функцией температуры  $T$  и энергии активации  $W_{\text{оис}}^*$  данного релаксационного процесса. Если принять, что при трении параметр  $\omega$  является частотой генерируемых в контакте колебаний, зависящей от скорости скольжения и микротопографии поверхностей, максимумы внутреннего и внешнего трения формируются при таком сочетании скорости и температуры, когда  $\omega\tau = 1$ .



**4.1.2. Реологическая модель трибосистемы.** Применительно к фреттингу рассмотрим вынужденные линейные колебания в трибосистеме под действием на индентор внешней периодически изменяющейся силы  $P(t) = P_0 \cdot \cos \omega t$  [226]. Дифференциальное уравнение колебаний имеет вид:

$$m\ddot{x} + r\dot{x} + kx = P_0 \cos \omega t, \quad (4.3)$$

где  $\omega$  – частота вынуждающей силы;  $m$  – приведенная масса “третьего тела”;  $r$  – коэффициент вязкого сопротивления трению;  $k$  – коэффициент упругости (тангенциальная жесткость контакта);  $x$  – деформация (смещение).

При действии вынуждающей силы в трибосистеме кроме вынужденных колебаний одновременно возникают свободные затухающие колебания, распространяющиеся в поверхностных слоях пары трения.

Решение уравнения (4.3) для установившихся вынужденных колебаний описывается выражением:

$$x = A_0 \cdot \cos(\omega t - \varphi), \quad (4.4)$$

где  $\varphi$  – сдвиг фазы деформаций относительно внешней силы. Амплитуда вынужденных колебаний:

$$A_0 = \frac{P_0}{m\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta^2\omega^2}}, \quad (4.5)$$

где  $\omega_0$  – собственная частота колебаний системы;  $\beta = r/2m$  – коэффициент затухания.

Сумма сил упругого  $kx$  и вязкого (диссипативного)  $r\dot{x}$  сопротивлений, формирующих силу трения  $F$ , определяется выражением:

$$F = F_{упр} + F_{дис} = kx + r\dot{x} = kA_0 \cdot \cos(\omega t - \varphi) - r\omega A_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi). \quad (4.6)$$

Исключив время  $t$  из уравнений (4.4) и (4.6), получим зависимость силы трения от смещения  $x$ , или уравнение динамической петли гистерезиса, имеющей форму эллипса:

$$|F| = kx + r\omega A_0 \sqrt{1 - \left(\frac{x}{A_0}\right)^2}. \quad (4.7)$$

Введя в рассмотрение коэффициент затухания  $\beta = r/2m$  и учитывая, что  $\beta$  связан с логарифмическим декрементом колебаний выражением  $\beta = \delta/T = \delta\omega/2\pi$ , для силы трения окончательно получим:

$$|F| = kx + \frac{m\delta\omega^2 A_0}{\pi} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{A_0}\right)^2}. \quad (4.8)$$

Энергия колебаний, рассеянная за цикл  $\Delta W$ , равна площади петли гистерезиса:

$$\Delta W = S = \pi \cdot r \cdot \omega \cdot A_0^2 = m\delta\omega^2 A_0^2, \quad (4.9)$$

т.е. изменяется пропорционально декременту затухания колебаний. В общем случае величина декремента, характеризующего рассеяние энергии, обусловлена работой формирования и разрушения адгезионных связей, а также работой упруго-пластического деформирования приповерхностного слоя.

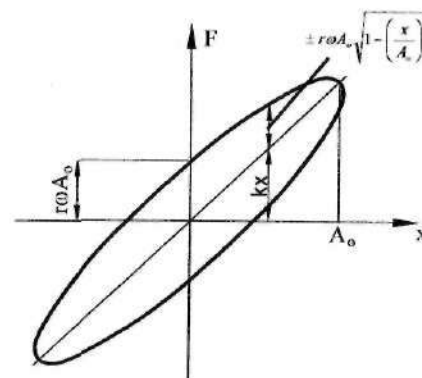


Рис. 4.5. Петля гистерезиса упруговязкой системы

Из формулы (4.8) следует, что относительный вклад в силу трения упругой и диссипативной составляющих сопротивления зависит от величины смещения (деформации) индентора от среднего положения (рис. 4.5): при максимальном смещении ( $x = A_0$ ) сила трения определяется преимущественно упругой составляющей  $F_{упр}$ , а при прохождении среднего положения ( $x = 0$ ) – диссипативной  $F_{дис}$ . Динамическую напряженность контакта за цикл нагружения можно характеризовать средними значениями указанных величин  $\bar{F}_{упр}, \bar{F}_{дис}$ . Тогда средняя сила трения равна:

$$\bar{F} = \frac{F_y^{\max} + F_{\text{диск}}^{\max}}{2} = \frac{A_0}{2} \left( k + \frac{m\delta\omega^2}{\pi} \right) \quad (4.10)$$

При прочих равных условиях (например, одинаковые модули упругости, микротопография) повышение внутреннего трения  $\delta$ , в соответствии с (4.8) и (4.10), должно приводить к росту силы внешнего трения. Следовательно в температурно-скоростном диапазоне трения, когда формируется релаксационный пик внутреннего трения, должен наблюдаться максимум силы трения. Причем в этих условиях материал способен проявлять повышенную износостойкость вследствие интенсификации процессов релаксации локальных напряжений по механизмам внутреннего трения [307].

В первом приближении можно считать, что упругая составляющая работы трения  $W_{\text{упр}}$ , ответственная за накопление потенциальной энергии деформации, определяет масштаб разрушения и износа в зоне контакта. А диссипативная составляющая  $W_{\text{диск}}$  определяет ту долю подводимой механической энергии, которая рассеивается по механизмам релаксационного внутреннего трения, преобразуясь в теплоту. Следовательно, полная работа трения:

$$W = W_{\text{упр}} + W_{\text{диск}} \quad (4.11)$$

Для принятых условий работа трения, связанная с разрушением поверхности на пути  $L$ , определяется равенством:

$$W_{\text{раз}} = W_{\text{упр}} = W - W_{\text{диск}} = (\bar{F} - \bar{F}_{\text{диск}})L \quad (4.12)$$

Таким образом, с увеличением диссипативной составляющей силы трения, зависящей от уровня внутреннего трения, износ должен снижаться.

Характеристика жесткости (упругости) контакта  $k$  в формуле (4.8), определяющая упругую составляющую силы трения, непосредственно связана с вероятностью развития адгезионных процессов: чем более упругий контакт, тем интенсивнее развивается адгезия вплоть до возникновения схватывания участников фактического контакта. С учетом указанной взаимосвязи упругую часть сопротивления трению точнее можно назвать упруго-адгезионной составляющей силы трения. При этом адгезию и схватывание следует рассматривать как разновидность процессов релаксации контактных

напряжений, когда поверхности трения имеют высокую релаксационную стойкость и отсутствуют возможности внутренней атомной (диффузионной) и структурной (дислокационной) перестройки. Например, высокую релаксационную стойкость металлические поверхности трения приобретают в результате сильного наклепа при низкоскоростном трении в условиях невысоких температур и малой диффузионной подвижности точечных и линейных дефектов (холодное схватывание). При этом резко ухудшаются условия для релаксации напряжений неповреждающими механизмами вследствие:

- роста плотности дислокаций и снижения их подвижности из-за взаимной блокировки;
- дробления кристаллов и разориентировка блоков, сопровождающихся ростом искаженности решетки.

Вследствие снижения релаксационной способности в микрообъемах поверхностных слоев появляются опасные пиковые напряжения, релаксация которых становится возможной лишь за счет возникновения хрупких (релаксационных) трещин или адгезии вплоть до схватывания.

Схватывание, как физико-химическая реакция, протекающая в твердой фазе на границе раздела, является разновидностью структурной релаксации, возникающей на участках фактического контакта, которые в процессе контактного взаимодействия по тем или иным причинам приобрели упругость с критически высокой релаксационной стойкостью и низкой энергоемкостью.

При исчерпании дислокационно-сдвиговых, диффузионных, магнитных и др. механизмов перестройки локальные напряжения в зоне трения начинают релаксировать за счет образования металлических связей на участках с неравновесными электронными состояниями. В результате между атомами соединяемых поверхностей образуются энергетически более устойчивые электронные конфигурации [249]. Такой процесс, как и любая химическая реакция, сопровождается эффективными релаксационными явлениями [140]. Чем больше объемы обладают повышенной упругостью, тем более развиты адгезионные повреждения. Таким образом, рост упруго-адгезионной составляющей силы трения должен сопровождаться повышением интенсивности износа.

В упруго-пластическом фрикционном контакте при действии относительно невысоких сдвиговых напряжений в определенном температурно-скоростном диапазоне трения реализуются условия для возникновения релаксационных максимумов внутреннего трения, формирующих соответствующую

щие максимумы коэффициента внешнего трения. Релаксационная природа протекающих явлений минимизирует величину износа. Можно предположить, что аналогичная взаимосвязь имеет место и при более жестких режимах упруго-пластического контактного взаимодействия, когда инициируется гистерезисное или микропластическое внутреннее трение. Однако, по-видимому, если в контакте преобладают потери на микропластичность, с ростом диссипативной составляющей коэффициента трения износ может увеличиваться.

#### 4.2. Диссипативные свойства фрикционного контакта

Процесс внешнего трения реализуется в результате динамического контактного взаимодействия твердых тел, находящихся в определенной среде, и обусловлен явлениями диссипации подводимой механической энергии. При этом износостойкость системы определяется совокупностью протекающих физико-химических процессов. Существуют различные модели и теории [130, 139, 275, 276, 324], описывающие процесс трения и изнашивания как для однонаправленного перемещения поверхностей, так и реверсивного (фреттинг-коррозии). В большинстве случаев они основываются на преимущественном учете или механического, или коррозионного факторов. Недостатком коррозионных теорий является то, что они не объясняют механизм изнашивания при отсутствии коррозионных сред, а также износ неокисляющихся материалов. Механические теории изнашивания (адгезионного, усталостного и т.д.) не достаточно учитывают влияния среды и ее химического взаимодействия с материалом пары трения.

В существующих теориях трения и изнашивания не находят достаточного отражения реологические явления, возникающие в твердых телах при динамическом контактировании и определяющие релаксационные свойства трибосистемы. В результате исследования процесса внешнего трения металлов установлена взаимосвязь износостойкости контактирующей пары и внутреннего трения - неупругих явлений, протекающих в поверхностных слоях и способствующих диссипации подводимой механической энергии. Учет процессов внутреннего трения является актуальной задачей при описании внешнего трения и износа сопряженных пар в режиме упругопластического контактного взаимодействия [300].

Вследствие дискретности контакта его контурные зоны при относительном движении поверхностей испытывают импульсные (вибрационные) нагрузки, в результате чего в

поверхностных слоях распространяются затухающие волны деформаций - напряжений. Подводимая при внешнем трении механическая энергия передается в материал трибоэлементов посредством указанных волн, трансформируясь во внутреннее трение, которое обусловлено неупругими явлениями и характеризует способность твердого тела необратимо рассеивать энергию механических колебаний, превращая ее в тепло [68, 226]. Таким образом, износостойкость трибосистемы тесно связана с ее реологическими (релаксационными) свойствами, динамическим показателем которых является уровень внутреннего трения (декремента колебаний).

Из представленных на рис. 2.4-2.6 результатов прослеживается корреляция между износостойкостью и демпфирующими свойствами материала в зависимости от температурно-скоростных условий динамического контактирования.

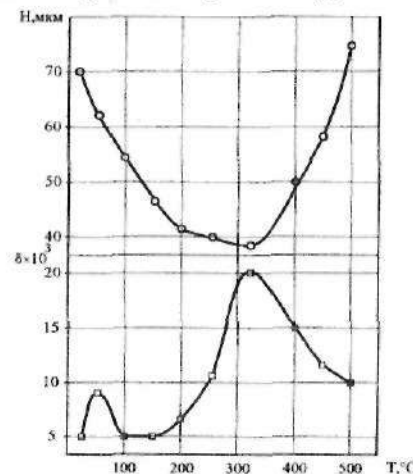


Рис. 4.6. Температурная зависимость адгезионного фреттинг-износа  $H$  и внутреннего трения  $\delta$  стали 1X18H9T ( $P = 22$  МПа,  $A = 0,115$  мм,  $N_p = 5 \cdot 10^5$  циклов)

которых напряжений в ГЦК-металлах (пик Финкельштейна-Розина) [68, 226].

В ходе трения изнашивание поверхностей происходит в результате развития повреждающих механических и трибохимических процессов [8]. Механическое изнашивание основного металла обусловлено адгезией, схватыванием и усталостью контактирующих поверхностей, а трибохимическое -

В аналогичном температурном диапазоне, связанном с изменением амплитуды скольжения, проявляется минимизация износа и при фреттинг-коррозии стали 40X различной термобработки (см. рис. 3.7). Это свидетельствует о единой природе реологических процессов, протекающих в поверхностном слое материала при трении. Из другого примера видно (рис. 4.6), что минимуму на температурной зависимости износа стали 1X18H9T отвечает релаксационный максимум внутреннего трения, обусловленный диффузией атомов внедрения в поле действующих циклических напряжений в ГЦК-металлах (пик Финкельштейна-Розина) [68, 226].



износом вторичных структур, являющихся продуктом трибохимического взаимодействия материала поверхности трения с компонентами окружающей среды и существенно отличающихся по свойствам от основного металла [58, 130, 139, 264, 275, 276, 324]. Суммарный износ  $I^\Sigma$  можно представить как

$$I^\Sigma = I_{\text{мех}} + I_{\text{хим}}. \quad (4.13)$$

Падение величины износа в определенных диапазонах скорости скольжения или контактных температур, как при однонаправленном, так и реверсивном трении, свидетельствует о том, что при определенных температурно-скоростных режимах внешнего трения не вся подводимая механическая энергия идет на разрушение образцов, а часть ее необратимо рассеивается металлом через неповреждающие процессы. К таким процессам относятся механизмы внутреннего трения, обусловленные неупругими реологическими явлениями, проявляющимися в ходе взаимодействия областей фактического контакта.

**4.2.1. Механические потери.** В качестве примера рассмотрим баланс энергии при реверсивном трении (фреттинге). Энергия  $W_{\text{мех}}^0$ , подводимая к системе образец – подвижный индентор, за один цикл перемещения равна работе средней силы трения за этот цикл. Тогда с учетом зависимости коэффициента трения от проявлений неупругости контакта (4.12):

$$W_{\text{мех}}^0 = 2\bar{F} \cdot A = 2f_\delta \cdot P \cdot A, \quad (4.14)$$

где  $\bar{F}$  – средняя сила трения;  $f_\delta$  – установившийся коэффициент трения;  $P$  – сила нормального контактного воздействия;  $A$  – амплитуда смещения индентора.

Подведенная энергия распределяется между образцом и индентором в некотором соотношении, которое в первом приближении будем считать постоянным. Это отношение охарактеризуем коэффициентом  $K$  распределения энергии:

$$K = \frac{W_{\text{мех}}}{W_{\text{мех}}^0}, \quad (4.15)$$

где  $W_{\text{мех}}$  – часть энергии, переданная образцу.

Таким образом, энергия  $W_{\text{мех}}$ , передаваемая образцу за один цикл, равна:

$$W_{\text{мех}} = 2K \cdot f_\delta \cdot P \cdot A. \quad (4.16)$$

Часть энергии  $W_{\text{мех}}$  теряется через механизмы внутреннего трения  $W_{\text{оис}}$ , а другая часть, накапливаясь в виде потенциальной энергии деформаций  $W_{\text{оэф}}$ , идет на разрушение образца. Уравнение баланса энергии можно записать в виде:

$$W_{\text{мех}} = W_{\text{оэф}} + W_{\text{оис}}. \quad (4.17)$$

В свою очередь, учитывая различные реологические механизмы диссипации энергии,

$$W_{\text{оис}} = W_{(T, \omega)} + W_{(\tau)}, \quad (4.18)$$

где  $W_{(T, \omega)}$ ,  $W_{(\tau)}$  – часть энергии, рассеиваемая за счет, соответственно, амплитудонезависимого и амплитудозависимого (гистерезисного и микропластического) внутреннего трения.

Допустив, что скорость изнашивания  $\frac{dl_{\text{мех}}}{dt}$  образца пропорциональна энергии разрушения, можно записать:

$$\frac{dl_{\text{мех}}}{dt} = C \cdot W_{\text{оэф}}, \quad (4.19)$$

где  $C$  – коэффициент пропорциональности, учитывающий механические свойства материала (например, твердость  $H_h$ ). Пусть  $C = C_1 / H_h$ , где  $C_1$  – постоянная. Тогда:

$$I_{\text{мех}} = C \int_0^t W_{\text{оэф}} \cdot dt. \quad (4.20)$$

Диссипация подводимой энергии оценивается коэффициентом рассеивания  $\psi$ , представляющим собой отношение рассеянной  $W_{\text{оис}}$  и подведенной  $W_{\text{мех}}$  энергии за один цикл [226]:

$$\psi = \frac{W_{\text{оис}}}{W_{\text{мех}}} = \frac{W_{(T, \omega)} + W_{(\tau)}}{W_{\text{мех}}}. \quad (4.21)$$

В качестве меры внутреннего трения удобно пользоваться логарифмическим декрементом колебаний  $\delta$ , который связан с величиной  $\psi$  соотношением [226]:

$$\delta = \psi / 2. \quad (4.22)$$

Оно справедливо для любых амплитуд деформации и не зависит от механизма рассеивания энергии.

С учетом выражений (4.21) и (4.22) энергия, рассеиваемая за счет внутреннего трения:

$$W_{\text{дис}} = 2\delta W_{\text{мех}}. \quad (4.23)$$

Подставляя (4.23) в (4.17), имеем

$$W_{\text{деф}} = W_{\text{мех}} - 2\delta W_{\text{мех}} = W_{\text{мех}}(1 - 2\delta). \quad (4.24)$$

Найдем величину износа за  $N$  циклов, интегрируя  $W_{\text{деф}}$  по времени в соответствии с (4.20):

$$I_{\text{мех}} = C \cdot W_{\text{мех}} \cdot (1 - 2\delta) \frac{N}{v} = 2\pi \cdot C \cdot W_{\text{мех}} (1 - 2\delta) \frac{N}{\omega}, \quad (4.25)$$

где  $N$  – количество циклов движения индентора,  $v$  – линейная частота вибрации индентора,  $\omega$  – циклическая частота.

Учитывая выражение (4.16), формулу (4.25) можно записать в виде:

$$I_{\text{мех}} = 2\bar{\kappa} \cdot f_{\delta} \cdot (1 - 2\delta) \cdot P \cdot A \cdot \frac{N}{\omega} \quad (4.26)$$

или с учетом того, что путь трения  $L = 2A \cdot N$  получим:

$$I_{\text{мех}} = \bar{\kappa} \cdot f_{\delta} \cdot (1 - 2\delta) \cdot P \frac{L}{\omega}, \quad (4.27)$$

где  $\bar{\kappa} = \frac{2\pi \cdot C_1 \cdot K}{H_h}$ .

Таким образом, снижение механической составляющей износа поверхностей может определяться ростом внутреннего трения  $\delta$ , инициированного в материалах пары трения в процессе контактного взаимодействия. Полученное выражение в принципе применимо и для однонаправленного трения, учитывая периодический характер динамического взаимодействия зон контурного контакта, формирующего волны упруго-пластических деформаций определенной частоты, определяемой параметрами микрорельефа.

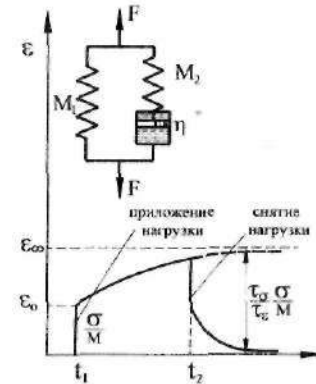


Рис. 4.7. Реологическая модель Зенера

Для описания релаксационного внутреннего трения (ВТ), проявляющегося при внешнем трении, используем стандартное линейное тело Зенера, учитывающее вязкоупругие свойства твердых тел [226]. Модель Зенера состоит из двух параллельно связанных фаз: одной, имеющей чисто упругие свойства (тело Гука), и другой, имеющей вязкоупругую природу (тело Максвелла) (рис. 4.7).

Дифференциальное уравнение, соответствующее реологической модели Зенера,

устанавливает связь между напряжением  $\sigma$ , деформацией  $\varepsilon$  и их первыми производными по времени и имеет вид:

$$\sigma + \left( \frac{\eta}{M_2} \right) \dot{\sigma} = M_1 \varepsilon + \eta \dot{\varepsilon}, \quad (4.28)$$

где  $M_1$  – модуль упругости тела Гука;  $\eta$ ,  $M_2$  – соответственно, вязкость и модуль упругости фазы тела Максвелла.

Пусть действующие напряжения и деформации, изменяются со временем по закону:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t), \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i\omega t). \quad (4.29)$$

В этом случае будет наблюдаться рассеивание телом энергии механических колебаний с превращением ее в теплоту за счет внутреннего трения [226]:

$$\delta = \Delta M \cdot \frac{\pi \cdot \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (4.30)$$

где  $\tau$  – время релаксации напряжений;  $\Delta M$  – дефект модуля.

Внутреннее трение (логарифмический декремент колебаний  $\delta$ ) при  $\omega \tau = 1$  принимает максимальное значение:

$$\delta_{\max} = \frac{\pi \cdot \Delta M}{2}, \quad (4.31)$$

то есть тогда, когда частота колебаний  $\omega$  равна обратной величине времени релаксации  $\tau$ . По обе стороны этого максимума внутреннее трение асимптотически спадает до нуля (формируется релаксационный пик внутреннего трения).

С учетом выражения (4.31), формула (4.30) запишется в виде:

$$\delta = \frac{2\delta_{\max} \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}. \quad (4.32)$$

Для релаксационных явлений, связанных с атомной и молекулярной перестройкой в поле внутренних сил, вызванном внешними периодическими воздействиями, время релаксации обычно зависит от температуры по закону:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W_{\text{акт}}^*}{RT}\right), \quad (4.33)$$

где  $W_{\text{акт}}^*$  — энергия активации релаксационного процесса;  $\tau_0$  — частотный фактор по порядку величины близкий к периоду колебаний атомов в кристаллах ( $\approx 10^{-13}$  с);  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

После подстановки формулы (4.32) в (4.27) получим выражение для механической составляющей износа с учетом релаксационного внутреннего трения:

$$I_{\text{мех}} = \bar{k} \cdot f_{\delta} \left[ \frac{1}{\omega} - \frac{4 \cdot \delta_{\max} \cdot \tau}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \right] \cdot P \cdot L. \quad (4.34)$$

Из формулы (4.34) видно, что механическая составляющая износа снижается с ростом внутреннего трения и с уменьшением времени релаксации напряжений, возникающих в материале при динамическом контактировании сопряженных поверхностей. В отсутствие релаксационного максимума ВТ указанная связь описывается выражением (4.27).

**4.2.2. Трибохимическая диссипация.** Трибохимическая составляющая износа  $I_{\text{хим}}$  связана с образованием и удалением

с поверхности трения пленок химических соединений, возникающих вследствие протекания химических реакций акти-

вированного материала с компонентами окружающей среды и представляющих собой, большей частью, окислы или гидроокислы металлов.

Величина износа  $I_{\text{хим}}$  поверхностей трения будет зависеть от толщины  $h$  образуемого и удаляемого в ходе трения слоя продуктов взаимодействия (рис. 4.8). Предполагая нулевой порядок трибохимических реакций [305]:

$$h = k_w \cdot t, \quad (4.35)$$

где  $k_w$  — константа скорости трибохимической реакции;  $t$  — время протекания реакции.

Если принять, что на единицу поверхности металла приходится  $n$  контактных площадок со средним диаметром  $d$  и средним расстоянием  $S$  друг от друга и учитывая зависимость фактической площади контакта от нормальной нагрузки и твердости материала [275]:

$$I_{\text{хим}} = h \cdot (k_1 \sqrt{P} - k_2 P) = k_w (k_1 \sqrt{P} - k_2 P) \cdot t, \quad (4.36)$$

где  $P$  — нормальная нагрузка;  $k_1, k_2$  — константы, равные  $k_1 = 2 \sqrt{\frac{C}{\pi}}$ ;  $k_2 = \frac{4C}{\pi}$ .

Суммарный износ поверхности с учетом механических и трибохимических процессов можно выразить в виде:

$$I^{\Sigma} = \bar{k} \cdot f_{\delta} \cdot (1 - 2\delta) \cdot \frac{PL}{\omega} + k_w (k_1 \sqrt{P} - k_2 P) \cdot t. \quad (4.37)$$

Величины  $\delta, \bar{k}, f_{\delta}, k_w, k_1, k_2$  можно определить экспериментально. В соответствии с полученным уравнением общий износ находится в параболической зависимости от при-

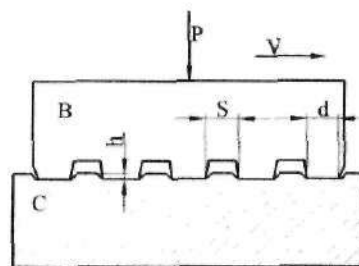


Рис. 4.8. Схематическое изображение разрушения поверхности металла при трении: В — подвижный образец; С — неподвижный образец



ложенной нормальной нагрузки, в гиперболической – от частоты, в линейной – от пути трения, константы скорости реакции и времени наработки, а также в обратной зависимости – от интенсивности релаксационных процессов (уровня внутреннего трения).

За каждый цикл нагружения часть механической энергии не успевает диссипировать и концентрируется в виде упругих искажений в поверхностном слое. Кроме того, учитывая, что напряжения в зонах фактического контакта поверхностей изменяются со временем периодически, в системе постоянно происходит перераспределение энергии деформации, носящее экспоненциальный характер. Через некоторое число циклов взаимодействия пятен контакта устанавливается средний уровень поглощенной, связанной с вкладом неотрелаксировавших напряжений, энергии  $W_{\text{деф}}$  [32]:

$$W_{\text{деф}} = \alpha \tau \cdot W_{\text{мех}}, \quad (4.38)$$

где  $\alpha$  – коэффициент;  $\tau$  – время релаксации напряжений.

В том случае, когда кинетика трибохимического процесса лимитируется перераспределением механической энергии в системе, константа скорости реакции  $k_w$  должна быть пропорциональна скорости рассеивания энергии деформации по трибохимическим механизмам  $B$  и вероятности накопления в данном микрообъеме критической энергии деформации  $W_{\text{деф}}^*$ , достаточной для инициирования трибохимической реакции [32]:

$$k_w = B \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}}^*}{W_{\text{деф}}}\right) = B \exp\left(-\frac{W_{\text{деф}}^*}{\alpha \tau W_{\text{мех}}}\right). \quad (4.39)$$

Уравнение (4.39) в явном виде не содержит температуры, но величины в него входящие, связанные с временем релаксации напряжений, зависят от температуры. Согласно выражению (4.33) повышение температуры способствует снижению времени релаксации напряжений  $\tau$ . Уменьшение  $\tau$  адекватно повышению скорости рассеивания подводимой механической энергии по механизмам внутреннего трения и ответственному снижению поглощения энергии телом  $W_{\text{деф}}$  согласно формулы (4.38). Это в свою очередь приводит к падению величины константы скорости реакции  $k_w$  и снижению

интенсивности трибохимических процессов. Таким образом, для химических реакций, протекающих в ходе трения, в случае проявления в контактирующих поверхностных слоях механизмов релаксационного внутреннего трения, наблюдается обратное, по сравнению с термохимическими процессами, изменение скорости реакции в зависимости от температуры: нагрев системы не приводит к росту интенсивности трибохимических процессов. В случае отсутствия релаксационных явлений увеличение температуры системы будет способствовать активации трибохимических процессов.

Анализ уравнения (4.39) показывает: чем меньше энергии необходимо аккумулировать в данной точке поверхности трения для инициирования трибохимической реакции  $W_{\text{деф}}^*$  и чем выше уровень подводимой к трибосистеме энергии  $W_{\text{мех}}$ , тем константа скорости реакции выше. Соответственно изменению  $k_w$ , исходя из формулы (4.36), будет изменяться и трибохимическая составляющая износа.

С учетом выражения (4.24) формула (4.39) примет вид:

$$k_w = B \left(1 - \frac{W_{\text{деф}}^*}{W_{\text{мех}}(1-2\delta)}\right). \quad (4.40)$$

Таким образом, скорость трибохимических реакций (и зависимость  $k_w$  от температуры) тесно связана с изменением демпфирующих свойств материала в ходе динамического константного взаимодействия. Интенсификация рассеивания механической энергии по механизмам внутреннего трения, способствуя снижению скорости трибохимических реакций, уменьшает химическую составляющую износа  $I_{\text{хим}}$ .

После подстановки уравнения (4.40) в формулу (4.37) с учетом зависимости  $W_{\text{мех}} = f_{\delta} \cdot P \cdot L$  можем записать:

$$I^{\Sigma} = \bar{\kappa} \cdot f_{\delta} (1-2\delta) \cdot \frac{PL}{\omega} + B \left(1 - \frac{W_{\text{деф}}^*}{f_{\delta} PL(1-2\delta)}\right) \cdot (k_1 \sqrt{P} - k_2 P) \cdot t. \quad (4.41)$$

Принимая, что  $f_{\delta} = \bar{F}/P$ , где средняя сила трения, в

соответствии с выражением (4.10) равна  $\bar{F} = \frac{A}{4\pi} (\pi k + m\delta\omega^2)$ ,

окончательно получим:

$$I^2 = \bar{k} \cdot \left[ \frac{NA^2}{2\pi\omega} (k\pi + m\delta\omega^2)(1-2\delta) \right] +$$

$$+ B \left[ 1 - \frac{2\pi \cdot W_{\text{деф}}^*}{NA^2 (k\pi + m\delta\omega^2)(1-2\delta)} \right] \cdot (k_1\sqrt{P} - k_2P) \cdot \frac{2\pi \cdot N}{\omega} \quad (4.42)$$

Видно, что важным фактором, определяющим величину как механической, так и химической составляющей износа, являются реологические свойства поверхностных слоев трения, определяющие возможность релаксации напряжений по механизмам внутреннего трения при данных условиях внешнего трения, т.е. оказывающие влияние на формирование напряженно-деформированного состояния материала.

**4.2.3. Общая диссипативная система.** Рассмотренная модель изнашивания позволяет установить взаимосвязь между протекающими трибохимическими процессами, демикфирующей способностью материала и его износостойкостью в зависимости от условий контактирования сопряженных поверхностей.

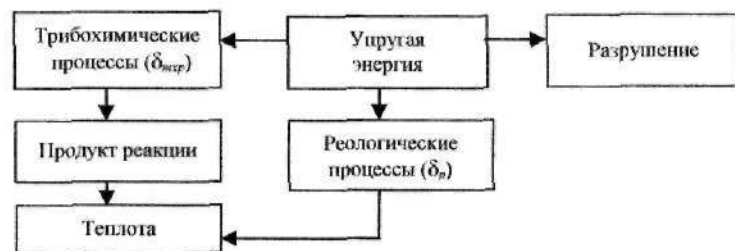


Рис. 4.9. Механизмы релаксации упругой энергии

В динамических условиях трения (рис. 4.9) подводимая механическая энергия затрачивается на протекание неупругих явлений  $\delta_p$  в тонких поверхностных слоях дорожки трения, определяемых механизмами внутреннего трения и трибохимических процессов  $\delta_{тхр}$ , рассеиваясь в виде тепла, а в случае недостаточности проявления или истощения указанных диссипативных каналов получает развитие механическое разрушение поверхностей. При этом интегральным критерием оценки износостойкости конструкционных материалов является энергия активации поверхностного разрушения  $E_p$  [97], которая, например, для стали ШХ15 в среде авиатоплива ТС-1 составляет 19,42 кДж/моль.

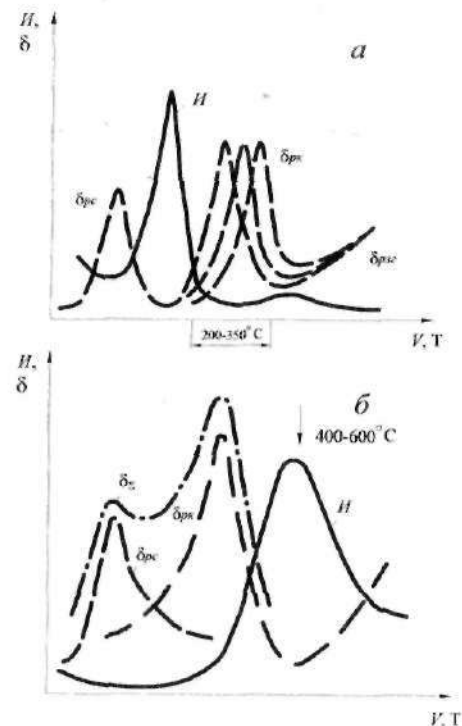


Рис. 4.10. Обобщенная взаимосвязь между релаксационными явлениями  $\delta$  и величиной износа  $I$  стали нормализованной (а) и закаленной (б):  $\delta_{тхр}$  – релаксация Сноэка;  $\delta_{рн}$  – релаксация Кестера;  $\delta_{рн}$  – зернограничная релаксация;  $\delta_{с}$  – суммарное внутреннее трение

мирует пик внутреннего трения, который связан как с пластической деформацией, так и присутствием атомов углерода и азота. Возникновение указанного пика внутреннего трения обусловлено образованием атмосфер атомов внедрения (C+N) вокруг дислокаций, наведенных деформацией. Такая атмосфера препятствует изгибанию отрезка дислокаций до тех пор, пока атомы внедрения в состоянии мигрировать вместе с дислокацией, вызывая неупругость. Релаксация также может быть связана с переориентацией атомов внедрения в силовом поле дислокаций под действием созданных напряжений [68]. Высота пика возрастает с увеличением температуры

Обобщенная зависимость между релаксационными свойствами материала и его износостойкостью от изменения скорости скольжения и контактной температуры представлена на рис. 4.10. Во время периодической деформации твердого тела при трении в нем нарушается термодинамическое равновесие и при определенной температуре и частоте нагружения возникают релаксационные процессы, приводящие к отставанию деформации от напряжения, вследствие чего значительная часть подводимой механической энергии в точках физического контакта необратимо рассеивается в виде тепла. Так, релаксация Кестера (РК), возникающая в сталях в районе температур 200...350°C, формирует пик внутреннего трения, который связан как с пластической деформацией, так и присутствием атомов углерода и азота. Возникновение указанного пика внутреннего трения обусловлено образованием атмосфер атомов внедрения (C+N) вокруг дислокаций, наведенных деформацией. Такая атмосфера препятствует изгибанию отрезка дислокаций до тех пор, пока атомы внедрения в состоянии мигрировать вместе с дислокацией, вызывая неупругость. Релаксация также может быть связана с переориентацией атомов внедрения в силовом поле дислокаций под действием созданных напряжений [68]. Высота пика возрастает с увеличением температуры

закалки стали, деформации, температуры деформации и концентрации атомов внедрения. К тому же, с увеличением степени деформации температура пика может снижаться до 170...180 °С. При введении в сталь легирующих карбидообразующих элементов (хром, вольфрам и др.) пик внутреннего трения смещается в сторону более высоких температур или же вовсе исчезает [68].

Релаксация – это самоподстройка системы во времени к новому равновесному состоянию в ответ на изменение внешнего параметра [182]. Если внешним изменяющимся параметром является напряжение, то установление во времени равновесного значения сопряженной переменной – деформации проявляется как неупругая (механическая) релаксация. Во время этого происходит подстройка к равновесному значению внутреннего параметра, через который совершается непосредственная связь между напряжением и деформацией. Релаксация указанного внутреннего параметра к равновесному значению обычно сопровождается процессами переноса. Когда, например, внутренний параметр характеризует степень упорядоченности сплава, то неупругость обусловлена миграцией атомов. Другими словами, неупругая релаксация является термодинамическим свойством, обусловленным связью напряжения и деформации с параметрами, изменение которых может происходить вследствие кинетических процессов (например, диффузии). Сдвигающие напряжения при температуре ниже температуры пика ВТ не вызывают эффективного движения дислокаций вследствие того, что закрепляющие их атомы внедрения неподвижны. При температуре выше температуры пика дислокация и закрепляющие ее примеси смещаются по фазе с приложенными напряжениями. В обоих случаях вклад в неупругое затухание будет отсутствовать. Лишь при температуре, отвечающей пику внутреннего трения, примесные атомы отстают от дислокаций, обуславливая неупругость (механическую релаксацию).

Для нормализованной или высокоотпущенной стали (рис. 4.10, а) высокая износостойкость при низких скоростях скольжения (до 1 м/с) связана с проявлением пика внутреннего трения – Сноека, при повышенных (2...4 м/с) – Кестера, между ними располагается зона с низкими реологическими свойствами, что и приводит к резкому снижению износостойкости материала.

Закаленная сталь (рис. 4.10, б) изначально имеет метастабильную структуру, способствующую повышению фона

внутреннего трения структурно-дислокационной природы, а также характеризуется более мощным проявлением релаксационных максимумов Сноека и Кестера. Это способствует эффективному неповреждающему рассеиванию подводимой механической энергии, низкому изнашиванию материала при невысоких скоростях и предупреждению развития схватывания 1-го рода. При условиях трения, когда температура поверхности достигает 200...300 °С происходят процессы динамического деформационного старения, приводящие к повышению прочностных характеристик металла при сохранении его пластичности. Закаленная сталь при невысоких температурах деформации обладает повышенной склонностью к ДДС [15], что в сочетании с высоким уровнем фона ВТ и действием релаксации Сноека–Кестера обуславливает высокую износостойкость и низкую изнашивающую способность закаленной структуры в диапазоне малых скоростей трения.

При увеличении скорости и соответственно контактной температуры до 400...600 °С, быстротекущее динамическое старение резко повышает стабильность стали, вследствие чего возрастает и ее релаксационная стойкость. Такой материал не способен сопротивляться изнашиванию, поэтому включаются повреждающие процессы релаксации напряжений, обусловленные образованием хрупких микротрещин и схватыванием.

Дальнейшее повышение температурно-скоростных параметров трения создает условия для роста диссипационных свойств тонкой структуры металла вследствие развития процессов высокотемпературной зернограничной релаксации (РЗГ) и снижения интенсивности изнашивания.

Таким образом, в зависимости от скорости скольжения, для процесса трения и изнашивания характерны чередующиеся зоны высокой и низкой износостойкости металлических материалов. Эти зоны обусловлены релаксационными свойствами поверхностных слоев пар трения, которые получены вследствие термообработки сталей или приобретены в процессе контактного взаимодействия. Высокие диссипативные свойства материала способствуют снижению интенсивности износа и наоборот. Процессы старения могут влиять как положительно, так и отрицательно на износостойкость материала. В результате динамического деформационного старения (ДДС) происходят процессы, которые способствуют рассеиванию механической энергии вследствие неупругих явлений, вызванных взаимодействием атомов внедрения и дислокаций, генерирующихся при динамическом нагружении, а также повышаются прочностные характеристики материала



без потери его пластичности. Это приводит к значительному повышению износостойкости. И, наоборот, потеря материалом релаксационных свойств, их исчерпание вследствие протекающих процессов динамического старения (ДДС) закаленных сталей (отпуск под напряжением) приводит к повышению интенсивности изнашивания.

Следует учитывать, что с повышением частоты динамического нагружения металла релаксационные пики ВТ смещаются в более высокотемпературную область [226]. Например, при увеличении частоты от 1 Гц до 1 кГц температура локализации пика Сноэка смещается от 40 до 120...140 °С, а пика Кестера от 200 до 350 °С. Аналогично температура максимального развития ДДС также растет с увеличением скорости деформации [15]. Поэтому при росте скорости скольжения (частоты динамического взаимодействия микровыступов сопряженных поверхностей) и соответствующем повышении контактной температуры формируется в некоторых пределах непрерывный температурно-скоростной диапазон трения, в котором действует определенный механизм механической релаксации и интенсивно развивается ДДС. В частности, когда температурно-частотная область проявления релаксации Кестера и эффективного развития ДДС практически совпадают, это приводит к формированию характерного температурно-скоростного диапазона ( $V = 2...4$  м/с) вторичной минимизации износа стали в нормализованном или высокотемпературном состоянии. ДДС и релаксация Кестера взаимно связаны. Так развитие ДДС при температурах 200...250 °С приводит к возрастанию пика Кестера в несколько раз [68]. Присутствие в ОЦК твердых растворах внедрения легирующих элементов может вызвать развитие релаксационных процессов, родственных механизму Сноэка, что проявляется в появлении дополнительных максимумов ВТ [68]. Примечательно, что например, повышение содержания хрома в закаленной легированной стали смещает положение максимума Сноэка к более высоким температурам вплоть до его совмещения с пиком Кестера в районе 200...300 °С, при содержании хрома порядка 10 % [68].

О значительном вкладе релаксационных явлений, наряду с ДДС, в формировании износостойкой субструктуры указывают следующие факты:

1. Первичная минимизация износа нормализованной стали при малых скоростях трения, когда эффекты ДДС еще

не получают достаточного развития, но проявляется релаксация Сноэка.

2. Резкое снижение износостойкости закаленной стали при повышенных скоростях (и температурах) трения в области развития ДДС с потерей релаксационной способности, хотя при этом имеет место рост предела упругости при незначительном изменении показателей макроскопической прочности.

3. Если нормализованная сталь содержит карбидо- и нитридообразование легирующие элементы (например Cr, W), твердый раствор обедняется атомами внедрения (C, N), т.к. последние находятся в связанном состоянии в виде карбидов и нитридов. Это приводит к исчезновению релаксационного пика Кестера и, как следствие, к отсутствию эффекта вторичной минимизации износа.

Таким образом, наличие эффектов первичной или вторичной минимизации износа, а значит и характер температурно-скоростной зависимости износа определяются химическим составом сплава, частотными и температурными параметрами контактного взаимодействия при динамическом трении.

Еще одним мощным каналом рассеивания подводимой механической энергии являются трибохимические процессы между активированным трением металлом и компонентами окружающей среды, интенсивность проявления которого зависит от внешних условий трения, состава среды, свойств материала контактирующей пары.

Выявленные трибохимические реакции, приводящие к образованию как твердых химических соединений (оксидов, гидроксидов металла), так и газообразных (оксида, диоксида углерода), синтеза метана относятся к экзотермическим реакциям [62, 191], то есть протекающим с выделением теплоты. Это указывает на то, что при взаимодействии компонентов среды с материалом поверхности трения происходит освобождение запасенной, еще до реакции, твердым телом свободной энергии. Таким образом, трибохимические процессы способствуют преобразованию подводимой механической энергии в тепло. Существует, по-видимому, два прямых специфических для трибохимии механизма превращения упругой энергии в химическую: первый из них связан с деформированием электронных оболочек частиц поверхности трения (изменение межатомных расстояний, валентных углов и т.п.), а второй – с образованием возбужденных неравновесных состояний вследствие аккумуляции комплексными и центрами поверхности механической энергии [32]. Первый механизм можно назвать равновесным, так как в системе сохраняется рав-

новесное максвелл-больцмановское распределение энергии по степеням свободы, а второй – неравновесным. При равновесном процессе роль механических напряжений сводится к снижению энергетического барьера термической реакции. Это может быть связано и с влиянием на реакционную способность твердого тела дефектов структуры, возникающих при динамическом нагружении поверхностей, и облегчающих протекание трибохимических реакций. Показано [355], что между энергией дислокаций  $\Delta N_E$  и уменьшением энергии активации  $\Delta E_A$  имеется хорошая корреляция. Выявленное постоянство произведения  $\Delta N_E \cdot \Delta E_A$  в течение всего времени активации, причем плотность дислокаций менялась более чем на 200 %, указывает на адекватность снижения энергии активации трибохимических реакций в соответствии с ростом энергии дислокаций.

Неравновесный процесс характеризуется отсутствием распределения Максвелла-Больцмана и нелинейностью зависимости константы скорости  $k_w$  от температуры [32, 287]. В общем случае эффективность трибохимической диссипации энергии  $\delta_{txp}$  связана со скоростью химической реакции  $V_{txp}$ , которая для гетерогенных взаимодействий определяется выражением:

$$V_{txp} = k_w [C], \quad (4.43)$$

где  $[C]$  – концентрация активных компонентов в окружающей зону трения среде.

Видно, что рассеивание энергии по трибохимическим механизмам  $\delta_{txp}$  зависит как от проявления материалом реологических свойств (через константу скорости реакции  $k_w$ ), так и от содержания химически активных компонентов в среде.

Рассмотрим обобщенную зависимость влияния трибохимических и механических процессов релаксации на износ металлических материалов (рис. 4.11).

Как известно, механическое нагружение металла, обуславливая его упруго-пластическую деформацию, эквивалентно введению в металл дополнительной энергии Гиббса  $\Delta G$ . Это нагружение, как следует из термодинамических соотношений:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , приводит к уменьшению энтропии  $S$  и росту внутренней энергии (энтальпии  $H$ ) металла, вследствие чего металл поверхности трения приобретает повышен-

ный уровень свободной энергии, а степень нестабильности его структуры определяется превышением уровня свободной энергии системы над равновесным. Общее стремление системы к уменьшению накопленной избыточной энергии с целью восстановления равновесного состояния является движущей силой протекания трибохимических реакций. Поэтому (см. рис. 4.11)

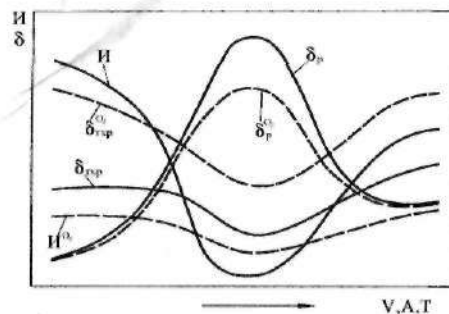


Рис. 4.11. Обобщенная корреляция между температурно-амплитудно-скоростной зависимостью износа ( $H, H^0$ ), внутреннего трения ( $\delta_p, \delta_p^0$ ) и трибохимических явлений ( $\delta_{txp}, \delta_{txp}^0$ ) в исходной среде ( $H, \delta_p, \delta_{txp}$ ) и обогащенной кислородом ( $H^0, \delta_p^0, \delta_{txp}^0$ )

повышению температуры, в случае проявления максимума ВТ, способствующего рассеиванию подводимой механической энергии по реологическим механизмам, приводит к снижению перепада свободной энергии между фактическим и равновесным состоянием и уменьшению интенсивности трибохимических процессов, обуславливая их неравновесность.

Таким образом, особенностью трибохимии является то, что процесс возбуждения в данном случае обусловлен влиянием механического воздействия, аккумуляцией и трансформацией упругой энергии, что никогда не наблюдается для термоиницированных реакций. В переменных механических полях зависимость скорости трибохимической реакции от температуры тесно связана с реологическими свойствами вещества, то есть лимитирующей стадией является процесс перераспределения упругой энергии, который регулируется механизмами внутреннего трения. Интенсификация неупругих явлений  $\delta_p$  и снижение активности трибохимических взаимодействий  $\delta_{txp}$ , а следовательно и уменьшение количества образующихся и изнашивающихся пленок химических соединений способствует повышению износостойкости пары трения  $I$  в исходной или равновесной среде. Это подтверждается полученными аналитическими зависимостями (4.37), (4.41) и экспериментальными данными (см. рис. 2.12).

В случае превышения уровня подводимой механической энергии над рассеиваемой по механизмам внутреннего

трения или по трибохимическим механизмам с участием среды (отсутствия активных компонентов среды или возникновения диффузионного контроля их доставки к поверхности трения, проявление материалом низкой демпфирующей способности) в поверхностном слое будет накапливаться энергия деформации и при достижении некоторого порогового значения, достаточного для активации трибохимических процессов в твердых фазах, получит развитие процесс схватывания. Очевидно, что адгезия также является проявлением диссипативных процессов в трибосистеме [266]. При этом материалы характеризуются различной адгезионной активностью [111, 162, 254].

Процесс схватывания металлов можно рассматривать как трибохимическую реакцию в твердой фазе, в результате которой между атомами соприкасаемых поверхностей образуются энергетически устойчивые конфигурации электронов [254]. Для протекания такой реакции необходимо приведение атомов соприкасаемых поверхностей в неравновесное активированное состояние. Следовательно, неравновесное динамическое состояние поверхностей – это переходной этап, а схватывание – это восстановление равновесного состояния. Результатом развития процесса схватывания является повышение износа пары трения в исходной или равновесной среде.

Однако, как указывалось, проявление трибохимических механизмов диссипации энергии связано не только с неупругими явлениями, протекающими в твердом теле, но и с составом окружающей среды. Повышение в среде концентрации химически активных компонентов, например, содержания кислорода способствует интенсификации химических процессов  $\delta_{np}^{O_2}$  во всем диапазоне скоростей скольжения и, соответственно, температур (см. рис. 4.11), однако степень активации реакций и их влияние на износостойкость материала в зависимости от проявления им реологических свойств в ходе динамического контактирования будут различными.

Увеличение содержания в среде кислорода при низком уровне ВТ (см. рис. 4.11) способствует структурно-реактивной релаксации метастабильного состояния поверхности трения. Под структурно-реактивным механизмом релаксации напряжений понимаем особый механизм, действующий в структурно-метастабильных материалах, нестабильность которых связана с механическим воздействием, и обусловленный различными трибохимическими процессами, приближающими систему к равновесной. Реактивный характер превращений, то есть ког-

да в основе превращения лежит химическая реакция, приводящая к образованию новых фаз, обеспечивает наиболее интенсивное протекание релаксации напряжений [73]. Наложение реологического и трибохимического механизмов (см. рис. 4.11) приводит к общей интенсификации защитных диссипативных процессов и снижению, а то и устранению, повреждающих явлений схватывания, что и обуславливает снижение износа  $H^{O_2}$  по сравнению с трением в исходной среде  $H$ .

Иная закономерность влияния увеличения содержания в среде кислорода на реологические и износостойкие характеристики поверхности наблюдается для материала, изначально имеющего или проявляющего в ходе контактного взаимодействия высокие демпфирующие свойства. В этом случае эффективная релаксация подводимой механической энергии механизмами ВТ предотвращает развитие на поверхности трения повреждающих процессов схватывания, что обуславливает конкуренцию реологических и химических процессов.

Увеличение содержания в среде кислорода приведет к нарушению установившегося равновесия в сторону интенсификации трибохимических реакций и снижению проявления реологических диссипативных процессов  $\delta_p^{O_2}$  (см. рис. 4.11). Поскольку в исходной среде обеспечивалась структурно-реактивная релаксация поверхности трения, то интенсификация реакций будет способствовать лишь росту количества и толщины твердых продуктов взаимодействия, истирание которых приведет к росту износа  $H^{O_2}$ . Следовательно увеличиться диссипация энергии через проявление повреждающих трибохимических процессов.

Таким образом, необходимо разделить трибохимические взаимодействия металла с компонентами среды на защитные, способствующие структурной релаксации активированного трением материала поверхности через образование тонких, имеющих высокую несущую способность, пленок химических соединений, и повреждающие, следствием которых является интенсивное изнашивание материала, обладающего высокой демпфирующей способностью из-за образования толстых, плохо сцепленных с поверхностью вторичных структур, удаление которых обуславливает рост повреждаемости. В последнем случае уменьшение содержания в среде кислорода будет способствовать повышению износостойкости пары трения.

Снижение, деконцентрацию и релаксацию пиковых напряжений от контактных импульсных нагрузок кроме релак-



сационного внутреннего трения, обеспечивают гистерезисное и микропластическое [307]. Учитывая дискретность контакта, в одной и той же зоне возможно одновременное протекание всех названных механизмов диссипации механической энергии, подводимой к трибосистеме. В зависимости от условий трения и природы контактирующих материалов некоторые из названных механизмов внутреннего трения становятся ведущими, а другие – сопутствующими, тем самым определяя степень совместимости и сопротивляемость изнашиванию трибосопряжения. Микропластическое внутреннее трение, хотя и характеризуется высоким уровнем с интенсивным тепловыделением, однако относится к необратимым процессам. Наличие у материала достаточного запаса микропластичности обеспечивает контактное взаимодействие в режиме стабильной или слабозатухающей способности к релаксации напряжений, низкую интенсивность трибохимических процессов (см. рис. 3.30), определяемую током коррозии  $I_k$  и высокую износостойкость в условиях фреттинга. При минимальных показателях микропластичности наблюдается соответствующая активация электрохимических процессов (рост  $I_k$ ) и износ стали возрастает.

Подтверждением взаимовлияния реологических и трибохимических процессов является обнаруженное [112] увеличение внутреннего трения закаленной на мартенсит стали ШХ15 под действием поверхностно-активной среды из-за ее проникновения внутрь металла.

Таким образом, независимо от кинематики трения – однонаправленного или реверсивного (фреттинга) динамическое контактное взаимодействие поверхностей сопровождается однотипными взаимосвязанными релаксационными процессами, обусловленными реологическими и трибохимическими явлениями, обеспечивающими рассеивание подводимой механической энергии. Решающее влияние на формирование напряженно-деформированного состояния поверхностных слоев и в конечном счете на износостойкость сопряжения оказывают реологические свойства материала пары трения, связанные с проявлением механизмов внутреннего трения: релаксационного, гистерезисного и микропластического, влияющих также и на протекание трибохимических реакций. Предпочтительными, с точки зрения износостойкости, являются обратимые, защитные, механизмы релаксации критических напряжений, связанные с проявлением несовершенной упругости контактирующих материалов. Возникновение релаксационных максимумов внутреннего трения обуславливает синер-

гизм снижения износа пары трения за счет уменьшения как механической, так и трибохимической составляющих повреждения. Трибохимические реакции следует рассматривать как один из факторов диссипации механической энергии и релаксации контактных напряжений. В случае истощения реологических и трибохимических защитных механизмов диссипации механической энергии развиваются повреждающие механизмы релаксации (схватывание, релаксационные микротрещины).

Следовательно, не всякий рост внутреннего трения, также как и интенсификация трибохимических реакций, адекватно повышению износостойкости. Чем большая доля подводимой при трении механической энергии рассеивается через неповреждающие (защитные) механизмы, тем выше износостойкость пары трения. В обеспечении протекания защитных механизмов релаксации как с участием материала пары трения, так и окружающей среды заключается резерв повышения функциональных характеристик узлов трения.

#### 4.3. Реология предварительного смещения

Известно, что колебания, искусственно созданные в твердом теле, с течением времени затухают, упругая энергия этих колебаний рассеивается, превращаясь в тепловую энергию. Различные механизмы превращения упругой энергии в тепловую объединены общим названием – внутреннее трение [226].

На рассеивание энергии в зоне контакта оказывают влияние:

1. Факторы, связанные с наличием поверхности раздела (геометрия контакта, окисные пленки, одновременное действие нормальных и сдвиговых сил, вызывающих сложное деформированное состояние);

2. Неупругие свойства материалов, формирующих сопряжение (внутреннее трение в поверхностных слоях трущихся тел).

Основопологающей характеристикой является фактическая площадь контакта. Неупругость определяется наличием двух составляющих деформации: деформации, возникающей мгновенно с приложением нагрузки, и деформации, равновесное значение которой достигается во времени. Двойственная природа деформации является причиной того, что часть подводимой энергии расходуется в материале на необратимые процессы. Учитывая, что абсолютно упругих тел не существует, можно ожидать, что связь между внешним и внутренним трением носит универсальный фундаментальный характер.

Эффективным методом исследования внутреннего трения является метод крутильного маятника. В его основу положены устройства, в которых исследуемый образец используется в качестве упругого элемента колебательной системы, в которой возбуждаются свободные затухающие колебания. По параметрам колебаний рассчитывают динамический модуль сдвига и тангенс угла механических потерь, что в конечном итоге позволяет выявить сущность физико-химических процессов и структурных превращений, происходящих в материале образца. Этот метод получил широкое распространение для исследования внутреннего трения в металлах и полимерах, а также для изучения контактных явлений [13, 152, 165].

Подход, аналогичный изложенному выше, был принят нами для исследования диссипативных свойств номинально неподвижного контакта [308]. Исследования проводились на триборелаксаторе – высокочувствительной установке, изготовленной на базе инструментального микроскопа БМИ-1 [60], схема и описание которой представлено в подразделе 2.1. Рабочая часть триборелаксатора представляет собой колебательную систему с крутильным маятником, включающим в себя исследуемую пару образцов (см. рис. 2.1).

Контакт образцов осуществляется по схеме “плоскость (нижний образец)–торец полого цилиндра (верхний образец)”. Верхний образец исследуемой пары неподвижно закрепляется в держателе установки, нижний – на инерционной детали (маятнике) 3 и опирается на опору без трения 5, в виде иглы (см. рис. 2.1, б). Образцы прижимаются один к другому нормальной силой контролируемой величины.

Пропусканием через катушку индуктивности 14 короткого импульса постоянного тока маятник приводится в крутильное колебательное движение в горизонтальной плоскости. Величина тока устанавливается такой, чтобы в процессе совершения колебаний исследуемый контакт находился в режиме предварительного смещения. Возникающие крутильные колебания носят затухающий характер, что определяется преимущественно диссипативными свойствами изучаемого контакта.

Колебания маятника регистрируются емкостным датчиком 15, сигнал с которого подается на два электронных частотомера. Один из них измеряет частоту колебаний маятника, другой с помощью амплитудного дискриминатора отсчитывает количество колебаний  $N$ , соответствующее уменьшению амплитуды колебаний в  $e$  раз ( $e = 2,72$ ). Диссипатив-

ные свойства контакта оценивались величиной логарифмического декремента колебаний маятника, который рассчитывался по формуле (2.1).

Для проведения исследований использовались пары образцов, изготовленные из стали 45. Кольцевая площадка контакта имела наружный диаметр равный 5 мм и внутренний равный 3 мм. Величина амплитуды колебаний определялась по среднему радиусу контактной площадки, равному 2 мм. Для получения требуемой микрошероховатости и минимального отклонения от плоскостности рабочие поверхности образцов доводились на абразивной бумаге с помощью специального приспособления. После доводки рабочих поверхностей образцов их микрошероховатость контролировалась на профилографе-профилометре “Калибр-ВЭИ” и определялся параметр  $R_z$ . Непосредственно перед испытаниями образцы промывались 95-процентным этиловым спиртом и просушивались.

На первом этапе было исследовано влияние амплитудно-нагрузочных параметров на демпфирующие (диссипативные) свойства контакта. Оценка указанных свойств проводилась путем измерения логарифмического декремента колебаний в режиме предварительного смещения, вызываемого сдвигающим усилием, меньшим силы трения покоя между контактирующими телами.

**Влияние амплитуды и нормального давления.** На рис. 4.12 показаны амплитудные зависимости логарифмического декремента колебаний в контакте пары образцов при изменении нормального давления. При всех исследованных нагрузках с увеличением амплитуды предварительного смещения вплоть до предельного значения  $[A]_p$  (отмечено стрелочками), при которой сдвигающая сила становится равной силе трения покоя, рассеянная энергия растет (рис. 4.12, кривые 1–5).

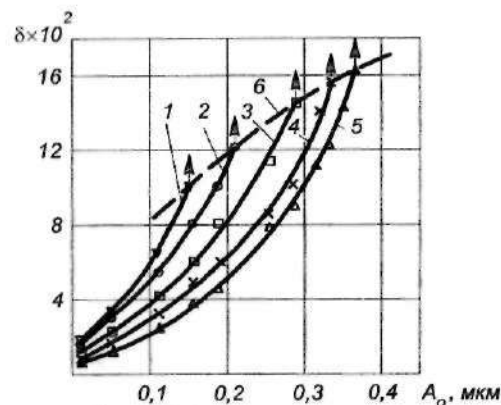


Рис. 4.12. Амплитудные зависимости логарифмического декремента колебаний в контакте при различных значениях нормального давления (сталь 45,  $R_z = 1,2$  мкм): 1 –  $P = 7,8$  МПа; 2 –  $P = 9,4$  МПа; 3 –  $P = 10,2$  МПа; 4 –  $P = 12$  МПа; 5 –  $P = 15$  МПа; 6 – связь предельных значений  $[\delta]$  и  $[A]$ .

Повышение нормального давления вызывает увеличение предельной амплитуды смещения  $[A]_p$ , которая характеризуется максимальной при данной нагрузке эффективностью диссипативных процессов  $[\delta]$  на этапе, предшествующем переходу к скольжению (рис. 4.12, кривая 6).

Для неупругих амплитуд с увеличением нормальной нагрузки декремент колебаний уменьшается (рис. 4.13, кривые 1-5), что свидетельствует о снижении диссипативных свойств контакта вследствие увеличения его тангенциальной жесткости в результате роста сближения неровностей и развития адгезии, а также вследствие уменьшения вклада магнитоупругого загужания при росте статических сжимающих напряжений [226]. О повышении жесткости контакта с увеличением нормальной нагрузки свидетельствует соответствующий рост квадрата частоты колебаний (рис. 4.13, кривая 7). Одновременно проявляется рост предельного значения демпфирующей способности  $[\delta]$ , отвечающего предельному давлению  $[p]_A$  при данной амплитуде предварительного смещения, после которого начинается скольжение (рис. 4.13, кривая 6). Аналогичные результаты получены в работе [165], в которой изучалось рассеяние энергии в условиях динамического предварительного смещения в пресовых соединениях.

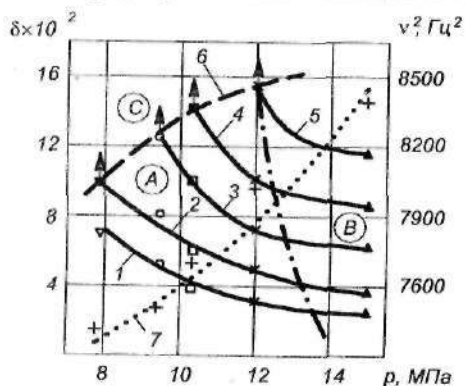


Рис. 4.13. Зависимость логарифмического декремента колебаний в контакте (кривые 1-5) и квадрата частоты (кривая 7) от нормального давления ( $R_s = 1,2$  мкм): 1 -  $A_0 = 0,11$  мкм; 2 -  $A_0 = 0,15$  мкм; 3 -  $A_0 = 0,22$  мкм; 4 -  $A_0 = 0,28$  мкм; 5 -  $A_0 = 0,33$  мкм; 6 - связь предельных значений  $[\delta]$  и  $[p]_A$

Наблюдающаяся взаимосвязь между возбуждаемой амплитудой смещения и декрементом колебаний является следствием одинаковой природы предварительного смещения и контактного внутреннего трения.

Демпфирующие свойства дискретного контакта в условиях предварительного смещения характеризуют тангенциальную прочность и жесткость связей, определяющих силу трения покоя. Оче-

видно, демпфирующие свойства контакта определяют его динамическую напряженность и в условиях трения скольжения.

Различают контактное и объемное предварительные смещения, которые характеризуются обратимой и необратимой (неполный возврат) частями [137, 165, 174]. При этом формируются зоны сцепления и зоны микроскольжения. С ростом амплитуды возбуждаемых колебаний в кольцевом контакте развивается область микропроскальзывания, размер которой увеличивается за счет перемещения ее внутренней границы к середине пятна контакта [137]. Возникновение указанных зон обусловлены тем, что на разнородные неровности действуют неодинаковые силы сжатия и сдвига. Поэтому в пределах предварительного смещения на менее сжатых выступах возможно более раннее проскальзывание, а на более нагруженных участках дискретного контакта будут преобладать упругопластические деформации. Скольжение начинается, если в процесс относительного сдвига вовлекаются наиболее сжатые выступы. Таким образом, основными источниками диссипации энергии при реверсивном нагружении в режиме предварительного смещения являются: трение на участках микроскольжения и неупругие процессы в контактных зонах контакта. Очевидно, с ростом нормальной нагрузки, вклад в рассеяние энергии процессов, обусловленных несовершенной упругостью (внутренним трением), понижается, а значение предельного смещения, соответствующего переходу к скольжению, увеличивается вследствие роста числа сжатых выступов в пятнах фактического контакта. Трактовка полученных результатов требует учета реологии контактных явлений. Развитие реологических представлений [137, 307] о природе внешнего трения и износостойкости, связанных с проявлением неупругости (внутреннего трения), сохраняет свою актуальность. Возвращаясь к рис. 4.12, отметим, что важным фактором, определяющим механизм и уровень внутреннего трения (ВТ), является амплитуда деформации (амплитудно-зависимое внутреннее трение). Амплитудная зависимость ВТ возникает при достижении амплитуды деформации, при которой происходит отрыв дислокаций от атомов примесей при сохранении точек закрепления в узлах дислокационной сетки. При этом возникает так называемый дислокационный гистерезис, параметры которого характеризуют уровень внутреннего трения, ответственного за диссипацию энергии (гистерезисное ВТ). Дальнейший рост ампли-



туды вызывает отрыв дислокаций от узлов и их необратимое перемещение с активизацией новых дислокационных источников (микропластическое ВТ). В случае ферромагнитных материалов значительный вклад в общие потери дает магнитомеханический гистерезис [181, 279].

Можно предположить, что в условиях предварительного смещения, по мере увеличения контактного давления и соответствующего роста сближения неровностей ухудшаются возможности для микропроскальзываний и уменьшаются эффективные амплитуды деформации микровыступов, входящих в контакт. Этому также способствует рост суммарной площади фактического контакта и уменьшение податливости контакта (смещения, приходящегося на единицу сдвигающей силы). Поэтому при данной начальной амплитуде колебаний (сдвигающем усилии) рост нормальной нагрузки сопровождается уменьшением декремента колебаний (см. рис. 4.12, кривые 1-5).

Следует учитывать, что с ростом давления изменяется вид деформации: от упругой до упругопластической. На рис. 4.13 эти области условно разделены штрихпунктирной линией (область А соответствует упругому контакту, область В - упругопластическому). При упругом предварительном смещении (область А) деформационная компонента тангенциальных сил связи составляет малую долю [174], так что наблюдающийся рост декремента с уменьшением нагрузки, по-видимому, обусловлен преимущественным ростом межмолекулярных взаимодействий в пятнах фактического контакта. Таким образом, можно сказать, что переход к скольжению при данной начальной амплитуде колебаний отвечает такому предельному нормальному давлению  $[p]_A$ , при котором молекулярная составляющая коэффициента трения достигает максимума  $f_i^{\max}$ , а для сдвигающих напряжений выполняется условие  $\tau_{\text{нкл}} \geq f_i^{\max} \cdot [p]_A$ .

На рис. 4.13 область С отвечает условиям скольжения. Следует учитывать, что молекулярная и деформационная составляющие сил трения взаимно связаны. Нормальные напряжения через межмолекулярные взаимодействия приводят при смещении к появлению касательных напряжений, которые, в свою очередь, вызывают рост приповерхностных объемов, участвующих в передеформировании, увеличивая тем самым деформационную составляющую потерь [137, 174]. Поэтому с увеличением амплитуды колебаний растет деформационная составляющая, участвующая в формировании силы трения покоя, что и проявляется в одновременном росте

значений предельной нагрузки  $[p]_A$  и предельного декремента колебаний  $[\delta]$ .

**Влияние температуры.** Наблюдающееся снижение демпфирующих свойств контакта с повышением температуры (рис. 4.14) не должно быть существенно связано с изменением показателей макроскопической прочности и пластичности, т.к. в исследованном температурном диапазоне указанные характеристики остаются практически неизменными.

Сохраняет постоянство и площадь фактического контакта. Поэтому вклад диффузионной и дислокационной составляющих механических потерь с ростом температуры должен оставаться неизменным или возрастать, если предположить вероятный рост внутреннего трения стали. Более того, с ростом температуры понижается молекулярная составляющая трения вследствие уменьшения тангенциальной прочности адгезионных связей, что должно сопровождаться облегчением микропроскальзывания в условиях номинальной неподвижности контакта и ростом декремента колебаний.

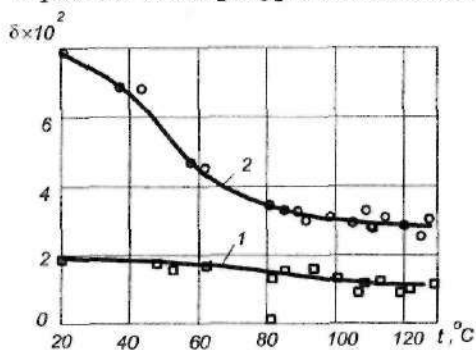


Рис. 4.14. Температурные зависимости логарифмического декремента колебаний ( $P = 11,5$  МПа,  $R_z = 1,2$  мкм):  
1 -  $A_0 = 0,017$  мкм; 2 -  $A_0 = 0,286$  мкм

учитывая, что изучаемая сталь является ферромагнетиком, следует учитывать температурную зависимость декремента, обусловленного магнитомеханическим гистерезисом (магнитоупругим затуханием). Известно, что этот вид потерь, дающий значительный вклад в общий уровень затухания, существенно снижается с повышением температуры [181, 279]. Кроме того, возможно проявление деформационного старения, способствующего росту упругости материала. Следует также учитывать, что при термическом расширении образцов, формирующих сопряжение, дополнительно повышется контактное давление. Это должно способствовать снижению декремента затухания по двум причинам: вследствие роста жесткости контакта, а также из-за уменьшения вклада магнитоупругого затухания, имеющего место при увеличении статических сжимающих напряжений [181].

**Влияние термообработки.** Демпфирующие свойства контакта зависят от структурного состояния стали, задаваемого, в частности, термообработкой. На рис. 4.15 показаны амплитудные зависимости декремента колебаний в контакте образцов из стали 45, находящихся в состоянии закалки и последующего отпуска при различных температурах.

Амплитудная зависимость становится все более крутой по мере повышения температуры отпуска. Практически во всем диапазоне исследованных амплитуд предварительно-го смещения с ростом температуры отпуска стали повышается и демпфирующая способность контакта.

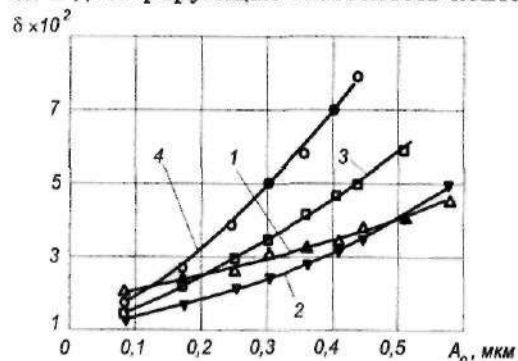


Рис. 4.15. Амплитудные зависимости логарифмического декремента колебаний в контакте ( $P = 11,5$  МПа, поверхности полированы): 1 – закалка; 2, 3, 4 – отпуск соответственно 200, 400, 600 °С

Следует учитывать, что понижение упругости с ростом температуры отпуска уменьшает сопротивление срезу адгезионных связей вследствие снижения эффективности межмолекулярных взаимодействий. Это должно способствовать облегчению локального проскальзывания, вызывающего рост декремента колебаний. Однако, наблюдающиеся закономерности быстрее всего связаны с изменением демпфирующих свойств стали с изменением структурного состояния.

Как отмечалось выше, в углеродистых и малолегированных сталях, являющихся ферромагнетиками, амплитудозависимое внутреннее трение может быть представлено суперпозицией двух основных механизмов: структурно-дислокационного и магнитомеханического [113, 279]. Магнитомеханический гистерезис, или магнитоупругое затухание, обусловлен необратимым смещением стенок магнитных доменов

и функционально связан с магнитоотрицательностью. В некоторых случаях этот вид потерь становится основным (до 80 %) в процессе необратимого рассеяния энергии при приложении циклических нагрузок. Вклад магнитомеханического гистерезиса в общий уровень затухания возрастает с повышением температуры отпуска и увеличением амплитуды деформации [113]. В закаленных образцах магнитоупругое затухание почти полностью отсутствует, а декремент слабо зависит от амплитуды колебаний. С учетом сказанного получают объяснение наблюдающиеся закономерности (рис. 4.15).

**Влияние микрошероховатости.** С увеличением шероховатости, отвечающей реальным поверхностям трения, возрастает амплитудная зависимость декремента (рис. 4.16), так что отличия в способности к диссипации энергии становятся более выраженными при повышенных амплитудах колебаний.

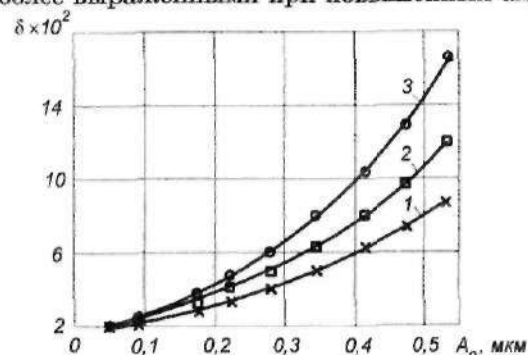


Рис. 4.16. Влияние микрошероховатости на амплитудные зависимости декремента колебаний ( $P = 11,5$  МПа): 1 –  $R_z = 1,2$  мкм; 2 –  $R_z = 1,6$  мкм; 3 –  $R_z = 2,5$  мкм

В диапазоне исследованных значений показателя  $R_z$  с его ростом происходит более глубокое взаимное внедрение выступов контактирующих поверхностей и увеличение деформации локальных объемов. В этом случае адгезионная (молекулярная) составляющая потеря невелика, а результирующие механические

потери в основном определяются гистерезисным (дислокационным, магнитоупругим) и микропластическим внутренним трением. На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

– в условиях предварительного смещения при возбуждении колебаний начальная амплитуда вибрации и нормальное давление оказывают противоположное влияние на демпфирующую способность контакта: с увеличением амплитуды декремент колебаний возрастает, а с повышением нормального давления декремент убывает. С ростом предельной амплитуды, отвечающей переходу к скольжению при данной нормальной нагрузке, растет и соответствующая предельная величина потерь;

– с повышением нормальной нагрузки в контакте растет предельная амплитуда колебаний, при которой происходит переход сопряжения от режима предварительного смещения к скольжению; соответственно возрастает и величина потерь. С ростом контактного давления изменяется вклад молекулярной и деформационной составляющих сил взаимодействия, ответственных за механические потери;

– установленное снижение демпфирующих свойств контакта с повышением температуры, по-видимому, связано со снижением потерь на магнитомеханический гистерезис и ростом упругости вследствие деформационного старения;

– диссипативные свойства контакта зависят от термообработки стали. В закаленной и низкоотпущенной стали преобладают относительно невысокие структурно-дислокационные потери, обусловленные метастабильностью структуры закалки. В случае высокоотпущенной стали сильное затухание в контакте обусловлено магнитоупругими потерями;

– увеличение микрошероховатости сопровождается общим ростом рассеяния энергии со снижением доли упругой деформации и повышением эффективности диссипативных процессов по механизмам гистерезисного и микропластического внутреннего трения;

– закономерности предварительного смещения являются актуальными для номинально неподвижных соединений, могут быть использованы в проблеме сцепления колеса с рельсом, при анализе причин самоотвинчивания резьбовых соединений, в теории клиновых механизмов свободного хода, вариаторов и др.

#### 4.4. Диссипативные процессы при фреттинг-коррозии

Во многих работах, посвященных фреттинг-коррозии, для количественной оценки фреттинг-повреждений производились измерения потерь массы образцов, размеров пятен разрушения, объема повреждений и т.п. [276, 309]. Получение достоверных данных при таких измерениях возможно только после продолжительной работы исследуемой пары, когда масштабы повреждений становятся значительными. Однако при таком подходе механизм отдельных этапов фреттинг-процесса остается скрытым, что вызывает необходимость применения и других методов исследования. Например, последствия фреттинг-коррозии приводят к изменению коэффициента трения и контактного электросопротивления, измерение которых дает дополнительную информацию о процессах, протекающих в зоне трения [276]. По изменению

потерь на трение (коэффициента трения) можно судить о стадийности развития фреттинг-процесса. Однако литературные данные по этому вопросу противоречивы [206, 325, 339, 362, 364, 368]. Оказалось, что характер изменения коэффициента трения при увеличении количества циклов фреттинга уже на раннем этапе процесса зависит от природы контактирующих материалов, нормальной нагрузки, амплитуды скольжения, наличия смазки и ее температуры. В некоторых случаях в начальный период испытаний металлических материалов после небольшого количества циклов коэффициент трения значительно растет. Однако при дальнейшем увеличении продолжительности испытаний коэффициент трения резко падает. Этап первоначального роста может находиться в пределах от десятка циклов колебаний до нескольких тысяч циклов. Длительность периода, в течение которого коэффициент трения сохраняется на высоком уровне, увеличивается с ростом нормальной нагрузки и амплитуды скольжения [325, 339]. При малых нагрузках и амплитудах начальный рост коэффициента трения не наблюдается, а происходит его спад сразу с началом испытаний [339, 364, 368]. При граничном трении первоначальный рост коэффициента трения более выражен, чем в отсутствие смазки [206, 362, 367]. Дальнейшее фреттингование может сопровождаться новым подъемом и последующим спадом уровня коэффициента трения. Неоднозначность изменения коэффициента трения уже на ранних стадиях фреттинг-коррозии свидетельствует о том, что при изменении нагрузочно-амплитудных параметров трения происходит смена ведущих процессов контактного взаимодействия, природа которых остается недостаточно ясной [301].

В данной работе излагаются результаты исследования стадийности фреттинг-процесса с применением нового метода [60, 308], основанного на изучении затухания колебаний, создаваемых в паре трения с помощью маятника. Принцип колеблющегося маятника успешно применялся и в других работах для решения трибологических задач [13, 308].

Исследования проводились на маятниковом триборелаксаторе [60], ранее описанном в подразделах 2.1 и 4.3. Изменение диссипативных свойств фрикционного контакта контролировалось после двух режимов фреттингования. Первый режим отвечал низкоамплитудным вибрациям в номинально неподвижном сопряжении, когда амплитуды относительного смещения образцов ( $A_{\phi} = 0,2 \dots 0,5$  мкм) не превышали предельных значений, отвечающих переходу к проскальзыванию (режим предварительного смещения). Для создания таких условий через катушку индуктивности, вызывающую колеба-



ния маятника, подавались короткие электрические импульсы с частотой, равной частоте собственных колебаний трибосистемы. Величина тока подбиралась такой, чтобы подводимая при помощи катушки мощность импульса соответствовала энергии, рассеиваемой маятниковой системой за период колебаний. При этом вынужденные колебания маятника с закрепленным на нем подвижным образцом имели незатухающий характер с частотой  $\nu \approx 100$  Гц.

Второй режим испытаний соответствовал условиям, при которых происходило относительное проскальзывание образцов с амплитудным размахом фреттинга  $A_\phi = 20$  мкм. Для этого конструкция триборелаксатора была дополнена приставкой, при помощи которой установка периодически переводилась в указанный режим, при котором в течение определенного количества циклов в сопряжении создавалось фреттингповреждение. В этом случае маятник (вместе с подвижным образцом) через преобразующее устройство приводился в колебательное движение от электродвигателя с частотой 10 Гц и амплитудой фреттинга в диапазоне 10...30 мкм.

В обоих случаях после наработки заданного количества циклов фреттингования установка без нарушения целостности сопряжения переводилась в режим измерения логарифмического декремента возбужденных колебаний с начальными амплитудами  $A_0$ , не превышающими величины предварительного смещения ( $A = 0,02...0,4$  мкм). При амплитудах, больших критической амплитуды предварительного смещения, колебания приобретали характер близкий к апериодическим, с быстрым затуханием. Декремент колебаний  $\delta$  и его амплитудная зависимость, как показатели контактного демпфирования, служили характеристиками диссипативных свойств сформировавшейся зоны трения. Логарифмический декремент рассчитывался как величина, обратная количеству циклов, в течение которых амплитуда колебаний уменьшается в  $e$  раз ( $e = 2,72$ ). Испытания проводились без смазки на одноименных парах трения из стали 45 и стали 40X (закалка с отпуском 600 °C). Форма образцов и их подготовка к испытаниям описаны в [308].

**Фреттинг в режиме предварительного смещения.** Этот режим моделирует условия работы номинально неподвижных соединений при воздействии вибрации. Принято считать, что необходимым условием развития фреттинг-коррозии является наличие проскальзывания между сопряженными поверхностями [276]. Тем не менее, признаки фреттинг-коррозии с

образованием в зоне контакта темной окисной пленки обнаруживаются и в отсутствие номинального проскальзывания. При этом происходит изменение диссипативных свойств сопряжения. На рис. 4.17 показано изменение механических потерь (логарифмического декремента колебаний) в контакте после фреттингования, при котором рабочая амплитуда подвижного образца  $A_\phi$  находилась в пределах предварительного смещения (ПС) и составляла  $A_\phi = 0,22$  мкм. Оценка потерь проводилась при различных начальных значениях возбуждаемых амплитуд затухающих колебаний ( $A_0 = 0,02...0,5$  мкм). Построение амплитудных зависимостей декремента позволяет более достоверно выявить влияние фреттинга на изменение диссипативных свойств контакта. Видно (рис. 4.17, а), что в исходном состоянии (без фреттинга) амплитудная зависимость наиболее выражена, а после фреттингования эта характеристика становится более пологой. Природа амплитудной зависимости декремента контактного затухания колебаний рассмотрена в [308].

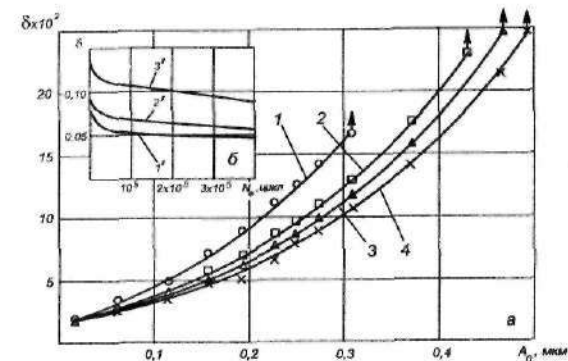


Рис. 4.17. Амплитудные зависимости декремента колебаний (кривые 1-4) и зависимости декремента колебаний от количества циклов фреттингования в режиме предварительного смещения (кривые 1'-3') (сталь 45,  $R_c = 1,2$  мкм,  $P = 11,5$  МПа,  $\nu_\phi = 100$  Гц,  $A_\phi = 0,22$  мкм): 1 — без фреттингования; 2 —  $N_\phi = 10^4$  циклов; 3 —  $N_\phi = 10^5$  циклов; 4 —  $N_\phi = 4 \times 10^5$  циклов; 1' —  $A_0 = 0,16$  мкм; 2' —  $A_0 = 0,19$  мкм; 3' —  $A_0 = 0,27$  мкм (стрелки обозначают начало проскальзывания)

Контактное демпфирование в режиме ПС определяется преимущественно двумя процессами: знакопеременной упруго-пластической деформацией (неупругостью) наиболее нагруженных участков разноуровневого дискретного контакта и субмикроскальзыванием на менее сжатых микровыступах [308]. Амплитудные зависимости декремента высокоотпущенной ста-

ли 45 определяются вкладом магнитомеханического гистерезиса (ММГ), а также плотностью и степенью закрепленности дислокаций, наведенных как в процессе подготовки образцов, так и после фреттингования [143, 226].

На образцах в исходном состоянии при возбуждении колебаний в режиме ПС происходит адгезионное сцепление поверхностных пленок на микровыступах сопряженных поверхностей. При вибрации рассеяние подводимой механической энергии преимущественно происходит в материале микровыступов [255]. Уровень декремента колебаний при этом относительно высок вследствие действия значительных локальных давлений, возникающих из-за ограниченного начального количества пятен фактического контакта. Более крутая амплитудная зависимость декремента для исходных образцов свидетельствует о значительном вкладе в потери магнитомеханического гистерезиса [226]. Следовательно, наблюдающееся снижение потерь уже на начальной стадии фреттинга (рис. 4.17, б), по-видимому, обусловлено тремя основными причинами: а) увеличением упругой и уменьшением вязкой составляющей деформации пятен фактического контакта при росте сближения неровностей; б) частичным разрушением природной окисной пленки, свободные частички которой создают прослойку, облегчающую субмикроскальзывание; в) снижением подвижности магнитных доменов.

Обычно при деформации металла растет количество подвижных "свежих" дислокаций, что проявляется в росте внутреннего трения и его амплитудной зависимости. Однако при фреттинге в режиме ПС наблюдается обратная картина (см. рис. 4.17, а). Поэтому можно сделать вывод, что, если контактное взаимодействие в рассматриваемом случае и приводит к наведению новых дислокаций в зонах фактического контакта, то их относительный вклад в механические потери (диссипацию) невелик из-за быстрой потери подвижности в результате динамического деформационного старения (ДДС) [15, 308].

По некоторым данным [276], при амплитудах фреттинга ниже 12,5 мкм адгезия макроскопически не проявляется. Однако можно предположить, что в рассматриваемых условиях микроадгезия имеет место, а возникающие мостики микросварки также способствуют повышению упругости контакта, о чем свидетельствует тенденция к росту квадрата частоты колебаний маятника.

Рассмотренные вынужденные колебания в трибосистеме под действием внешней периодически изменяющейся

тангенциальной силы можно описать известным дифференциальным уравнением (линейное приближение) [226, 303], представленном в подразделе 4.1.2, уравнение (4.3).

Решение уравнения (4.3) и полученное выражение (4.10) указывают, что при прочих равных условиях уменьшение внутреннего трения  $\delta$  должно приводить к снижению силы внешнего трения. Величина декремента, характеризующего рассеяние энергии, в первую очередь обусловлена работой формирования и разрушения адгезионных связей, а также работой упруго-пластического (вязкого) деформирования приповерхностного слоя. Вероятность развития адгезионных процессов определяется упругой составляющей силы трения, которая характеризуется жесткостью контакта  $k$ .

**Фреттинг с проскальзыванием.** На рис. 4.18 приведены амплитудные зависимости логарифмического декремента и квадрата частоты колебаний (в пределах ПС) после фреттинга-испытаний при рабочей амплитуде вибрации, вызывающей проскальзывание  $A_\phi = 20$  мкм. В этом случае дважды за цикл при

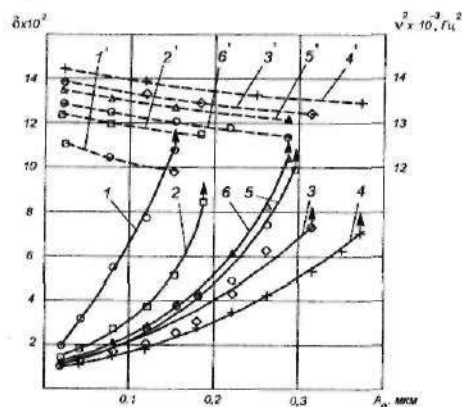


Рис. 4.18. Амплитудные зависимости декремента  $\delta$  (кривые 1'-6) и квадрата частоты колебаний  $\nu^2$  (кривые 1-6) при различных наработках фреттингования (сталь 45,  $R_z = 1,2$  мкм,  $A_\phi = 20$  мкм,  $P = 7,5$  МПа,  $\nu_\phi = 10$  Гц):  
1, 1' — без фреттингования; 2, 2' —  $N_\phi = 100$  циклов; 3, 3' —  $N_\phi = 10^3$  циклов;  
4, 4' —  $N_\phi = 2 \times 10^3$  циклов; 5, 5' —  $N_\phi = 3 \times 10^3$  циклов; 6, 6' —  $N_\phi = 4 \times 10^3$  циклов

изменении направления движения индентора реализуются условия ПС до моментов достижения максимального тангенциального усилия, отвечающего силе трения покоя, с последующим проскальзыванием. Следовательно, измеряемый в пре-

делах ПС декремент колебаний, отражает диссипативные свойства контакта при фреттинге в момент реверса, когда реализуются процессы, формирующие силу статического трения, которая, в сущности, и является обычно измеряемой характеристикой потерь на трение при фреттинге. А значит декремент колебаний, являющийся показателем динамических вязко-упругих свойств контакта, должен быть связан с силой и коэффициентом трения.

Вначале до определенной наработки циклов фреттингования зависимости механических потерь от амплитуды колебаний  $A_0$  постепенно снижаются (рис. 4.18, кривые 1-4), а после  $(2-3) \cdot 10^3$  циклов эти зависимости вновь становятся более выраженными (рис. 4.18, кривые 5-6). Такое изменение характера амплитудных зависимостей сопровождается синхронным изменением квадрата частоты колебаний  $v^2$  (рис. 4.18, кривые 1'-6') и предельного значения демпфирующей способности  $[\delta]$ , отвечающего критической амплитуде  $[A_0]$  предварительного смещения, после которой в процессе измерений начинается проскальзывание (рис. 4.19).

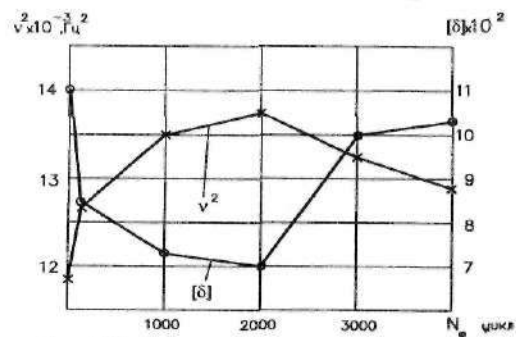


Рис. 4.19. Зависимости предельных значений декремента  $[\delta]$  и квадрата частоты колебаний  $v^2$  от количества циклов фреттингования ( $A_0 = 0,2$  мкм):  $R_z = 1,2$  мкм,  $A_\phi = 20$  мкм,  $p = 7,5$  МПа,  $v_\phi = 10$  Гц

ся в первой серии испытаний, сохраняется и при наличии проскальзывания: уровень декремента быстро понижается уже на ранней стадии фреттинг-процесса (ср. с рис. 4.17, б). Это связано с тем, что после частичного истирания окисных пленок, сближения и сглаживания микровыступов (увеличением площади фактического контакта) контакт становится все более упругим, что способствует развитию адгезии на ювенильных

Указанным закономерностям отвечают изменения текущих уровней потерь  $\delta$  при значении  $A_0$ . Примеры таких зависимостей для  $A_0 = 0,12$  мкм приведены на рис. 4.20 (кривые 1-3). Общий характер изменения демпфирующих (диссипативных) свойств контакта при увеличении количества циклов фреттингования, наблюдавший-

участках с образованием локальных мостиков сварки. В свою очередь, адгезионные явления способствуют росту упругой составляющей деформации микровыступов. Область контакта при сдвиге шероховатых поверхностей в режиме ПС состоит из зон сцепления, образующих фактическую площадь контакта, и зон субмикронного проскальзывания. С увеличением относительной доли суммарной площади зон сцепления после фреттингования уменьшается вклад в диссипацию энергии, вносимый потерями на трение в зонах проскальзывания. При начальном относительно небольшом количестве свободных продуктов фреттинг-коррозии (смеси металлических частиц и окислов) могут проявляться элементы трения качения. Таким образом, при измерении на этом этапе декремента колебаний в режиме ПС ( $A_0 = 0,12$  мкм) уменьшение вязкости взаимодействия элементов микрорельефа, снижение вклада ММГ и рост тангенциальной податливости участков субмикронного проскальзывания проявляются в наблюдаемом быстром падении интенсивности диссипативных процессов (первая стадия приработки). Этой стадии отвечает снижение коэффициента трения [325, 339, 362, 364, 368], ожидаемый характер изменения которого (рис. 4.20, кривая 4) свойственен малым амплитудам фреттинга и невысоким контактными давлениями. Как отмечалось выше, при высоких амплитудах фреттинга ( $A_\phi > 100$  мкм) и значительных нормальных на-

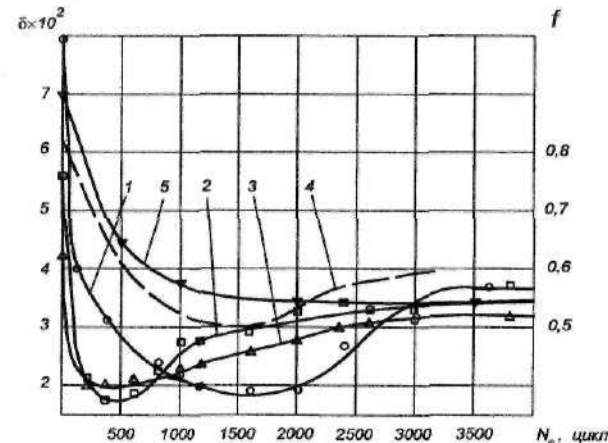


Рис. 4.20. Зависимость декремента колебаний (кривые 1-3, 5) и коэффициента трения (кривая 4) от количества циклов фреттингования при различных значениях нормального давления ( $R_z = 1,2$  мкм,  $v_\phi = 10$  Гц,  $A_\phi = 20$  мкм,  $A_0 = 0,12$  мкм): 1, 4 -  $P = 7,5$  МПа; 2, 5 -  $P = 11,5$  МПа; 3 -  $P = 15,2$  МПа; 5 -  $R_z = 2,5$  мкм



грузках коэффициент трения может изменяться иначе [339, 362, 364, 368].

Вследствие разрушения мостиков сварки поверхности контакта становятся более шероховатыми, что, наряду с окислением поверхностей и накоплением свободных окисленных продуктов разрушения, приводит к уменьшению адгезии. Наблюдающийся определенный рост демпфирования при наработке 1000...2000 циклов, по-видимому, связан с формированием в зоне трения вязкой прослойки продуктов фреттинг-коррозии, вследствие чего фактор скольжения внутри указанной прослойки становится преобладающим, повышая динамическую вязкость контакта. При испытании образцов с повышенной шероховатостью рабочей поверхности (рис. 4.20, кривая 5) порошкообразные продукты фреттинг-коррозии сосредотачиваются во впадинах и контакт осуществляется непосредственно выступами, что вызывает наблюдаемое повышение потерь и рост коэффициента трения [276, 339]. На более гладких поверхностях контакта превалирует на первом этапе приработки трение в прослойке металлоокисной смеси, причем с повышением класса чистоты и снижением амплитуды фреттинга возрастает составляющая трения качения по свободным продуктам износа.

Амплитудно-зависимое внутреннее трение в первом приближении описывается теорией Гранато и Люкке [142, 143, 337], согласно которой при достаточно больших напряжениях происходит отрыв дислокаций от точечных дефектов (например, от атомов примеси). Наблюдающийся при этом рост механических потерь (затухания) обусловлен тем, что освобожденные дислокации, оставаясь закрепленными только в узлах дислокационной сетки  $L_N$ , колеблются в поле напряжений со значительно большей амплитудой, чем существовавшие до этого дислокационные сегменты  $L_c$ , сформированные атомами примесей. Согласно этой теории амплитудная зависимость декремента описывается уравнением:

$$\delta = \frac{C_1}{\varepsilon_0^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{C_2}{\varepsilon_0}\right). \quad (4.44)$$

где  $\varepsilon_0$  — амплитуда деформации;  $C_1$  — величина, пропорциональная плотности дислокаций;  $C_2$  — величина обратно пропорциональная средней длине дислокационных сегментов  $L_c$  (т.е. является характеристикой плотности примесных атомов, закрепляющих дислокации).

Зависимость  $\ln(\delta \cdot \varepsilon_0^{1/2})$  от  $\varepsilon_0^{-1}$ :  $\ln(\delta \cdot \varepsilon_0^{1/2}) = \ln C_1 - C_2 \cdot \varepsilon_0^{-1}$

выражается прямой, тангенс угла наклона которой равен  $C_2$ , а величина  $\ln C_1$ , отсекаемая на оси ординат, является мерой плотности дислокаций.

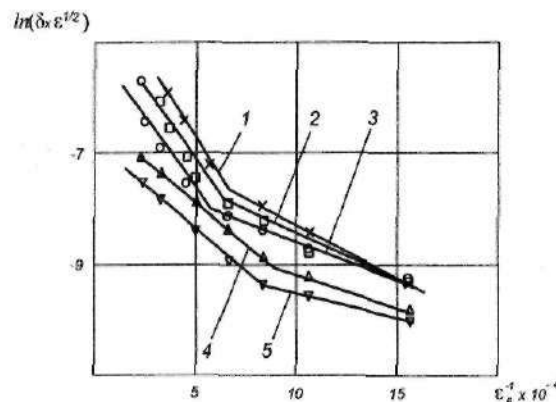


Рис. 4.21. Амплитудные зависимости декремента колебаний в координатах Гранато и Люкке при различных значениях наработки фреттингования (сталь 45): 1 — без фреттингования; 2 —  $N_{фн} = 10^4$  циклов; 3 —  $N_{фн} = 4 \cdot 10^5$  циклов ( $P = 11,5$  МПа,  $A_{ф} = 0,22$  мкм); 4 —  $N_{ф} = 500$  циклов; 5 —  $N_{ф} = 2 \cdot 10^3$  циклов ( $P = 7,5$  МПа,  $A_{ф} = 20$  мкм)

участками. По-видимому, точки излома линий соответствуют критическим амплитудам деформации, определяющим переход от одного механизма рассеяния механической энергии к другому. При малых амплитудах колебаний (правые ветви) зависимости преимущественно связаны с колебаниями отрезков дислокаций, оторвавшихся от примесей и закрепленных в узлах дислокационной сетки, а при больших амплитудах (левые ветви), вероятно, начинают доминировать процессы отрыва дислокаций от узлов сетки и их перемещение на дальние расстояния (гистерезис и микропластичность в локальных объемах). По сравнению с режимом ПС ( $A_{ф} = 0,22$  мкм) фреттинг с проскальзыванием ( $A_{ф} = 20$  мкм) сдвигает критическую амплитуду в область более низких деформаций и уменьшает наклон прямых, что может быть связано с менее динамичным размножением дислокаций, которые сохраняют достаточно подвижность из-за невысокой эффективности динамического деформационного старения (значения  $L_c$  больше).

На рис. 4.21 приведены некоторые рассмотренные амплитудные зависимости декремента (см. рис. 4.17 и 4.18), перестроенные в координатах Гранато и Люкке. Относительная амплитуда деформации зоны контакта рассчитывалась по формуле  $\varepsilon_0 = A_0 / (2 \cdot \pi \cdot r_{cp})$  ( $r_{cp}$  — средний радиус кольца контакта). Каждая экспериментальная зависимость аппроксимируется двумя

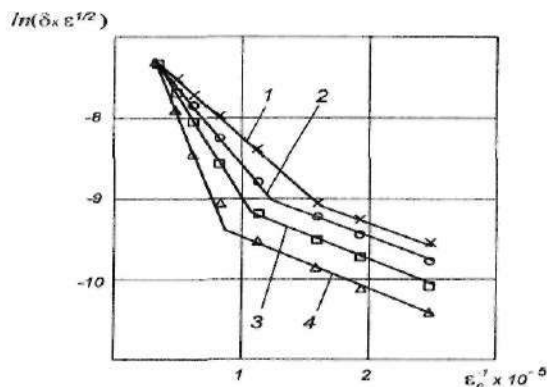


Рис.4.22. Амплитудные зависимости декремента в координатах Гранато и Люкке при различных значениях нормального давления (сталь 40X): 1 –  $P = 7,5$  МПа; 2 –  $P = 9,4$  МПа; 3 –  $P = 10,2$  МПа; 4 –  $P = 15$  МПа

Следует учитывать, что на амплитудные зависимости декремента контактных колебаний кроме амплитуды относительного движения образцов существенно влияет также усилие их прижатия. Это иллюстрирует рис. 4.22, на котором показано изменение характера амплитудной зависимости декремента в зависимости от нормального давления

в контакте. При амплитудах колебаний подвижного образца, меньших критических значений (правые ветви), зависимости в виде прямых остаются практически параллельными. Возможно, указанной области амплитуд колебаний отвечают преимущественно потери в поверхностных окисных пленках и на границе их раздела с металлом. Экранирующая роль окислов обуславливает затухание в металлической подложке по механизму отрыва дислокаций от примесей. В области больших амплитуд (левые ветви) формируется пучок веерообразно сходящихся прямых с меняющимся углом наклона.

Повышение нормальной нагрузки сдвигает критическую амплитуду смены механизма потерь (точки перегиба) в область более высоких значений и увеличивает угол наклона прямых, тангенс которого по теории Гранато и Люкке, пропорционален концентрации атомов примеси, закрепляющих дислокационные линии. При высоких амплитудах деформации  $\epsilon_0$  с повышением нормального давления в контактное взаимодействие при общем росте площади фактического контакта вовлекаются новые, более глубокие, подповерхностные области, отличающиеся по своей структуре от выпележащих слоев. Главное отличие состоит в более высокой степени закрепленности дислокаций атомами примеси, вследствие чего сокращается средняя длина дислокационных сегментов  $L_c$ , повышается критическая амплитуда их отрыва и понижается общий уровень механических потерь (снижение декремента).

## УПРАВЛЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ И ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ ЭЛЕМЕНТОВ ТРИБОСИСТЕМ

### ГЛАВА 5

Защита сопряженных деталей от повреждения в условиях динамического контактирования весьма сложная и важная проблема, что обуславливает разнообразие подходов к ее решению [117, 134, 211, 230, 256, 361]. Направленное использование технологических и эксплуатационных способов для повышения работоспособности трущихся поверхностей и длительной прочности металлов состоит в нивелировании процессов катастрофического поверхностного повреждения в сторону защитных релаксационных процессов, обусловленных реологическими и трибохимическими механизмами. Объектом воздействия при этом может быть сам материал, подвергнутый внешнему механическому нагружению, а также окружающая трибосистему среда.

#### 5.1. Технологические методы улучшения реологических свойств металлов

Одним из эффективных технологических методов повышения износостойкости трибоузла является удержание в зоне трения смазочного материала. Например, процесс фреттинг-коррозии относится к специфическим видам разрушения и характеризуется ограниченным доступом внешней смазочной среды в зону контакта. В результате чего на поверхностях остаются лишь разделяющие их молекулярные слои из адсорбированных молекул поверхностно-активных веществ смазки, которые относительно быстро разрушаются при циклических микроремещениях. Кроме того, большинство деталей машин, в частности авиационной техники, работает в условиях разовой или периодической смазки. Все это усложняет применение жидких смазок для снижения фреттинг-коррозии. Твердые смазки эффективно противодействуют изнашиванию при фреттинге только в начале испытаний, а в дальнейшем оказываются неэффективными [354].

Для обеспечения износостойкости как при однонаправленном трении-скольжении, так и при фреттинг-коррозии и повышения длительной прочности металлов применяют различные технологические способы обработки поверхностей:

пластическое деформирование, термическую, химическую и химико-термическую обработку, металлизацию, наплавку, электроискровое легирование и т.п. [63, 147, 309]. Эффективность указанных способов различна, а их выбор не всегда достаточно научно обоснован. Связано это с тем, что сама природа явлений изнашивания и длительной прочности, как и роль упрочняющих технологических факторов, недостаточно изучены.

**5.1.1. Поверхностное пластическое деформирование и диффузионное химико-термическое упрочнение.** Исследованы механизмы влияния на фреттинг-износ и фреттинг-усталость стали таких эффективных технологических методов как поверхностное пластическое деформирование (ППД) и диффузионное химико-термическое упрочнение [297, 302]. Для упрочнения поверхностным пластическим деформированием применялись пневмодробеструйная обработка, виброшлифование с виброупрочнением и обкатка шариком. Этими методами обработки можно также значительно повысить износостойкость при однонаправленном трении, контактную жесткость, коррозионную стойкость сопряжений, в том числе работающих под воздействием статических нагрузок, а сочетание ППД с другими способами упрочнения (химико-термическая, химическая, электрохимическая обработка и т.п.) позволяет удовлетворить самым разнообразным требованиям повышения эксплуатационных характеристик изделий. Известно, что эффективность ППД возрастает при наличии в изделии концентраторов напряжений. В качестве диффузионного исследовали покрытие, полученное борированием.

Испытания на фреттинг-износ проводили на установке МФК-1. Подвижный образец изготавливался из стали 45, термически обработанной на твердость  $HV = 6$  ГПа (закалка от  $840^\circ\text{C}$  в воду, низкий отпуск при  $300^\circ\text{C}$ ). Определялся линейный износ неподвижного образца, который подвергался упрочняющей обработке. В качестве фреттингостойкости принята величина, равная количеству циклов фреттингования, вызывающему износ единичной глубины.

Пневмодробеструйный наклеп образцов из стали 45 для испытаний на фреттинг-износ осуществлялся дробью диаметром 4 мм в течение двух минут при давлении дутья 0,3 МПа и расстоянии сопла от обрабатываемой поверхности 150 мм. Виброшлифование с виброупрочнением проводилось на виброустановке ЭТУ-20/277. Борирование проводилось в порошках технического карбида бора в контейнере с плав-

ким затвором в течение двух часов при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Глубина двухфазного боридного слоя ( $\text{Fe}_2\text{B} + \text{Fe}_3\text{B}$ ) составляла 120...130 мкм.

На фреттинг-усталость исследовались образцы из стали 30ХГСА в условиях изгиба с вращением на модернизированной усталостной машине МУИ-6000. На рабочей части образца с помощью обжимного приспособления закреплялась разрезная втулка из одноименного материала (рис. 5.1).

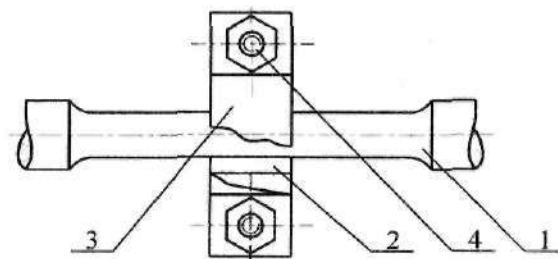


Рис. 5.1. Крепление разрезной втулки на образце для усталостных испытаний на изгиб с вращением: 1 – образец; 2 – разрезная втулка; 3 – хомут; 4 – болт

Эта схема имитирует номинально неподвижные пресовые соединения шестерен, колес редукторов, шлицевых втулок, шкивов и других узлов с валами, расположенными на двух опорах. Прижим втулок к образцу осуществлялся через специальные накладки болтами, которые затягивались динамометрическим ключом с контролируемым усилием 180 кгс, которое обеспечивало номинальное контактное давление 60...70 МПа. Испытания проводились при циклических напряжениях от 300 МПа до 800 МПа. Амплитуда микроперемещений втулки относительно циклически деформируемого образца в диапазоне указанных напряжений составляла 0,01...0,025 мм. Для уменьшения динамических центробежных эффектов скорость вращения образцов была снижена до 3000 об/мин путем замены привода. Образцы термообработывались (закалка с  $880^\circ\text{C}$  в масло, отпуск при  $540^\circ\text{C}$ , 1 час). В данной серии испытаний в качестве упрочняющих методов исследовались пневмодробеструйная обработка, обкатка шариком (ППД) и диффузионное борирование. Дробеструйная обработка состояла в трехминутной обдувке поверхности образцов стальной крошкой с размером частиц 0,5...2 мм при давлении сжатого воздуха  $P = 5...6$  атм. Для обкатки в один проход использовались шарики диаметром 5 мм. Экспериментально было выбрано усилие обкатки



$P = 23,5$  кгс, при котором достигалась хорошая чистота поверхности при достаточно высокой степени упрочнения. Диффузионное борирование проводилось по технологии, описанной выше.

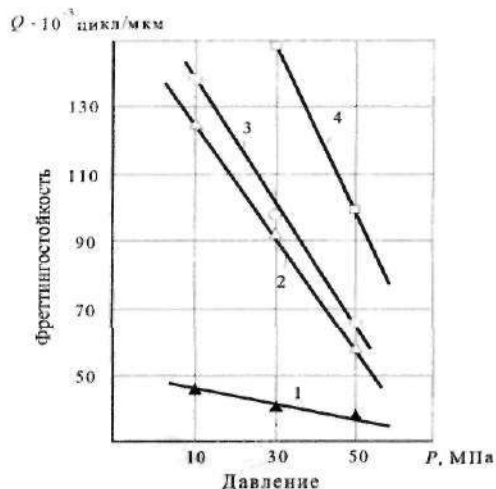


Рис. 5.2. Зависимость фреттингостойкости стали 45 от контактного давления ( $A = 0,05$  мм;  $f = 30$  Гц,  $N = 5 \cdot 10^5$  циклов): 1 — исходное состояние; 2 — виброшлифование с виброупрочнением; 3 — пневмодробеструйный наклеп; 4 — борирование

Эксперименты показали, что методы ППД (дробеструйный наклеп, виброшлифование с виброупрочнением) успешно конкурируют, а в ряде случаев и превосходят такие способы поверхностного упрочнения, как закалка ТВЧ и силицирование, а борирование по фреттингостойкости сопоставимо с алитированием [309].

Высокую эффективность методы ППД показали при испытаниях на фреттинг-усталость (рис. 5.3, 5.4). Крепление на образцах втулок, вызывающих фреттинг-коррозионное повреждение, приводит к двукратному снижению ограниченного предела выносливости (на базе  $2 \cdot 10^6$  циклов): с 545 до 270 МПа, а ограниченную долговечность более чем в 10 раз. Упрочнение поверхностным пластическим деформированием несколько повышает ограниченный предел выносливости стали 30ХГСА: на 7 % (дробеструйный наклеп) и на 14 % (обкатка). В то же время предел выносливости в условиях фрет-

На рис. 5.2 показано влияние поверхностных обработок на износостойкость при фреттинге стали 45 в нормализованном состоянии. Эффективность исследованных методов поверхностного упрочнения возрастает с уменьшением контактного давления. Так, если при давлении 10 МПа дробеструйный наклеп повышает фреттингостойкость стали в 3 раза, а борирование — в 5 раз, то при давлении 50 МПа эти показатели снижаются соответственно до 1,8 и 3.

тинга после ППД повышается более чем в 2 раза, тем самым полностью нивелируется эффект насадки втулок. Фреттинг-усталостная прочность образцов, упрочненных ППД, становится даже выше прочности образцов без насадок. Обработка шариком повышает условный предел выносливости при фреттинг-усталости стали 30ХГСА с 270 до 600 МПа.

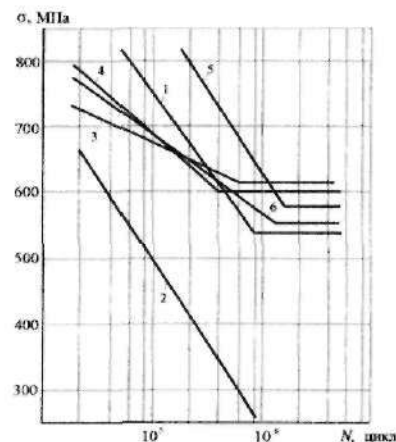


Рис. 5.3. Влияние ППД на усталостную прочность стали 30ХГСА: 1 — без ППД, без фреттинга; 2 — без ППД, с фреттингом; 3 — обкатка, без фреттинга; 4 — обкатка, с фреттингом; 5 — наклеп дробью, без фреттинга; 6 — наклеп дробью, с фреттингом

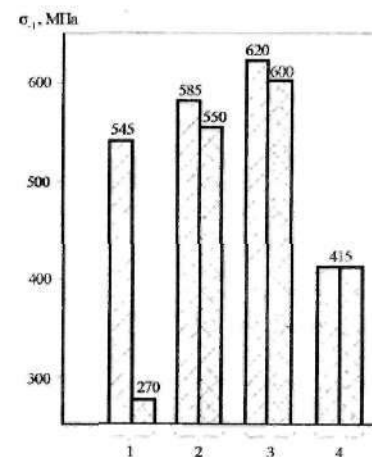


Рис. 5.4. Влияние поверхностного упрочнения на ограниченный предел выносливости стали 30ХГСА: 1 — без обработки; 2 — пневмодробеструйная обработка; 3 — обкатка шариком; 4 — борирование — без фреттинга; □ — с фреттингом

В процессе обработки шариком, кроме интенсивного дробления структурных составляющих стали, образуется упорядоченная ориентированная текстура волокнистого характера, для которой характерны анизотропия механических свойств с повышенной микропластичностью в направлении волокон. Такая структура поверхностного слоя с остаточными сжимающими напряжениями обладает высокой релаксационной способностью.

Испытания показали (см. рис. 5.3), что дробеструйная обработка повышает фреттинг-усталостную долговечность в 15 раз.

Влияние диффузионного борирования специфично тем, что хотя такое покрытие само снижает усталостную проч-

ность стали 30ХГСА, но при его наличии влияние фреттинг-вых втулок не проявляется. В результате усталостная прочность в условиях фреттинга повышается. Таким образом, и ППД, и борирование обеспечивают настолько эффективную деконцентрацию контактных напряжений в системе "образец-втулка", что влияние фреттинга, возникающего на границе контакта втулки с циклически деформируемым образцом, практически сводится к нулю.

Исключительная эффективность и простота методов упрочнения поверхностным пластическим деформированием делает их целесообразным и легко доступным для технического применения [147]. Остановимся на природе явлений, ответственных за эффективную способность ППД предупреждать развитие фреттинг-износа и фреттинг-усталости.

Холодная пластическая деформация значительно снижает макропластичность стали, увеличивая ее прочность и твердость. Например, прирост твердости для стали 45 составлял 70HV при деформации обжатия 40 % и 100HV – при 60-процентном обжатии [15]. Прирост микротвердости структурных составляющих стали – феррита и перлита – при 40-процентном обжатии равнялся соответственно 1000 и 1100 МПа. При ППД происходит дробление блоков мозаики, растут микроскажения, формируются в поверхностном слое остаточные напряжения сжатия [17, 26]. Однако, известно [17], что величина, знак и характер распределения остаточных напряжений, как и статическая прочность (твердость) поверхностного слоя, не являются основными факторами обеспечения динамической прочности металла. В условиях динамического (циклического, импульсного, ударного) нагружения ведущую роль приобретают такие реологические характеристики как чувствительность материала к концентрации напряжений (способность к релаксации напряжений) и вязкость разрушения, тесно связанные с неупругими явлениями и микропластичностью. Релаксация локальных напряжений зависит от плотности свободных дислокаций, их подвижности и распределения атомов внедрения. Тот факт, что после холодной пластической деформации резко снижается предел упругости стали, свидетельствует о росте ее микропластичности – характеристики, играющей определяющую роль в релаксации напряжений, имеющих дислокационную природу. Повышение микропластичности стали после деформации подтверждается существенным ростом внутреннего трения и его амплитудной зависимости [17, 26, 289], что связано со значительным повышением плотности незакрепленных подвижных дислока-

ций (рис. 5.5) [17]. Следует учитывать, что значительный вклад в общие потери на затухание для неупрочненной структуры высокого отпуска дает магнитоупругий гистерезис (рис. 5.5, кривая 2). Поэтому при больших напряжениях уровень внутреннего трения такой стали выше внутреннего трения неупрочненного мартенсита (кривая 1), в котором магнитные потери невелики.

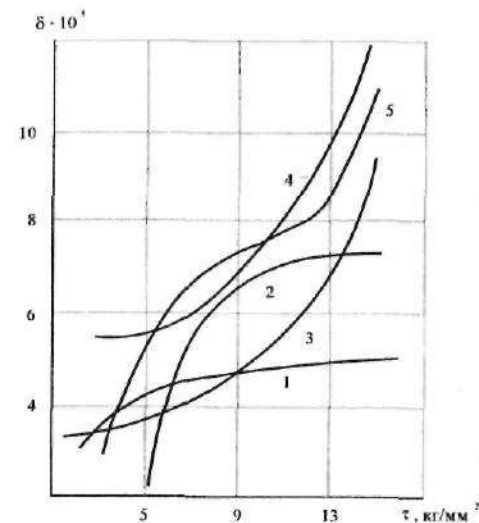


Рис. 5.5. Влияние ППД на амплитудозависимое внутреннее трение стали 30ХГСН2А: 1, 3 – закалка; 2, 4, 5 – высокий отпуск (1, 2 – без обработки; 3, 4 – наклеп дробью; 5 – обкатывание роликом)

Увеличение степени пластической деформации способствует росту амплитудозависимого внутреннего трения (рис. 5.6) [289], однако при этом в зависимости от условий нагружения может существовать оптимальная величина деформации, обеспечивающая высокую плотность подвижных дислокаций и экстремальное проявление неупругих явлений. Для нормализованной стали У8 при напряжениях выше средних она составляет 2,25 %. Дальнейшее повышение пластической деформации приводит к росту плотности дислокаций, сокращению длины их свободного пробега, накоплению у образующихся барьеров, уменьшению количества подвижных дислокаций, что способствует некоторому снижению проявления величины внутреннего трения, однако при этом его величина остается значительно выше по сравнению с исходным состоянием.

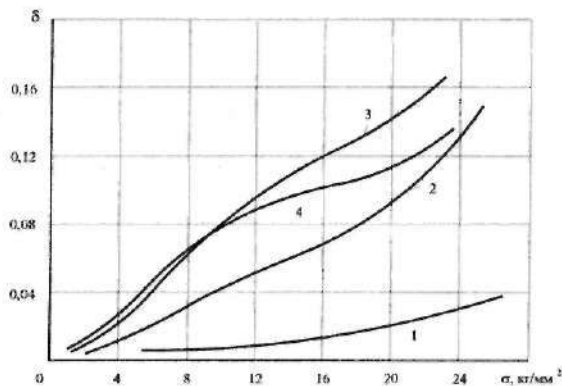


Рис. 5.6. Амплитудная зависимость внутреннего трения стали У8 после различной степени пластической деформации: 1 — исходное состояние (после нормализации); 2 — деформация 0,5 %; 3 — деформация 2,25 %; 4 — деформация 7,8 %

Субструктура стали, формирующаяся непосредственно после наклепа при пластической деформации и имеющая повышенную прочность и твердость при одновременно малом сопротивлении микропластическим деформациям, не является устойчивой. Следует учитывать, что холодная пластическая деформация стали значительно увеличивает также диффузионную подвижность как атомов железа, так и атомов внедрения (С + N) [15]. При выдержке такая сталь подвержена старению (естественному или искусственному), которое известно как статическое деформационное старение (СДС). При этом наблюдается снижение уровня амплитуднозависимого внутреннего трения и температурных максимумов затухания [15, 17, 71, 289]. В процессе статического последеформационного старения стали уменьшается подвижность дислокаций вследствие их блокировки атмосферами, сегрегациями или выделениями атомов внедрения, растет критическое напряжение отрыва дислокаций. Происходит дополнительное повышение макроскопической прочности  $\sigma_a$  и твердости; увеличивается также сопротивление малым пластическим деформациям (растет предел упругости и предел пропорциональности). Так, по данным [15], естественное старение стали 45 приводит к дополнительному приросту твердости  $\Delta H_V = 100 \dots 200$  МПа, а искусственное ( $200 \dots 300$  °С) — к приросту  $\Delta H_V = 250 \dots 350$  МПа после деформации сжатием в диа-

пазоне  $\varepsilon = 20 \dots 70$  %. При этом прирост предела пропорциональности составлял 300 МПа ( $\varepsilon = 20$  %) и 1400 МПа ( $\varepsilon = 70$  %).

При деформационном старении создаются условия для проявления в определенных температурных диапазонах релаксационных максимумов внутреннего трения, обеспечивающих высокую релаксационную способность стали при динамическом нагружении (например, при трении). Со скоплением и диффузионным перераспределением примесных атомов внедрения в поле дислокаций при циклическом нагружении связывают возникновение пика внутреннего трения в районе  $200 \dots 300$  °С (пик Кестера), высота которого увеличивается с ростом плотности дислокаций и степени старения [15, 141]. Характерно, что температурная локализация указанного пика внутреннего трения совпадает с температурами наиболее интенсивного протекания искусственного статического деформационного старения (СДС) и динамического деформационного старения (ДДС), о котором пойдет речь ниже. Установлено [67, 145], что независимо от вида упрочнения имеется линейное соответствие между приращением предела прочности и ростом высоты пика Кестера.

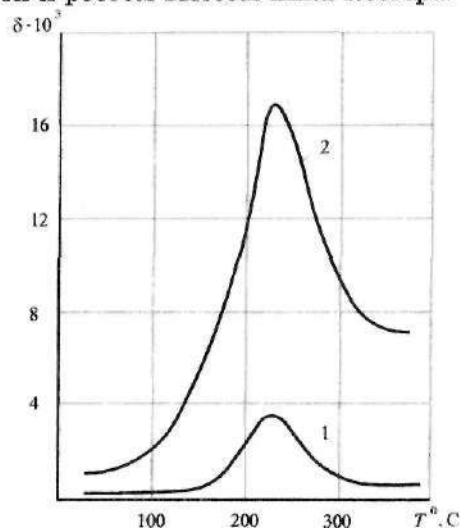


Рис. 5.7. Влияние наклепа на температурную зависимость внутреннего трения стали 30ХГСА ( $f \approx 2$  кГц): 1 — без наклепа; 2 — с пневмодробеструйным наклепом

Влияние пневмодробеструйного наклепа на температурную зависимость амплитуднонезависимого внутреннего трения стали 30ХГСА показано на рис. 5.7. Измерения проводились методом резонансного стержня при частоте  $\sim 2$  кГц. Видно, что поверхностная пластическая деформация приводит к многократному росту пика Кестера. Установлено [67], что независимо от вида упрочнения имеется линейное соответствие между приращением предела прочности и ростом высоты пика Кестера, связанного с ми-



грацией атомов. Известно, что параметры максимумов ВТ (высота, площадь) на температурных зависимостях коррелируют со склонностью материала к релаксации напряжений при динамическом нагружении: чем больше высота и площадь пиков, тем большая релаксационная способность материала [49]. Выявлено [67], что после деформирования растяжением и обжатием железа значительно возрастает фон ВТ и растет высота 40-градусного максимума ВТ (пика Сноэка). Сам пик становится более размытым по температуре и смещается в область более высоких температур. Поэтому, учитывая большую роль тепловых явлений в трибологических задачах, при интерпретации экспериментальных данных следует контролировать температурную зависимость внутреннего трения.

$Q^{-1} \cdot 10^4$

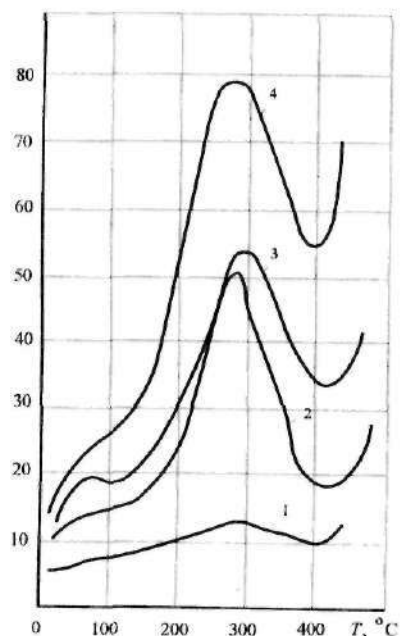


Рис. 5.8. Влияние пластического деформирования на температурную зависимость внутреннего трения стали 45Г17ЮЗ ( $f \approx 1 \text{ Гц}$ ):  
1 - без наклепа; 2 - наклеп 15 %;  
3 - наклеп 27 %; 4 - наклеп 55 %

На рис. 5.8 в качестве еще одного примера показано влияние на внутреннее трение аустенитной стали 45Г17ЮЗ пластической деформации волочением с различной степенью обжатия [66]. Наблюдающийся характерный для ГЦК-металлов пик внутреннего трения в районе 300 °C (пик Финкельштейна-Розина) обусловлен миграцией атомов углерода в аустените и с взаимодействием последних с дислокациями в твердом растворе под действием поля знакопеременных напряжений. С увеличением степени обжатия наблюдается рост высоты пика ВТ и площади под кривой зависимости ВТ от температуры, что характеризует повышение релаксационной способности материала.

Структура, формирующаяся в результате СДС, также не является устойчивой. При приложении динамической нагрузки и повышении температуры в условиях внешнего трения происходит частичная "расконсервация" элементов субструктуры с освобождением и перераспределением дислокаций и сегрегаций примесных атомов внедрения. Имея специфическую технологическую наследственность от холодной пластической деформации, сталь при трении вновь обретает микропластичность и при высокой плотности дислокаций (имеющихся и вновь генерируемых) в соответствующих температурно-скоростных условиях нагружения проявляет склонность к дополнительному упрочнению за счет динамического деформационного старения без существенной потери релаксационной способности.

Если для СДС необходимо и достаточно наведения деформацией свободных дислокаций и наличия атомов примеси в твердом растворе, то для протекания ДДС необходима реализация еще одного условия: динамического взаимодействия между генерируемыми в процессе нагружения дислокациями и примесными атомами [15]. Это возможно, когда скорость движения дислокаций, определяемая скоростью деформации, соизмерима со скоростью диффузии примесных атомов, которая существенно зависит от температуры. В этих условиях обеспечивается наиболее эффективная блокировка дислокаций атомами примеси и их скоплениями. Время ДДС невелико, поэтому сталь при определенных температурно-скоростных параметрах деформирования при внешнем трении приобретает повышенную прочность и твердость, сохраняя достаточную микропластичность за счет генерирования свежих подвижных дислокаций непосредственно в процессе деформации (трения). Благодаря этому в условиях внешнего трения уменьшается опасность возникновения хрупких релаксационных трещин критического размера и узлов схватывания. Следовательно, после ППД сталь, сохраняя достаточную прочность вследствие предварительного наклепа или превышая ее в результате динамического деформационного старения в самом процессе трения, имеет благоприятные реологические свойства, контролируемые релаксационную способность материала в зоне контакта. Износостойкость при этом обеспечивается значительной прочностью поверхностного слоя и высоким уровнем внутреннего трения, гарантирующим снижение динамической напряженности поверхностей контакта. Иначе говоря, при ППД и последующем ДДС формируется благоприятное соотношение высокой плотности малоподвижных дислокаций "леса" и количества подвижных

точечных и линейных дефектов, что обеспечивает близкое к оптимальному сочетание прочности (твердости) с достаточной релаксационной способностью стали в условиях динамического взаимодействия поверхностей контакта и повышенной температуры в зоне трения.

Высокие триботехнические свойства диффузионного слоя после борирования (рис. 5.2) также можно связать с реологическими свойствами композиции, формирующейся в результате химико-термической обработки. На поверхности диффузионного слоя преобладает фаза борида железа  $Fe_2B$  ( $H_u = 18000...19000$  МПа), при удалении от поверхности преимущественной становится фаза  $Fe_3B$  ( $H_u = 16000...17000$  МПа) [154]. Бориды в виде иглообразных столбчатых кристаллов, ориентированных перпендикулярно к поверхности, расположены в матричной основе, являющейся твердым раствором бора в железе. Бор, растворяясь в железе, по аналогии с углеродом и азотом, образует твердый раствор внедрения [265]. При этом его атомы, как указывалось выше, создают на дислокациях более прочные атмосферы. После насыщения железа бором на температурной зависимости внутреннего трения в районе  $40^\circ C$  появляется высокий пик (рис. 5.9) [265].

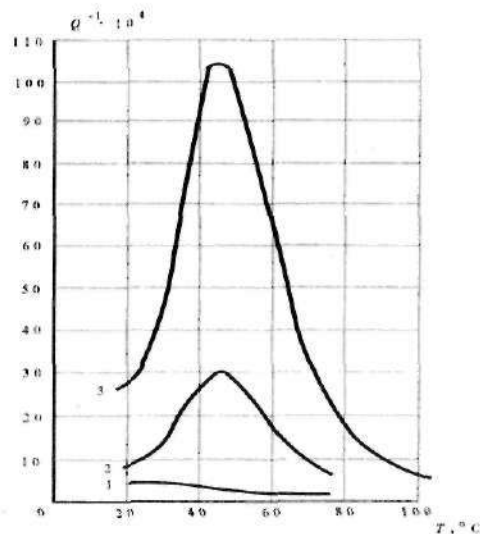


Рис. 5.9. Температурная зависимость внутреннего трения железа с различным содержанием бора после закалки ( $f \approx 1$  Гц):  
1 – без бора; 2 – 0,004 % В; 3 – 0,011 % В

Видно, что в достаточно широком температурном диапазоне твердый раствор бора в железе имеет высокое внутреннее трение, величина которого растет с увеличением содержания бора. Играя роль матрицы для твердых боридов, такой материал придает композиции высокую релаксационную способность, обеспечивая деконцентрацию локальных напряжений, возникающих при трении, следствием чего является высокая фреттингостойкость. Хотя борирование легированной стали (30ХГСА) снижает ее прочность в условиях обычной усталости (см. рис. 5.4), благоприятное влияние борирования при фреттинг-усталости, по-видимому, связано с тем, что в диффузионном слое сочетается и высокая твердость, и высокая релаксационная способность.

В процессе борирования происходит не только изменение механических характеристик материала, но и его химическое поведение при трении вследствие особенностей образования оксидов бора на контактирующих поверхностях. [212]. Характерной особенностью боридных соединений является их высокая стойкость против коррозии [234]. При нормальных условиях бор инертен к воде и на воздухе не окисляется. Для исследования трибохимического поведения боридных покрытий были проведены сравнительные испытания исходных образцов из нормализованной стали 45 и с покрытием при торцевом контакте плоскостей в условиях трения-скольжения, обеспечивающего наиболее интенсивное протекание трибохимических взаимодействий. Пара трения размещалась в герметичной камере. Условия испытаний: скорость скольжения  $V = 0,6$  м/с, удельная нагрузка  $P = 0,3$  МПа, среда – воздух.

Видно (рис. 5.10), что наложение процесса трения инициирует протекание химических взаимодействий борированной стали с компонентами окружающей среды, приводящих к поглощению кислорода и выделению водорода, однако их интенсивность значительно ниже по сравнению с трибохимическими процессами для исходной стали 45. Соответственно изменяется и величина износа. За время эксперимента она составляет для исходной стали 45 –  $0,1024$  г, а для борированной –  $0,0085$  г. Характеристикой, позволяющей оценить полноту протекания трибохимических реакций является удельное поглощение кислорода на единицу износа  $V_{O_2}/I$ . Для исходной стали 45  $V_{O_2}/I = 243$  см<sup>3</sup>/г, что соответствует преимущественному образованию смешанного оксида  $Fe_3O_4$ , а для борированной –  $V_{O_2}/I = 703$  см<sup>3</sup>/г.

Взаимодействие бора с кислородом приводит к образованию борного ангидрида

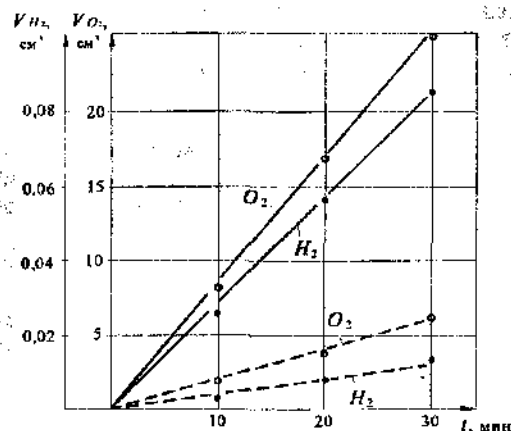
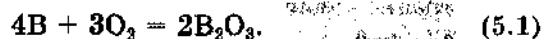


Рис. 5.10. Кинетика трибохимических реакций поглощения кислорода и выделения водорода для стали 45 исходной (сплошные линии) и борированной (пунктирные линии)

Отношение расходуемого объема кислорода на окисление 1 грамма бора по реакции (5.1) составляет  $1554 \text{ cm}^3/\text{г}$ . Однако диффузионный борированный слой содержит не чистый бор, а фазы боридов железа  $[154] \text{ FeB}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ , и именно они в ходе трения будут окисляться. Объем кислорода, необходимый для окисления 1 грамма  $\text{FeB}$  составляет  $910 \text{ cm}^3$ , а  $\text{Fe}_2\text{B}$  –  $696 \text{ cm}^3$ . Полученная величина отношения  $V_{O_2} / I = 703 \text{ cm}^3/\text{г}$  лежит в указанном интервале значений, что свидетельствует об обеспечении полноты трибоокисления борированного слоя в ходе трения. При этом интенсивность трибохимических взаимодействий слабая, что связано с инертностью боридов к химическому взаимодействию и необходимостью накопления на поверхности трения достаточно высокой энергии для их инициирования. Вместе с тем, это повышает энергоемкость диссипации энергии на единицу износа в случае отсутствия протекания реакций в твердых фазах – схватывания.

Таким образом, низкая химическая активность образующегося при борировании диффузионного слоя и его высо-

кие релаксационные свойства, обеспечивающие эффективную диссипацию подводимой механической энергии через неповерхностные реологические процессы и поддержание на поверхности трения минимальных по количеству и оптимальных по составу вторичных структур в сочетании с высокими механическими свойствами слоя, обеспечивают значительную износостойкость боридных покрытий.

Из вышесказанного следует, что фреттингостойкая структура металла должна релаксировать опасные пиковые напряжения, возникающие по тем или иным причинам при динамическом контактом нагружении. В таких условиях механизмы релаксации напряжений тесно связаны с различными видами диссипации подводимой к трибосистеме механической энергии. Наиболее важным, с точки зрения износостойкости, является рассеяние энергии в парах трения за счет несовершенной упругости контактирующих материалов [304, 307]. Механизмы этого вида диссипации в условиях циклического или импульсного нагружения описываются в терминах внутреннего трения.

Следовательно, действие в трибосистеме благоприятных механизмов внутреннего трения является важным фактором снижения динамической напряженности поверхностей внешнего трения. Наиболее благоприятными, не приводящими к структурной повреждаемости, являются амплитудно-независимые (релаксационные) и некоторые гистерезисные механизмы внутреннего трения, ответственные за формирование релаксационных пиков и фона внутреннего трения. При наличии высокого, не связанного с накоплением структурных дефектов, внутреннего трения, превращение механической энергии в тепловую локализуется в тонких поверхностных слоях трибосистемы, что приводит к деконцентрации локальных напряжений и росту температурного градиента по глубине, вызывающему, в свою очередь, благоприятный положительный градиент механических свойств, который способствует предотвращению орупчивания материала [139].

Поверхностное пластическое деформирование и последующее возможное СДС создают условия для более интенсивного развития в процессе фреттинга динамического деформационного старения и проявления пиков релаксационного внутреннего трения. Другими словами, в этом случае можно говорить о фреттинге не как о деструктивном процессе, а как о дополнительном упрочняющем факторе, действующем в условиях вибрационного контактного взаимодействия. Ясно, что такая роль может менее проявляться в тяже-



лых режимах трения (например, с ростом контактного давления, см. рис. 5.2). Поэтому следует различать режимы фреттинга, улучшающие триботехнические свойства поверхностей контакта и режимы, при которых не реализуются благоприятные механизмы внутреннего трения, что вызывает значительные повреждения. В первом случае проблема фреттинг-коррозии теряет свою остроту.

**5.1.2 Полимерные покрытия.** Наиболее перспективными покрытиями, позволяющими не только снизить коэффициент трения и предотвратить металлический контакт, но и обладающими высокими демпфирующими свойствами [18], способствующими повышению их износостойкости являются полимерные покрытия [220].

Полимерные антифрикционные покрытия с успехом используются, в узлах трения машин при значительных нагрузках (и в ряде случаев без смазки), при этом обеспечивается низкий коэффициент трения и небольшой износ [7, 74, 87, 136, 365]. Применение тонкослойных покрытий даст возможность при малых затратах и сравнительно простой технологии реставрировать изношенные детали, используемые в узлах трения.

Для улучшения антифрикционных свойств, повышения износостойкости, уменьшения влагопоглощения и изменения других свойств покрытий в их состав вводят наполнители: дисульфид молибдена, графит, слюду, двуокись титана и т.д. [119, 341, 344, 360].

В настоящее время накоплен определенный опыт применения полимерных покрытий в узлах трения скольжения [24]. Полимерные покрытия успешно применяются при изготовлении подшипников скольжения, работающих в самых разнообразных условиях, опор скольжения и в уплотнениях машин [123, 349]. Имеет богатый экспериментальный материал по исследованию износостойкости и антифрикционных характеристик полимерных материалов.

Работ, посвященных изучению эффективности применения полимерных материалов в узлах, подтвержденных разрушению фреттинг-коррозией, недостаточно, чтобы сделать вывод о целесообразности их использования в условиях виброперемещений сопряженных поверхностей. Так, например, авторы [176] определяли износостойкость пленок ЛК-4, МПС-1 и ПФЭ-2/10 при заведомо высоких удельных нагрузках (100...300 МПа) и при схеме испытаний, когда оценить их

работоспособность не представляется возможным. В настоящее время для работы в условиях фреттинг-коррозии и усталости разработано сравнительно мало эффективных композиций. Одной из них является покрытие на основе эпоксидной смолы с добавкой дисульфида молибдена и порошка свинца – ВАП-3 [335, 350, 363]. В общем случае композиция ВАП-3 дает удовлетворительные результаты. Однако, применение ВАП-3 в качестве заполнителя для болтовых соединений из нержавеющей стали и титановых сплавов приводит к снижению долговечности в 2 раза.

Для повышения износостойкости в условиях фреттинг-коррозии исследовали полимерное покрытие на основе фторопласта – 32Л (Фт-32Л) наполненное дисульфидом молибдена, графитом и ингибитором коррозии – натрий тетраборнокислым.

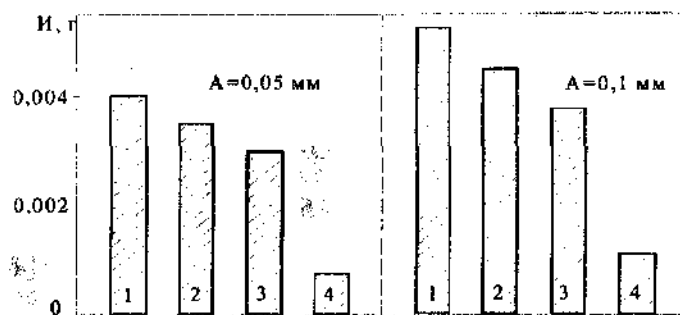


Рис. 5.11. Изнашивание при фреттинг-коррозии высокопрочных сталей с полимерными композициями при различной длительности испытаний: 1 – без покрытия; 2 – ВАП-3; 3 – Фт-32Л + 5 % MoS<sub>2</sub> + 20 % графита; 4 – Фт-32Л + 5 % MoS<sub>2</sub> + 20 % графита + 10 % натрия тетраборнокислого. Длительность испытаний: 1 – 5 часов; 2, 3 – 15 часов; 4 – 60 часов

Испытания проводились на образцах из стали 40ХНМА, на которые одевались разрезанные втулки из одноименного материала и стягивались комутом с контролируемым усилием затяжки  $M_3 = 1,4 \text{ Н} \cdot \text{м}$ . Нанесение покрытия осуществлялось на термообработанные образцы. Исследования, проведенные в условиях фреттинг-коррозии (рис. 5.11) показали высокую износостойкость полимерных покрытий на основе фторопласта – 32Л. Нанесение комплексного покрытия с добавками дисульфида молибдена, графита и натрия тетраборнокислого позволяет снизить интенсивность изнашивания в

55...60 раз в сравнении с парой трения без покрытия и в 14...18 раз в сравнении с полимерными покрытиями ВАП-3 и на основе фторопласта с добавками только дисульфида молибдена и графита. Испытанное покрытие одинаково эффективно не зависимо от амплитуды скольжения. Это связано с тем, что полимерные покрытия обеспечивают демпфирование напряжений в зоне контакта благодаря их эластичности [24], обладают высоким внутренним трением, хорошо снижают вибрацию, предохраняют металлические поверхности от контакта с коррозионно-активной средой.

Таким образом, полученные данные показывают перспективность использования композиционного полимерного покрытия для повышения износостойкости сопряженных пар и повышения длительной прочности трибосистем.

**5.1.3. Газотермическое напыление.** Процесс внешнего трения реализуется в тонком поверхностном слое материала. Основными требованиями к которому, исходя из полученных результатов исследований, с целью минимизации износа, являются обеспечение высокой несущей и демпфирующей способности. Это может быть достигнуто использованием порошковых сплавов определенного состава, наносимых на упрочняемую поверхность газотермическим напылением с оплавлением [220].

Высокими механическими и эксплуатационными свойствами: твердостью, теплостойкостью, сцеплением с основой характеризуется сплав ПГ-СР4 (Н70Х17С4Р4) ГОСТ 21448-75 на никелевой основе с добавками хрома, кремния, бора и углерода [28]. Микроструктура получаемого покрытия представляет собой хромоникелевый  $\gamma$ -твердый раствор, содержащий, вследствие наличия малорастворимого в никеле бора, фазу  $Ni_3B$ . Наличие хрупкой структурной составляющей  $Ni_3B$  снижает демпфирующие свойства сплава и повышает его предрасположенность к износу при динамическом контактировании поверхностей.

Высокими демпфирующими способностями, обусловленными вязкой аустенитной структурой, характеризуются высокомарганцевые сплавы на основе железа [38, 44, 286]. Происходящее под влиянием наклепа упрочнение марганцевого аустенита и превращение его в мартенсит при деформациях обеспечивает протекание в ходе трения структурной релаксации, способствующей эффективной деконцентрации возникающих пиковых напряжений, что должно оказывать благоприятное влияние на износостойкость материала.

Для получения комбинированного композита на основании опыта использования механических связей порошков на основе никеля и железа [295] была составлена смесь, состоящая из 80 % сплава Н70Х17С4Р4 и 20 % 65Х25Г13Н13.

Покрытия наносили методом газотермического напыления с оплавлением для повышения однородности сплава и улучшения сцепления с основой на лабораторные образцы в виде дисков диаметром 42 и толщиной 5 мм. Толщина оплавленного покрытия после шлифования составляла 0,6 мм.

Учитывая, что значительное число узлов трения работают в условиях абразивного изнашивания, изнашивающим материалом был выбран полимер СФД (сополимер формальдегида с диоксолоаном), содержащий 30 % мас. наполнителя  $Al_2O_3$ , зернистостью 40/28 мкм и микротвердостью 20...21 ГПа. Испытания проведены по контактной схеме: металлический диск с покрытием – три полимерных штыря с суммарной площадью 20 мм<sup>2</sup>. Условия испытания: удельная нагрузка 7 МПа; скорость скольжения – 1,0 м/с; время испытаний – 1 час. Металлический образец охлаждался водой. Износостойкость оценивали по потере массы образцов.

В результате проведенных сравнительных исследований установлено, что износостойкость сплава, содержащего демпфирующую компоненту выше исходного ПГ-СР 4 в 1,65 раза. При этом наблюдается незначительное снижение его твердости с 55...59 HRC до 48...52 HRC.

Таким образом, сочетание высоких механических свойств базового сплава Н70Х17С4Р4 и демпфирующих свойств железо-марганцевой структурной составляющей позволяет получить композит обладающий высокой износостойкостью.

**5.1.4. Электроискровое легирование.** Проблема получения рабочих поверхностей деталей машин и аппаратов с заданными физико-химическими свойствами очень сложна, поскольку, с одной стороны, эти требования все более возрастают как по количеству, так и по величине параметров, с другой стороны нет универсального способа обработки поверхности, способного удовлетворить эти требования. Как следствие этого возникает необходимость комбинированного применения традиционных методов упрочнения деталей (цементация, азотирование и др.) в сочетании с новыми способами легирования металлических поверхностей [70].

Поскольку во многих случаях требования, предъявляемые к основному металлу детали и ее поверхности, сильно отличаются, приходится поверхность детали подвергать

дополнительной обработке – легировать, то есть улучшать, изменять ее свойства до заданных требований. К числу сравнительно недавно появившихся новых способов легирования металлических поверхностей относится электроискровой способ легирования (ЭИЛ), т.е. процесс перенесения заданного материала на обрабатываемую поверхность искровым электрическим разрядом. Метод позволяет использовать любые токопроводящие материалы для нанесения поверхностных слоев высокой сцепляемости, с регулируемыми физико-механическими свойствами [54, 248]. К преимуществам метода следует отнести возможность варьирования структурой и составом покрытий в широких пределах [207], проводить на строго ограниченных участках обрабатываемой поверхности сложнейшие микрометаллургические процессы, протекающие в экстремальных условиях, чрезвычайно большое сцепление наносимого слоя с обрабатываемой поверхностью, универсальность метода и простоту обслуживания оборудования, незначительный нагрев и отсутствие деформаций материала основы. Важным преимуществом электроискрового метода обработки металлов является возможность восстановления размера изношенных деталей.

Среди традиционных методов упрочнения поверхностей деталей широкое распространение получило азотирование. При этом наибольшее распространение в настоящее время получает процесс азотирования ионизированным азотом в плазме тлеющего разряда (ионное азотирование) [105, 106, 108, 158, 159]. Ионное азотирование имеет ряд преимуществ: большую скорость насыщения; получение диффузионных слоев заданного фазового состава и строения; возможность проведения регулируемых процессов азотирования; сохранение размеров и форм изделий в процессе обработки и высокий класс шероховатости поверхности; возможность азотирования пассивирующихся материалов без дополнительной депассивирующей обработки; экономичность процесса.

В связи с разнообразными достоинствами вышеуказанных методов была разработана технология получения комбинированных покрытий, подтвержденная патентом [323], основанная на совместном применении ЭИЛ с процессом азотирования формируемых слоев. Использование комбинированных покрытий дает возможность создавать поверхностные слои с заранее заданными и самыми разнообразными физико-химическими и механическими свойствами [107, 109, 122].

Для нанесения покрытий ЭИЛ был разработан и изготовлен прибор – источник импульсов [110], характеризую-

щийся большим числом режимов работы. Технические данные прибора: напряжение на электродах от 60 до 100 В; емкость разряда от 60 до 810 мкФ; частота разряда от 10 до 50 Гц. Прибор работает от сети переменного тока напряжения 220 В. Контроль разрядного тока осуществляется по стрелочному указателю находящемуся на лицевой панели прибора. Режим обработки поверхности может быть как ручной, так и механизированный.

Существующие приборы ЭИЛ для реализации процесса накопления и разряда электрического импульса снабжены вибраторами, удерживающими электрод и обеспечивающими периодичность касания электродом поверхности детали. Способ закрепления вибратора, особенно при механизации процесса электроискрового легирования, оказывает существенное влияние [82, 232, 274] на такие характеристики покрытия, как чистота поверхности, сплошность и толщина слоя. Наиболее рациональным вариантом закрепления вибратора является установка дополнительного демпфирующего устройства, которое помогает избежать “паразитных” колебаний. В созданном нами приборе за счет использования оригинальной электрической схемы и соответствующих комплектующих, вибратор вообще отсутствует, что значительно упрощает конструкцию и позволяет проводить нанесение покрытия при непрерывном касании легирующим элементом поверхности упрочняемой детали.

Поверхностные слои металлов, в частности железа и стали, могут химически взаимодействовать с окружающей средой в процессе их обработки импульсными электрическими разрядами. Исследованиями [217] выявлено, что при ЭИЛ пар латунь (Л-59)-сталь (Ст3) и медь-сталь (Ст3) в среде керосина происходит интенсивное разложение среды, сопровождающееся повышением выхода газообразных продуктов:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  и др. с увеличением энергии импульса. На основании данных о выходе и составе газообразных продуктов были рассчитаны тепловые эффекты суммарных реакций разложения и установлено, что доля энергии, идущая на химические реакции изменяется от 4,24 до 13,15 %. Наиболее часто процесс электроэрозионной обработки поверхности проводится на воздухе, основными химически активными компонентами которого являются кислород и пары воды. Исследования продуктов эрозии при разрядах между железными электродами (армко-железо) в воде показали наличие в них окислов и гидроксидов [177]. При прочих равных условиях общее количество окислов в продуктах эрозии состав-



ляло для электродов из армко-железа примерно 50...60 %, цинка – 50 %, меди – 40 %, алюминия – 10 %, олова – 10 %.

Процесс насыщения обрабатываемой электрическими импульсами поверхности инертными соединениями – окислами будет снижать вероятность развития в ходе трения реакций в твердых фазах – схватывания, и с этой точки зрения является благоприятным. Однако, с другой стороны, образующиеся при ЭИЛ окислы металлов ухудшают свойства получаемых покрытий [16], способствуют поддержанию дугового разряда и снижают сцепление переносимого металла с основой. Загрязнения различного рода оказывают весьма сильное влияние и на сплошность покрытия, препятствуя соединению между собой более крупных частиц переносимого металла. В результате обрабатываемая поверхность оказывается покрытой отдельными крупными шарообразными каплями, между которыми находятся загрязнения. Кроме того, присутствие в поверхностном слое окисных продуктов значительно затрудняет последующее проведение процесса азотирования [246] полученных электроискровым легированием покрытий.

Исходя из этого, на электрод была изготовлена специальная насадка, позволяющая удалять кислород из зоны электроискрового легирования ее обдувкой нейтральным газом (аргоном, азотом), подаваемым под давлением [203]. Это предотвращает образование окисных продуктов на легирующем и легируемом элементах и способствует улучшению качества получаемых покрытий. Кроме того, проведение процесса электроэрозионной обработки в среде газообразного азота создает предпосылки для образования нитридов металлов непосредственно в ходе ЭИЛ за счет высококонцентрированного преобразования электрической энергии, достигающей до 30000 Дж/мм<sup>3</sup> и мощностью до сотен киловатт [316].

Перенос материала анода на катод и взаимодействие между ними способствует изменению физико-химических свойств поверхности. Варьирование свойств электродных материалов позволяет получить более широкий спектр характеристик легированного слоя. В то же время выбор материалов электродов определяет химический и фазовый состав покрытия. Анализ работ [315] показал сугубо интуитивный, даже случайный выбор материала легирующего электрода безотносительно к назначению покрытия и физико-химическим особенностям подложки.

Высокие физико-химические свойства тугоплавких металлов IV–VI групп делают их привлекательными для ЭИЛ с

целью повышения износостойкости поверхностей [247]. Это может быть достигнуто образованием на поверхности химических соединений легирующих металлов и основы. Железо и его сплавы относятся к металлам, способным к донорно-акцепторному взаимодействию с переходными металлами IV–VI групп с образованием интерметаллидов. Установлено [36], что в процессе ЭИЛ способность к образованию интерметаллидов и глубина их проникновения в подложку уменьшается в ряду  $Me^{IV}-Me^{VI}$  в связи с уменьшением в этом направлении донорной способности металла.

При выборе легирующих элементов для получения комбинированных покрытий необходимо учитывать особенности процесса нитридообразования и свойства соединений. Устойчивость нитридов возрастает в следующей последовательности [158]:



Видно, что наиболее устойчивые нитридные фазы образуют металлы IV–V групп. В этом же порядке облегчается их получение. Если нитриды Fe и Mn можно получить только при азотировании в среде, когда выделяется атомарный азот, то нитриды металлов IV–VI групп образуются при нагреве в среде молекулярного азота.

Таким образом, с учетом особенностей ЭИЛ и последующего азотирования предпочтительными тугоплавкими металлами, предназначенными для легирования железа и его сплавов с целью получения высококачественных комбинированных покрытий являются металлы IV группы, к которым относятся титан и цирконий.

Испытания комбинированных покрытий проводили на сталях 40X и 38X2МЮА с первоначальным нанесением на поверхность тугоплавких металлов Ti и Zr с последующим азотированием полученного слоя в тлеющем разряде. После ЭИЛ поверхность образцов шлифовалась до  $R_a = 0,2$  мкм.

Исследование микротвердости комбинированного покрытия на стали 40X (табл. 5.1) показало ее возрастание до 10000...11000 МПа и зависимость от температуры азотирования. При температуре 650 °С происходит упрочнение покрытия на основе титана до 10000 МПа и разупрочнение поверхности покрытой цирконием. Повышение температуры до 750 °С способствует упрочнению комбинированного покрытия на основе циркония и снижению микротвердости для титанового. При наиболее высокой температуре 850 °С все образцы разу-

прочнены. Использование комбинированных покрытий на стали 38Х2МЮА способствует более значительному повышению микротвердости поверхности – до 18000...20000 МПа. Поскольку комбинированные покрытия на основе титана и циркония имеют близкие физико-механические свойства, то дальнейшие исследования проводили на покрытиях с титаном.

Таблица 5.1

Характер поверхности	Микротвердость покрытий, МПа	
	Титан	Цирконий
Исходная: для легирующего элемента	1540	952
Основы, сталь 40Х	2530	2530
После ЭИЛ	5500	7000
После азотирования в тлеющем разряде, °С		
650	10000	6200
750	5700	11000
850	5900	3600

Одной из важных характеристик электроэрозионного покрытия является прирост его толщины. При ЭИЛ толщина комбинированного покрытия может достигать 50 мкм и более, однако, кроме всего прочего, она зависит от числа проходов электрода по поверхности (рис. 5.12).

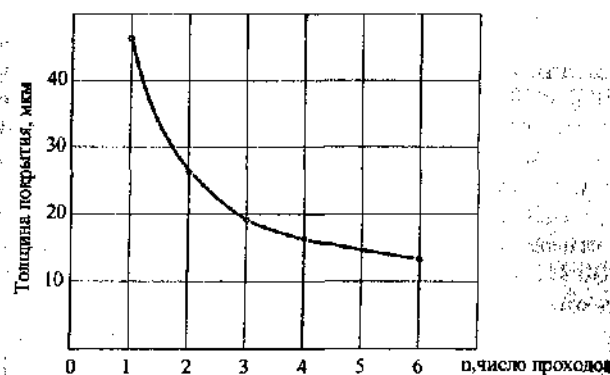


Рис. 5.12. Зависимость толщины слоя покрытия от числа проходов (n) электродом по поверхности

После первого прохода толщина получаемого слоя максимальна, с увеличением же числа проходов она снижается. Первоначально созданный слой характеризуется достаточно большой дискретностью и неоднородностью покрытия. Поэтому несмотря на то, что при повторном проходе электрода наблюдается снижение толщины покрытия, рекомендуется делать 2–3 прохода электродом, так как при этом увеличивается равномерность нанесения упрочняющего слоя и повышается класс чистоты поверхности. При дальнейшем повторении разрядов наступает в определенном смысле динамическое равновесие: в одном разряде слой наносится, в другом разрушается, что приводит к установлению его средней толщины, соизмеримой с глубиной эрозионной лунки.

Образцы из стали 40Х после электроискрового легирования титаном и шлифовки были подвергнуты ионному азотированию при  $t = 650^\circ\text{C}$ . Для идентификации химических соединений, присутствующих на поверхности был проведен рентгеноструктурный анализ комбинированного покрытия. Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре “Дрон-3М”. Условия испытаний: рентгеновская трубка “кобальт”, напряжение  $U = 40$  кВ, ток  $I = 20$  мА, скорость движения образца  $3^\circ$  в минуту, диапазон исследованных углов от  $11$  до  $140^\circ$ . Анализ полученной рентгенограммы (табл. 5.2) по характерным пикам показал, что выявленным межплоскостным расстоянием, исходя из стандартных таблиц [173], соответствует нитрид титана TiN. Таким образом, рентгеноструктурный анализ образцов подтверждает наличие на поверхности комбинированного покрытия.

Таблица 5.2

Рентгеноструктурное исследование комбинированного покрытия

Покрытие	$2\theta$	$\theta$	$\sin \theta$	$d/n$
TiN	$42^\circ 49'$	$21^\circ 43' 30''$	0,365012	2,4504
TiN	$49^\circ 50'$	$24^\circ 55'$	0,421299	2,1230
TiN	$73^\circ 22'$	$36^\circ 41'$	1,597391	1,4972

Износостойкость комбинированных покрытий исследовалась на торцевой паре трения, выполненной в виде колец диаметром  $D \times d = 34 \times 25$  мм при скорости скольжения  $V = 1,2$  м/с и удельной нагрузки  $P = 15$  МПа в среде индустриального масла И20. Замер линейного износа образца проводился по 15 точкам и контролировался гравиметрическим методом. Изучение элементного химического состава покрытия прово-

длии на сканирующем кристаллодифракционном рентгеновском спектрометре "Спектроскан" [102]. Работа спектрометра основана на последовательном выделении линий характеристического рентгеновского флюоресцентного излучения исследуемого образца, облучаемого острофокусной маломощной рентгеновской трубкой. Диапазон определяемых элементов от  $\text{Ca}_{20}$  до  $\text{U}_{92}$ . Предел обнаружения  $- 10^{-4} \dots 10^{-3} \% \text{ мас.}$

Проведенные исследования (рис. 5.13) выявили высокую износостойкость предлагаемого комбинированного покрытия. Применение электроискрового легирования поверхности титаном с последующим азотированием позволяет, в зависимости от технологических параметров ЭИЛ, повысить износостойкость контактирующей пары в 2...5 раз. Высокая износостойкость формируемых слоев связана с проявлением комплекса их свойств.

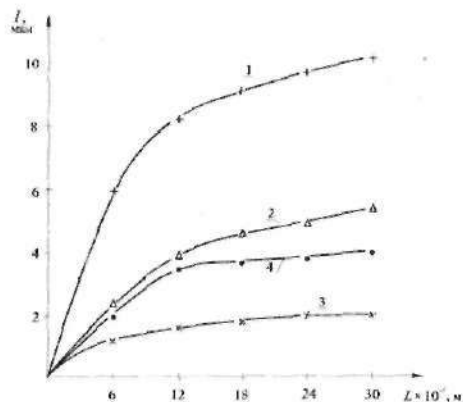


Рис. 5.13. Зависимость износа от пути трения для стали 40X исходной (1) и упрочненной комбинированным покрытием на основе Ti при различной емкости разряда ЭИЛ: 2 – 60 мкФ; 3 – 210 мкФ; 4 – 810 мкФ

Дискретный характер комбинированного покрытия, обусловленный особенностями электроискрового легирования и различными свойствами образующихся на поверхности нитридов металлов способствует проявлению реологических механизмов рассеивания подводимой при трении внешней энергии. Сочетание на поверхности диффузионно связанных между собой зон с высокой несущей способностью – нитрида титана и переходных участков упрочненного и исходного материала основы, обладающих реологически более подвижной структурой будет обеспечивать снижение динамической на-

пряженности контактирующих поверхностей при сохранении высокой износостойкости. Это подтверждается резким в 10...100 раз, в зависимости от нагрузки, возрастанием интенсивности изнашивания пары трения в случае нанесения электроискрового покрытия на закаленную сталь, по сравнению с нормализованной, несмотря на повышение твердости получаемого покрытия [186]. Основной причиной наблюдаемого увеличения изнашивания является проявление в закаленной стали процессов динамического старения (ДС) (отпуск под напряжением) [210] вследствие передеформирования материала поверхности при ЭИЛ под воздействием импульсных тепловых, электрических и механических нагрузок. В результате чего происходит стабилизация структуры стали, резкое снижение ее релаксационной способности и падение износостойкости. Для нормализованной же стали проявление реологических механизмов диссипации энергии сохраняется.

Кроме того, вследствие изменения тонкой структуры материала при азотировании, возможно проявление и релаксационного внутреннего трения. При упругом соударении ионов азота с атомами кристаллической решетки в тонком поверхностном слое металла плотность дислокаций возрастает [31], достигая максимума в зоне глубиной 0,05 мм. Рост плотности дислокаций и их взаимодействие с внедренными атомами азота в ходе динамического контактирования поверхностей может обуславливать возникновение максимумов внутреннего трения – Сноека и Кестера [226], что также благотворно сказывается на износостойкости материала [307]. При этом на проявление реологических свойств может оказывать влияние различная концентрация азота в нитридном слое покрытия: для основы – железа она колеблется от 5,9 до 15 % мас. [158], а для легирующего элемента – титана составляет 22,6 % [246].

Также, получаемая дискретность покрытия облегчает доступ сказывающей среды к трущимся поверхностям, благоприятствует накоплению смазки в зоне контакта и способствует эвакуации изношенных частиц во впадинах покрытия.

Комбинированные покрытия могут быть получены при различных энергетических условиях процесса ЭИЛ. Проведенные исследования по влиянию емкости разряда на износостойкость комбинированных покрытий показали (рис. 5.13), что при данных условиях трения наиболее износостойкими получаются покрытия при средней емкости разряда  $C = 210 \text{ мкФ}$ , а при низкой  $C = 60 \text{ мкФ}$  и высокой  $C = 810 \text{ мкФ}$  величина износа увеличивается. Это связано с различием состава и свойств получаемых покрытий.



При низкой энергии разряда объем материалов, вступающих во взаимодействие при прохождении единичного импульса малый, поэтому переходная зона (зона, где наблюдается значительное изменение содержания материалов по глубине слоя) будет меньше и более четко выражена, чем при большой энергии импульса [88, 104, 208]. Однако низкая энергия импульса и малый объем материала основы, принимающий участие в процессе ЭИЛ способствует насыщению поверхности легирующим элементом. И наоборот, высокая энергия разряда будет приводить к снижению концентрации в поверхностном слое легирующего элемента и повышению толщины покрытия за счет увеличения объемов материалов катода и, частично, анода вступающих во взаимодействие. Это подтверждается результатами исследований содержания в поверхностном слое титана, проведенных с помощью рентгеноспектрального анализа, и получаемого прироста толщины покрытия, которые составляют при емкости разряда 60, 210 и 810 мкФ, соответственно, 48 % мас. и 3 мкм, 35 % мас. и 12 мкм, 15 % мас. и 20 мкм.

Таким образом, при малой емкости разряда образующееся покрытие слишком тонкое, чтобы выдержать высокие нагрузки при трении. Высокая емкость импульса способствует максимальному ударному воздействию на поверхность, образованию довольно толстых слоев, однако приводит к уменьшению содержания тугоплавкой составляющей слоя, что негативно влияет на износостойкость покрытия. Наиболее оптимальное сочетание реологических и физико-химических свойств, способствующих значительному повышению износостойкости покрытия, проявляется при среднем уровне энергетического импульса  $C = 210$  мкФ.

Одним из перспективных направлений использования технологии электроискрового легирования является нанесение на поверхность трущихся деталей антифрикционного покрытия [197]. Среди неметаллов (Si, B, C, O, N) наиболее технически применимым для ЭИЛ является графит. Соединения с углеродом, в которых  $d$  – электроны металла переходят на  $2p$ -состояния металлоида с образованием полярной ковалентной связи, характеризуются повышенной износостойкостью и химической инертностью по сравнению с металлами [167].

Наиболее широко графит применяется в виде тонких покрытий на рабочих поверхностях деталей. Существует несколько принципиально различных методов нанесения покрытий [167, 218, 277], существенным недостатком которых

является адгезионное сцепление наносимого слоя с подложкой, что является причиной небольшой долговечности покрытия. Использование графитизированных чугунов и сталей [238, 244] является перспективным в повышении противозносных свойств металла, но наличие в составе основы примесей может негативно влиять на прочностные характеристики материала.

Предлагаемый нами метод электроискровой графитизации позволяет создавать на рабочих поверхностях, без изменения свойств основы, антифрикционный слой, имеющий наиболее прочное диффузионное сцепление с матрицей. Среди металлов, в связи с выявленными эффектами снижения износа [53, 180], заслуживает внимания для легирования поверхности – медь.

Исследование антифрикционных покрытий проводилось на стали ХВГ. В качестве покрытий использовались: медь, графит и комбинированное: медь + графит. Антифрикционные покрытия наносились методом ЭИЛ при следующих режимах: медь: емкость разряда  $C = 120$  мкФ, напряжение между электродами  $U = 80$  В; графит:  $C = 270$  мкФ,  $U = 70$  В. Медно-графитовое покрытие получалось в два этапа – сначала поверхность образца обрабатывалась медью, после чего легировалась графитом. При этом после нанесения на поверхность образца графита происходит восстановление меди и покрытие приобретает характерный медный цвет.

Исследование микротвердости образцов (табл. 5.3) выявило практически независимое от используемого материала электрода значительное упрочнение поверхности после электроискрового легирования.

Таблица 5.3

Микротвердость антифрикционных покрытий

Параметр	Основа (сталь ХВГ)	Электроискровое легирование		
		Медь	Графит	Медь+графит
Микротвердость, МПа	2780	8160	8690	8240

Испытания на износостойкость (рис. 5.14, а) показали снижение износа в 2...3 раза при нанесении на образец антифрикционного покрытия. Лучший результат дает легирование поверхности графитом, что связано с резкой анизотропией его механических свойств, приводящей к локализации сдвиговых деформаций внутри графитизированного слоя [30].

Наличие в покрытии меди способствует пластификации поверхности и оптимизации процесса трения и износа. Медь относится к достаточно пластичным металлам, обладающим низкой прочностью на срез, и может применяться в виде тонких пленок на более твердой основе для обеспечения смазки, предотвращая схватывание. Поведение металлических пленок как смазок во многом напоминает поведение

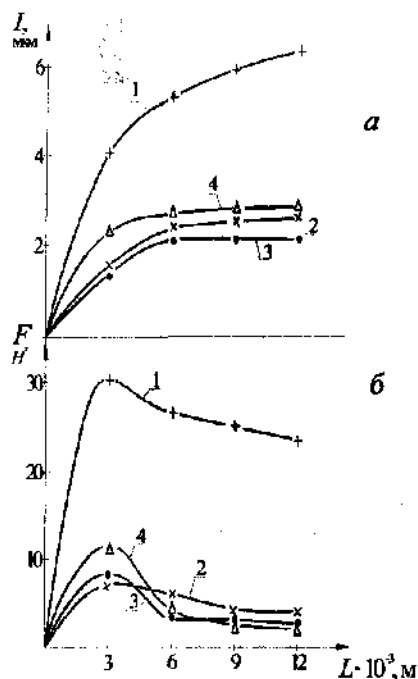


Рис. 5.14. Зависимость износа (а) и силы трения (б) от пути трения для стали ХВГ исходной (1) и после электронского легирования поверхности антифрикционными материалами: 1 — медь; 2 — графит; 3 — медь+графит; 4 — медь+графит

обычных смазочных масел [319]. Использование комбинированного покрытия "медь+графит" не приводит к повышению износостойкости пары трения по сравнению с легированием отдельно взятыми элементами Cu и C, однако обеспечивает значительное снижение силы трения (рис. 5.14, б). Применение антифрикционных покрытий позволяет уменьшить силу трения в 6...12 раз.

Таким образом, комбинации несущей, демпфирующей способности и антифрикционных свойств участков сопряженных поверхностей формируемых электронским легированием различными материалами с ионным азотированием тугоплавких покрытий позволяют значительно улучшить трибологические характеристики узла трения.

## 5.2. Эксплуатационные способы обеспечения работоспособности трибосистем

Окружающая зона трения среда является динамической системой как испытывающей воздействие внешних фак-

торов, процесса трения и связанных с ним явлений активации поверхности металла, его каталитического проявления, повышения температуры и т.д., изменяющих ее эксплуатационные свойства, так и оказывающей влияние на само контактное взаимодействие и износостойкость материала. В связи с чем представляет практический интерес исследование регулирования газосодержания смазочной среды на управление износостойкостью и ресурсом эксплуатации элементов трибосистем.

### 5.2.1. Регулирование газосодержания в смазочных средах.

Практически всегда в условиях эксплуатации в смазочных углеводородных средах находится вода. Она может попадать туда как в результате конденсации влаги из воздуха, так и при непосредственном контакте с углеводородной жидкостью. Растворимость воды в маслах невелика и зависит от их химического состава и внешних условий [290]. Кроме растворенной воды в смазочных жидкостях может присутствовать вода в виде эмульсий и в свободном состоянии. Свободная вода является источником образования эмульсий. Она обуславливает также полное насыщение нефтепродуктов растворимой водой. Весьма стойкие эмульсии образуются, когда плотности нефтепродукта и воды близки, например, в системе "масло-вода". В виде тонкой эмульсии вода в маслах почти не различима во внешнему виду. Вода, примешанная к нефтепродукту с высокой плотностью в количестве 30 % не выпадает при комнатной температуре в течение нескольких месяцев [27]. Увеличению стойкости эмульсий способствуют смолистые, высокомолекулярные вещества, а также сернистые, азотистые и кислородные соединения, накапливающиеся в маслах в процессе применения. Эти вещества, скапливаясь на поверхности раздела масло-вода повышают устойчивость поверхностных пленок. При отсутствии таких веществ расслоение эмульсий происходит значительно быстрее.

Попадание воды в масло — весьма распространенное и крайне нежелательное явление при эксплуатации паровых турбин, бумагоделательных машин, прокатных станов, двигателей внутреннего сгорания и т.д. В ряде случаев существенное обводнение масла превратилось в постоянный действующий фактор, значительно усложняющий работу масляных систем турбомашин [103, 278, 296]. Между тем практически отсутствуют [120] данные по влиянию содержания воды в масле на износостойкость узла трения, предельно допустимому содержанию воды в масле, при котором еще возможна безаварийная работа опор скольжения, а также дан-

ные по методам снижения влияния обводненности масла на его эксплуатационные характеристики. В общем случае механизм совместного действия кислорода, воды, углеводородной среды до конца не изучен. Присутствие металлов с различными физико-химическими свойствами, выступающих в роли катализаторов и участников трибохимических взаимодействий, усложняет решение этой проблемы.

Смазывающая способность масел разной степени обводненности оценивалась на установке трения скольжения КИИГА-2 при нагрузках и скоростях скольжения, обеспечивающих граничное трение. Узел трения выполнен в виде двух колец ( $d = 30 \times 40$  мм), контактирующих торцевыми поверхностями с проточками, обеспечивающими свободный доступ среды в зону взаимодействия. Образцы были выполнены из материалов, используемых в опорах скольжения: подвижный образец изготовлен из нормализованной стали 45, неподвижный — из баббита Б-83 или оловянной бронзы БрОЦС4-4-2,5. Площадь контакта образцов составляла  $S = 4 \text{ см}^2$  удельная нагрузка —  $25 \text{ кг/см}^2$ , скорость скольжения  $V = 0,72 \text{ м/с}$ . Узел трения помещался в герметичную камеру, которая заполнялась испытуемым маслом. Перед заполнением обводненное масло для образования эмульсии, проходило ультразвуковую обработку генератором УЗДН-1. Исследовались масла, применяемые в опорах турбин: синтетическое марки ОМТИ и минеральное ТП22. Величину износа определяли весовым способом.

Проведенные испытания показали, что кинетика протекания трибохимических реакций имеет сходную закономерность для двух масел: синтетического и минерального с различной степенью обводненности и отличается только количественными значениями. В процессе трения происходит поглощение кислорода, выделение водорода, оксида и диоксида углерода, метана. Из представленных результатов исследований масла ОМТИ 5-процентной обводненности для пары трения сталь 45 и баббит Б-83 (рис. 5.15) видно, что первые два часа наблюдается интенсивное протекание трибохимических реакций, потом их скорость снижается и остается постоянной. Такая зависимость в начальный период испытания пары трения объясняется процессом приработки контактирующих поверхностей. В дальнейшем происходит стабилизация процесса трения и протекающих химических взаимодействий. При этом между кинетикой образования и расходования газовых компонентов и изменением величины износа существует взаимосвязь, указывающая на однотипность протекающих трибохимических реакций.

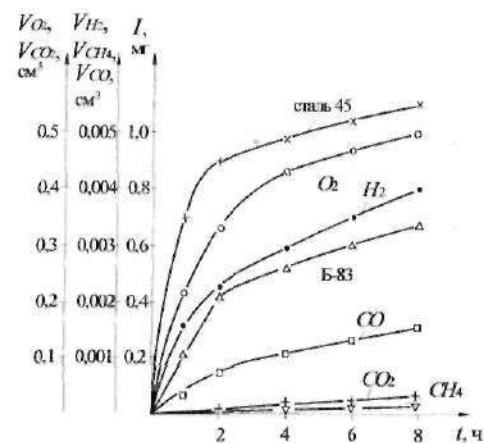


Рис. 5.15. Кинетика трибохимических реакций и износа пары трения "сталь 45-баббит Б-83" в среде масла ОМТИ+5 % H<sub>2</sub>O

с расходом кислорода и рост выделенного количества водорода.

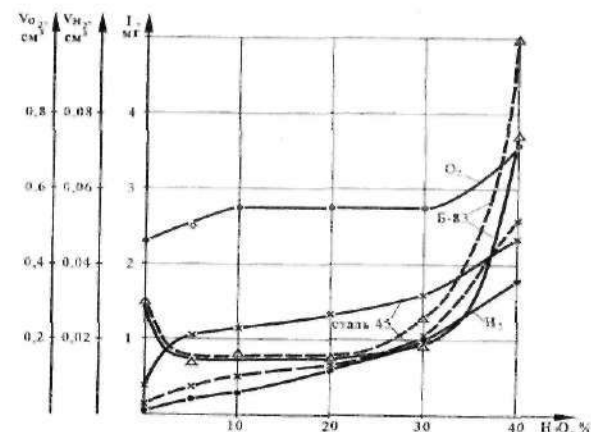


Рис. 5.16. Влияние содержания воды в масле ОМТИ на протекание трибохимических реакций поглощения кислорода, выделения водорода и износа пары трения "сталь 45-баббит Б-83" в равновесной (сплошная линия) и деаэрированной (пунктирная линия) водомасляной смеси

Износ пары трения в товарном масле происходит в основном за счет истирания баббита, сталь 45 изнашивается

Изменение содержания в масле воды приводит к значительному изменению основных трибохимических параметров процесса трения — поглощения кислорода и выделения водорода, а также износостойкости контактирующих материалов стали 45 и баббита Б-83 (рис. 5.16). С увеличением влагосодержания наблюдается интенсификация окислительных процессов, связанных



незначительно. С добавлением воды происходит резкое увеличение износа стали 45 и снижение износа баббита. Баббит Б-83 выполнен на основе олова с добавками сурьмы 9...11 % и меди 5...6 %. Сурьма достаточно активна по отношению к воде, а олово и медь довольно инертны [234, 283]. Следовательно, в целом баббит характеризуется достаточной химической устойчивостью против реагирования с водой. Железо имеет гораздо большую склонность к химическому взаимодействию с водой. При добавлении воды в масло железо вступает с ней в трибохимическое взаимодействие с образованием на поверхности трения оксидных (гидроксидных) продуктов, изнашивание которых приводит к повышенному износу стали 45. Линейная зависимость соотношения количества выделившегося в процессе трения водорода на единицу износа образца из стали 45  $V_{H_2} / I_{cm45}$  от степени обводненности масла (рис. 5.17) подтверждает трибохимическую природу явления. Значение отношения объема израсходованного в процессе трения кислорода к суммарному износу  $V_{O_2} / I^{\Sigma}$ , соответствующее смешанному стехиометрическому составу оксидов основных материалов пары трения – железа ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) и олова ( $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ) и его постоянство до 20-процентной обводненности масла, указывает на реализацию в данных условиях трибохимического механизма диссипации подводимой в ходе трения механической энергии. Увеличение обводненности масла (см. рис. 5.17) приводит к повышению момента трения,

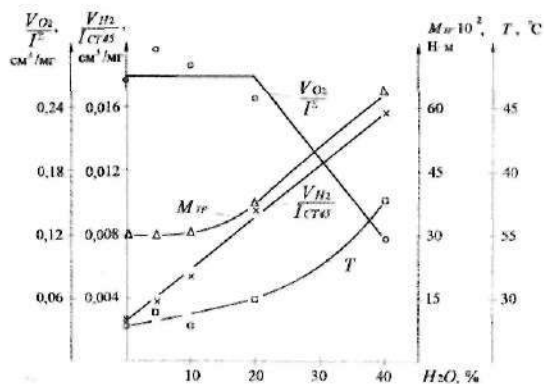


Рис. 5.17. Влияние содержания воды в масле ОМТИ на величину соотношений трибохимических реакций  $V_{O_2} / I^{\Sigma}$ ,  $V_{H_2} / I_{cm45}$ , момент трения  $M_{TP}$  и температуру разогрева  $T$  водомасляной смеси

температуры среды, что способствует интенсификации трибохимических взаимодействий и пропорциональному возрастанию износа стали 45. Нарушение равновесия в системе “подводимая энергия–трибохимические реакции” износ наблюдается при значительном изменении смазывающих и физико-химических свойств среды, вызванным существенным (до 40 %) обводнением масла (см. рис. 5.16).

Рост износа стали 45, из которой изготавливается наиболее ответственная деталь пары трения – вал, в водно-масляной эмульсии связан с увеличением в ней влагосодержания. Ранее установленное благотворное влияние уменьшения содержания растворенного в воде и углеводородной жидкости кислорода на износостойкость стали, дает основание предполагать аналогичный результат и для их смеси. Действительно, продувка эмульсии нейтральным газом азотом до содержания растворенного  $O_2$  0,5 % об. позволяет снизить интенсивность трибоокислительных процессов, оптимизировать количество образующихся вторичных структур и как результат – уменьшить износ стали 45 (см. рис. 5.16, пунктирные линии). В зависимости от степени обводненности деаэрированного масла ОМТИ износостойкость стали повышается от 2,1 раза при 20 % содержании  $H_2O$ , 2,9 – при 5 % и до 3,4 раз для товарного масла. При этом обескислороживание среды не влияет на износ баббита Б-83, а ее обводнение способствует снижению износа данного материала опор подшипников скольжения. При высокой 40-процентной степени обводненности масла вследствие развития при данных нагрузочно-скоростных условиях процесса схватывания эффект деаэрации эмульсии обратный и износ пары трения, по сравнению с исходной средой, возрастает.

Исследования минерального масла ТП-22 выявили его большую чувствительность к обводнению. Уже при концентрации воды в масле 6-процентный износ баббита за 6 часов испытаний составил 0,0181 г, а стали 45 – 0,0017 г. Идет механический износ более мягкого материала. Деаэрация (до 0,5 % об.  $O_2$ ) товарного масла способствует снижению износа стали в 1,9 раза, 3-процентной обводненности – в 1,5 раза, а при 10-процентном содержании воды вызывает интенсивное схватывание и полное разрушение баббитового образца. Величина износа за два часа испытания достигает 2,5...3 г.

Исследования пары трения “сталь 45–бронза БрОЦС4-2,5” показали (рис. 5.18), что при добавлении 10 % воды в масло ТП-22 износ бронзы, также характеризующейся устойчивос-

тью к химическому взаимодействию [234], значительно уменьшается (в 4 раза), а стали 45 увеличивается в 3 раза. Удаление кислорода из масла путем продувки азотом (до 0,5 % об.) вызывает некоторое увеличение износа бронзы (по сравнению с товарным) в начальный период времени. В дальнейшем интенсивность изнашивания резко падает и величина износа становится значительно меньше, чем при трении в товарном масле. Износ стали снижается. Деаэрация масла 10 % обводненности способствует повышению износостойкости стали 45 в 2,5 раза по сравнению с исходной равновесной эмульсией, а первоначальное увеличение износа бронзы со временем нивелируется.

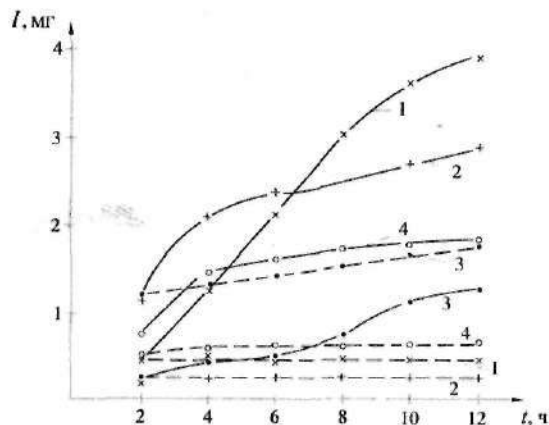


Рис. 5.18. Влияние воды и кислорода присутствующих в масле ТП-22 на износ бронзы (сплошная линия) и стали 45 (пунктирная линия):  
1 – ТП-22 товарное; 2 – ТП-22 товарное + N<sub>2</sub>;  
3 – ТП-22 + 10 % H<sub>2</sub>O; 4 – ТП-22 + 10 % H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>

Таким образом, рост обводненности масел в целом оказывает негативное влияние на износостойкость узла трения, вызванное значительным увеличением износа стали в следствии интенсификации трибохимических процессов взаимодействия активизированного материала и растворенной воды. Эффективным способом повышения износостойкости узла трения является регулирование состава среды трибосистемы. Удаление из водно-масляной эмульсии растворенного кислорода способствует замедлению трибохимических взаимодействий и уменьшению износа пары трения.

5.2.2. *Повышение долговечности масел.* Требования, предъявляемые к современным маслам, кроме смазывающей способности, предусматривают возможность сохранения их свойств на протяжении заданного срока службы. В процессе эксплуатации устройств и механизмов применяемые масла претерпевают глубокие изменения, обычно характеризующиеся понятием “старения” [290]. Старение происходит в результате контакта масла с кислородом воздуха, стимулируется каталитическим воздействием воды и металлов, быстро прогрессирует с повышением температуры. Окисление масла приводит [133] к ухудшению его эксплуатационных свойств, сокращению ресурса работы агрегатов, требует более частой замены. Установлено [351], что интенсивность изнашивания трущихся поверхностей связана с интенсивностью увеличения концентрации в масле перекисных продуктов окисления. Предполагается, в связи с этим, что перекисные радикалы входят в реакцию с металлом, образуя их окислы, вызывающие абразивный износ. Кроме того, образующиеся в процессе старения высокомолекулярные соединения способствуют росту обводненности масла и созданию высокоустойчивых водно-масляных эмульсий [27], обладающих низкими смазывающими свойствами. Поэтому задача повышения долговечности масел, снижение его окисления является многофакторной и актуальной.

Рассмотрим влияние внешних условий работы масляной системы на изменение свойств нефтепродукта на примере турбинного масла ТП-22.

Масляные системы современных машин и механизмов работают при повышенных температурах. Диапазон рабочих температур может существенно изменяться, и при выходе из системы температура масла колеблется в пределах 60...80 °С [103]. В зоне контакта трущихся пар эта температура может быть выше.

Многократный нагрев масла с последующим его охлаждением, вызывает соответствующее изменение газосодержания. Масло при циркуляции по системе как бы “дышит”. Такая циркуляция воздуха внутри жидкости в условиях интенсивного перемешивания способствует активному окислению самого масла. В этой связи исследование влияния температуры на свойства масел представляются исключительно важными как с теоретической точки зрения, так и в практическом аспекте.

Для проведения исследований был создан специальный прибор, позволяющий производить нагрев жидкости с различной скоростью и при различных давлениях. Устройст-

во прибора позволяет вести испытания при температурах от 20 до 300 °С, скорость нагрева можно наменьать от 0,5 до 10 °С в минуту. Испытания масел можно проводить при различных давлениях от 0 до 10 атм. Прибор состоит (рис. 5.19) из герметичной металлической камеры 1 объемом 50 мл. В нижней части камеры установлена манжета 2, которая прижимается к камере специальной крышкой 3 с резьбой. По резьбе в камеру может вворачиваться поршень 10 и изменять объем камеры. Изменяя положение поршня можно проводить испытания при строго постоянном давлении. Верхняя часть камеры герметизируется крышкой 4, в которую вмонтированы манометр 5, термомпара 6 и пробоотборное устройство 7.

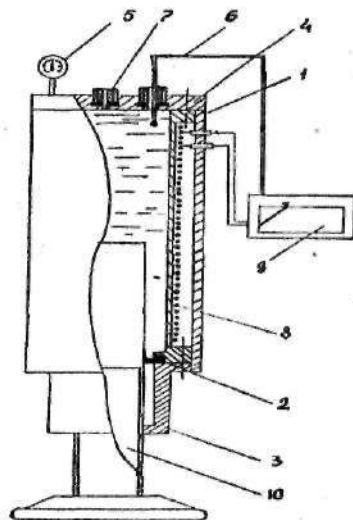


Рис. 5.19. Прибор для изучения влияния температуры на растворимость газов в нефтепродуктах и их термическую стабильность

Камера оборудована электрообогревателем 8. Нагреватель и термомпара подключены к блоку контроля температуры и задания скорости нагрева 9. Исследования проведены на масле ТП-22 с различным (до 10 %) содержанием воды. Контроль концентраций газов осуществлялся с помощью хроматографа по специально разработанной методике, описанной в первой главе. Изменение концентрации растворенного кислорода осуществляли путем продувки масла азотом.

Испытания проводились без контакта масла с газовой фазой, это позволяет более точно изучить процессы протекающие в объеме масла.

На рис. 5.20 представлены результаты исследования влияния температуры на растворимость воздуха (азота и кислорода) в товарном масле ТП-22. Как видно, при нагреве масла до температуры 200 °С концентрация растворенного азота остается постоянной. Концентрация растворенного кислорода при нагреве масла изменяется по более сложной зависимости. До температуры 60 °С она остается постоянной. Дальнейшее повышение температуры способствует резкому уменьшению концентрации растворенного кислорода (КРК) до 0,25 %. При охлаждении масла в контакте с воздухом концентрация кислорода восстанавливается. Если охлаждать масло без контакта с воздухом, концентрация кислорода остается минимальной (0,25 % для данного случая) бесконечно долго.

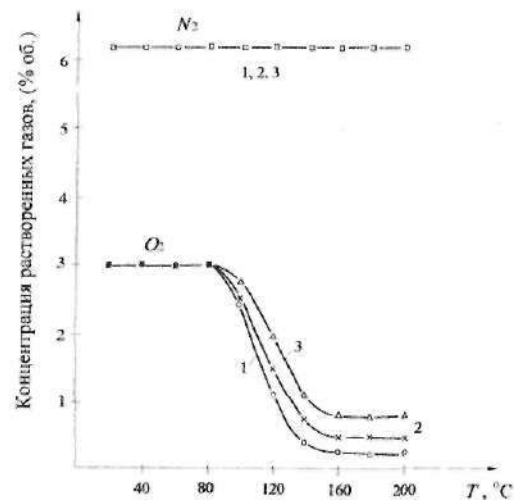


Рис. 5.20. Влияние температуры и наличия воды на содержание растворенных газов в масле ТП-22: 1 — ТП-22 товарное; 2 — ТП-22 + 5 % H<sub>2</sub>O; 3 — ТП-22 + 10 % H<sub>2</sub>O

Этот факт свидетельствует о том, что при нагреве масел и при достижении вполне определенной для каждого масла температуры, кислород вступает в химическое взаимодействие с маслом и окисляет его. Именно процесс поглощения кислорода лежит в основе "старения" масла. Процесс поглощения кислорода происходит и при обычных условиях, Установка состоит из следующих узлов: статического нагружения образцов, задания общей амплитуды деформации и измерения остаточного прогиба. Узлы монтируются на жестком основании 9, на котором установлен пульт управления. Захваты 11 предназначены для крепления образца 1, однако скорость расходования очень мала. Если температура превышает критическую, процесс окисления проте-



кает с очень большой скоростью. Скорость нагрева масла и давление не влияют на величину критической температуры, а влияют на скорость реакции окисления, т.е. на скорость поглощения кислорода. При температуре выше критической наблюдается интенсивное осадкообразование, которое с уменьшением количества растворенного кислорода снижается. Все это свидетельствует о наличии сложных химических процессов, протекающих в объеме масла при нагреве. Осадкообразование значительно возрастает, если нагрев жидкости происходит при контакте с атмосферным воздухом, т.к. во время нагрева кислород из газовой фазы постоянно проникает в объем масла. Всякое перемешивание активизирует процесс окисления масла.

Проведенные исследования позволили также установить, что начальная концентрация растворенного в масле кислорода не влияет на критическую температуру начала интенсивного поглощения кислорода и скорость окислительных процессов. Таким образом, критическая температура, выше которой наблюдается интенсивность поглощения кислорода (интенсивное окисление) является строгой характеристикой углеводородной жидкости (масла).

В этой связи термоокислительную стабильность масел оценивали комплексом показателей: температурой начала интенсивного поглощения кислорода, интенсивностью поглощения и глубиной, т.е. до какой концентрации кислорода наблюдается снижение.

Поскольку турбинные масла в эксплуатации обводняются, особый интерес представляет изучение влияния воды на окисляемость масел. С этой целью проведены исследования с различным содержанием (до 10 % об.) воды в масле.

Результаты исследований представлены на рис. 5.20. Видно, что наличие воды в маслах не влияет на критическую температуру начала окисления и для масла ТП-22 она составляет 80 °С. Однако, вода в масле заметно влияет на интенсивность и глубину поглощения кислорода. Чем больше воды в масле, тем с меньшей скоростью и до меньшей глубины расходуется кислород.

Таким образом, наличие воды в маслах тормозит процесс окисления. Концентрация воды при нагревании масла остается практически постоянной во всем диапазоне температур.

Вторым важным показателем эксплуатационных свойств масел общепринято считать кислотность, поскольку она обуславливает коррозионную агрессивность среды. Кислотность масел определялась по ГОСТ 5985-79 и оценивалась кислотным числом ( $Ч_n$ ). Для исследования совместного влияния на-

грева, воды и кислорода на изменение кислотного числа были проведены испытания на масле ТП-22 (рис. 5.21, 5.23).

При повышении температуры масел кислотное число возрастает во всех случаях, однако условия окисления в значительной степени определяют характер изменения кислотного числа. Для получения сравнимых результатов условия испытания поддерживались одинаковыми. Нагрев масла осуществлялся с одинаковой скоростью и до одной температуры (200 °С). После нагрева масло охлаждалось до комнатной температуры, отбиралась проба масла и определялось кислотное число.

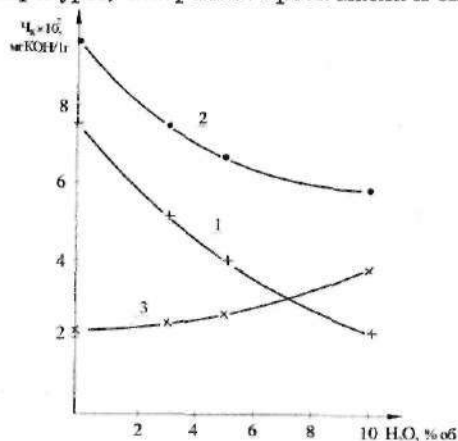


Рис. 5.21 Влияние содержания воды на кислотное число воломасляной смеси: 1 - ТП-22 до окисления; 2 - ТП-22 после окисления; 3 - величина изменения кислотного числа

присутствия воды не всегда снижает коррозионную агрессивность среды в целом. Наоборот, наличие воды может интенсифицировать электрохимические коррозионные процессы [27]. Окисление масла приводит к существенному возрастанию кислотного числа, причем, чем больше воды в масле, тем существеннее увеличение кислотного числа. Следовательно, вода, находящаяся в масле, в значительной степени способствует образованию кислых продуктов, хотя, как было доказано ранее, тормозит окислительные процессы.

Полученные результаты хорошо согласуются с гидроперекисной теорией Баха-Энглера [209, 318]. При отсутствии воды в масле кислород легко вступает в химическое взаимодействие со средой и поэтому реакция окисления до-

На рис. 5.21 показано влияние воды на изменение кислотного числа масла ТП-22 до окисления и после окисления. При увеличении воды в исходном масле кислотное число уменьшается. Этот факт может быть объяснен тем, что добавляемая в нефтепродукт вода - нейтральна, поэтому повышение обводненности приводит к снижению кислотного числа. Однако, уменьшение кислотного числа за счет присутствия воды не

ходит до стадии образования стабильных продуктов окисления, а при наличии воды в масле окислительные процессы тормозятся и большая часть кислорода остается непрореагированной, поэтому реакция окисления протекает до меньшей глубины и в продуктах окисления больше находится перекисей, спиртов, кислот, эфиров и т.д., то есть продуктов начального окисления углеводородов. Видимо по этой причине наблюдается значительное повышение разности кислотного числа масла до окисления и после окисления.

Проведенные исследования по влиянию растворенного кислорода на кислотность масла ТП-22 показали, что уменьшение концентрации растворенного в масле кислорода (КРК) снижает кислотное число масел во всем диапазоне концентраций воды в масле (рис. 5.22). Так, например, товарное масло с равновесным содержанием кислорода (3 %) имеет кислотное число 0,0754 мг КОН/1 г, а масло с КРК равной 0,5 % – 0,0373 мг КОН/1 г. Масло с 10-процентным содержанием

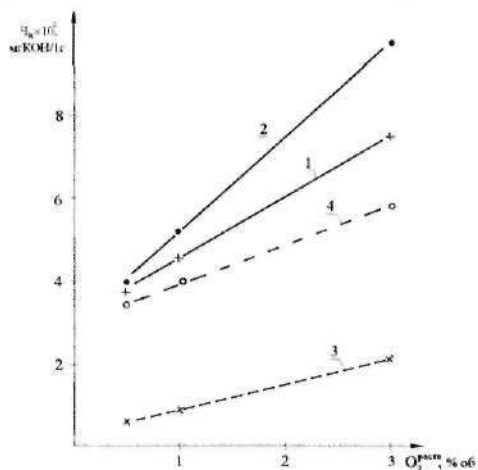


Рис. 5.22. Влияние КРК на кислотность масел с различным содержанием воды: 1 – ТП-22 до окисления; 2 – ТП-22 после окисления; 3 – ТП-22 + 10 %  $H_2O$  до окисления; 4 – ТП-22 + 10 %  $H_2O$  после окисления

а окисление этого же масла с КРК равной 0,5 % вызывает прирост лишь на 0,0028 мг КОН/1 г. При окислении масел с 10-процентным содержанием воды также наблюдается уменьшение прироста кислотного числа при уменьшении КРК, одна-

ко величина прироста после окисления в данном случае выше, чем у масел не содержащих воду. Следовательно, как и ранее, мы наблюдаем каталитическое влияние воды на образование кислых продуктов при окислении.

Так, окисление товарного масла с равновесной КРК вызывает прирост кислотного числа на 0,0224 мг КОН/1 г,

ко величина прироста после окисления в данном случае выше, чем у масел не содержащих воду. Следовательно, как и ранее, мы наблюдаем каталитическое влияние воды на образование кислых продуктов при окислении.

Процесс трения металлов (сталь 45 – бронза БрОЦС4-4-2,5) за счет инициирования трибохимических взаимодействий способствует значительной интенсификации деструктивных окислительных процессов в масле, приводящих к увеличению кислотного числа (рис. 5.23). Причем кислотное число тем меньше, чем больше воды и ниже содержание кислорода в масле.

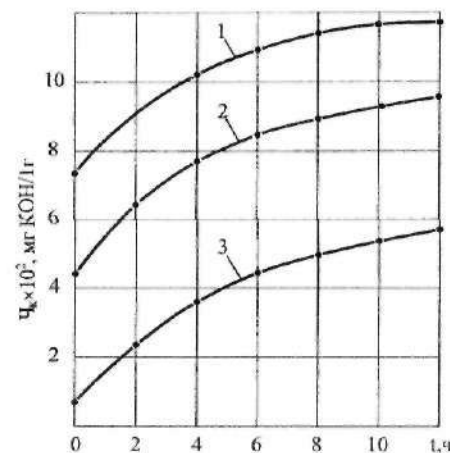


Рис. 5.23. Влияние трения на кислотное число масла ТП-22, подвергнутого различной обработке: 1 – ТП-22 товарное; 2 – ТП-22 +  $N_2$ ; 3 – ТП-22 + 10 %  $H_2O$  +  $N_2$

Таким образом, уменьшение концентрации растворенного кислорода приводит к повышению стойкости масла к старению и в значительной степени нивелирует негативное влияние его обводнения, что будет способствовать увеличению ресурса использования смазочной среды.

**5.2.3. Совершенствование смазочной системы.** Результаты исследований позволили разработать [320] и усовершенствовать систему смазки узлов трения для различных машин и механизмов. Её сущность заключается в обеспечении торможения в смазочной среде окислительных процессов путем продувки системы нейтральным газом (азотом), что способствует

повышению износостойкости узлов трения и увеличению срока службы масла (без замены). Для обеспечения смазочных систем необходимым объемом инертного газа разработано способ получения достаточного количества инертногазовой среды непосредственно в эксплуатации на основе реакции термоокисления некондиционного нефтепродукта кислородом воздуха, пропускаемого через нагретую углеводородную жидкость. В результате барботирования воздуха через слой термообрабатываемого нефтепродукта происходит бурное поглощение кислорода, оставшийся же азот после сушки транспортируется к узлам, требующим для своей работы инертногазовой среды. Для стимулирования окислительных процессов в нефтепродукт добавляются промывочные воды, содержащие катионы железа, магния, меди.

Система (рис. 5.24) содержит главный масляный бак 1 (их может быть два), к которому подключены последовательно масляный насос 2, маслоохладитель 3 (их может быть два,

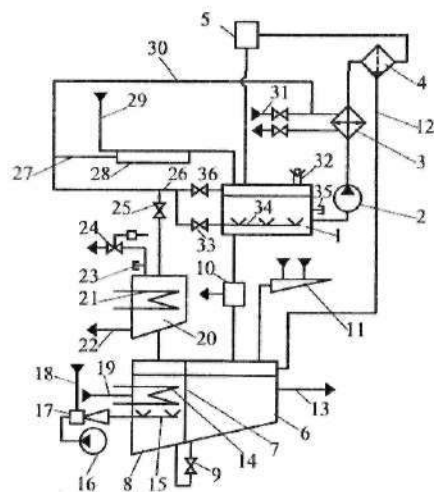


Рис. 5.24. Смазочная система

в том числе один резервный), фильтр 4, подшипники 5 жидкостного трения. Резервуар 6 для сбора некондиционного масла имеет перегородку 7, отгораживающую герметичный отсек 8, сообщающийся байпасной линией с задвижкой 9. К

резервуару 6 подключены сливы грязного масла от кондиционера 10, представляющего собой комплекс из центрифуги, пресс-фильтра, вакуумного аппарата; от поддона 11 для сбора трапного масла, протечек от фланцев, от сальников насосов; от фильтра 4 по линии 12. По трубе 13 отстоявшееся масло отправляется на регенерацию. В отсеке 8 размещены нагреватель 14, барботажная труба 15; снаружи отсека размещены пламовый насос 16, инжекторный смеситель 17 с воздухоподводящим патрубком 18; к отсеку подключен штуцер 19 для ввода катионодержащих водостоков. К верхней части отсека подключен ресивер 20, внутри которого размещен охладитель 21 (конденсатор водяных паров). В нижней части ресивера 20 размещен штуцер 22 для отвода воды, в верхней – отборник 23 проб газа для химического анализа, предохранительный клапан 24 и магистральная задвижка 25. Газопровод 26 подключен к баку с маслом 1; газопровод 27 – к электрическому тепловому спутнику 28, проложенному под трубой 29, транспортирующей масло со склада в бак 1; газопровод 30 подключен к водяной полости резервного маслоохладителя на участке отключенного подводящего водовода 31 (после задвижки). Обратный клапан 32 предохраняет бак 1 от избыточного давления инертного газа.

Смазочная система работает следующим образом: масло из главного масляного бака 1 насосом 2 подается на маслоохладитель 3, затем на фильтр 4, наконец, охлажденное и отфильтрованное масло подводится к подшипникам 5 жидкостного трения. Отработанное масло из подшипников возвращается в бак 1, вода и шлам осаждаются на его дне и отводятся к кондиционеру 10; очищенное масло от кондиционера возвращается в цикл для повторного использования, а осадок шлама, воды, ржавчины, продуктов окисления сбрасывается в резервуар 6. Сюда же поступают сконцентрированные потоки загрязненного масла из поддонов 11 и по линии 12 осадки от фильтра 4. Часть масла по трубе 13 отправляется на регенерацию, а часть (наиболее загрязненная и обводненная) по байпасу с задвижкой 9 отводится в отсек 8. Пламовый насос 16 обеспечивает циркуляцию загрязненного масла по контуру отсека 8 – инжекторный смеситель 17 – барботажная труба 15. Воздух по патрубку 18 подсасывается инжектором и в диспергированном виде вводится в отсек 8. С помощью нагревателя 14 в отсеке поддерживается температура



120...140 °С. Вследствие термоокислительной реакции кислород воздуха бурно расходуется на создание осаждающего шлама (продукта окисления углеводородов). Эту реакцию катализируют водостоки, содержащие катионы железа, магния, меди, которые вводятся в отсек по патрубку 19. Оставшийся инертный газ (азот) отводится в ресивер 20, водяные пары конденсируются на стенках охладителя 21 и дренируются через штуцер 22 наружу. Чистоту азота определяют путем химического анализа пробы газа, отобранного через отборник 23. Предохранительный клапан 24 стравливает избытки газа при неустановившихся режимах. При открытой задвижке 25 азот направляется к узлам, требующим для своей работы инертногазовой среды; по газопроводу 26 – к главному масляному баку с подачей через задвижку 33 в барботажную линию 34 для проведения обескислороживания масла, газосодержание которого контролируется через проботборник 35, или через задвижку 36 в пространство над маслом для поддержания избыточного давления, регулируемого обратным клапаном 32, который также обеспечивает выход инертного газа во время продувки бака 1; по газопроводу 27 – к теплому спутнику 28 транспортирующего (со склада) маслопровода (трубы 29); по газопроводу 30 – на консервацию водяной полости резервного маслоохладителя (при отключенном водоводе 31).

Как показали эксперименты, из 1 кг нефтяного масла или его отходов можно получить ~10 нм<sup>3</sup> азота, после чего нефтепродукт превращается в асфальтосмолистое вязкое образование.

Для ускорения процесса выхода азота при термообработке некондиционного масла вводится катализатор окислительных процессов: катионы железа, магния, меди как продукты диссоциации солей FeCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> и др. в различных сбросных водах (промывочных стоках теплообменного оборудования, регенерационных водах системы химической подготовки воды и др.). Опытным путем установлено, что простая (дистиллированная) вода сама по себе является слабым катализатором окислительных процессов, а именно: катионы Fe<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup> и др. стимулируют "старение" масла – процесс, являющийся в данном случае положительным эффектом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов А.Ф. Влияние внешних факторов на закономерности износа материалов на основе меди, работающих в углеводородных средах / А.Ф. Аксенов, А.Я. Шепель, С.В. Кадомский // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, № 1. – С. 10–15.
2. Аксенов А.Ф. О некоторых особенностях при трении металлов в углеводородных жидкостях / А.Ф. Аксенов, В.П. Белянский. – К.: Транспорт, 1979. – 22 с.
3. Аксенов А.Ф. О некоторых путях повышения износостойкости металлов при трении в углеводородных жидкостях / А.Ф. Аксенов, В.П. Белянский, А.Я. Шепель // Трение и износ. – 1980. – Т. 1, № 1. – С. 70–78.
4. Аксенов А.Ф. Особенности выбора материалов узлов трения, работающих в низкомолекулярных углеводородных средах / А.Ф. Аксенов, А.Я. Шепель // Вестник машиностроения. – 1982. – № 4. – С. 34–37.
5. Аксенов А.Ф. Трение и изнашивание металлов в углеводородных жидкостях. – М.: Машиностроение, 1977. – 152 с.
6. Алябьев А.Я. Структурные изменения при фреттинг-коррозии / А.Я. Алябьев, В.В. Шевеля, М.Н. Рожков // Физико-химическая механика материалов. – 1969. – № 6.
7. Альшиц И.Я. О применении пластмасс для подшипников скольжения // Вестник машиностроения. – 1959. – № 7.
8. Амплитудная зависимость фреттинг-износа в связи со структурным состоянием стали / В.В. Шевеля, Г.С. Калда, В.П. Александренко, И.В. Шевеля // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2001. – №1. – С. 29–33.
9. Анализ соотношения коррозионного и механического факторов при кавитационно-эрозионном изнашивании / А.И. Некоз, Н.А. Сологуб, М.С. Стечишин, В.И. Белый // Физико-химическая механика материалов. – 1984. – № 2. – С. 110–111.
10. Антропов Л.И. Применение метода поляризации для определения скорости коррозии / Л.И. Антропов, Ю.С. Герасименко // Реф. инф. о законченных НИР в вузах УССР. – К.: Наукова думка, 1966. – Вып. 2.
11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
12. Арбузова И.А. // Докл. АН СССР / И.А. Арбузова, Ю.Н. Коваль, В.В. Мартынов и др. – 1972. – Т. 206, № 4. – С. 841–844.

13. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. - М.: Физматгиз, 1963. - 472 с.

14. Бабей Ю.И. Электрохимическая оценка износостойкости стали и чугуна / Ю.И. Бабей, В.М. Гурей, Н.Г. Сопрунк // Физико-химическая механика материалов. - 1978. - Т. 14, № 2. - С. 57-60.

15. Бабич В.К. Деформационное старение стали / В.К. Бабич, Ю.Я. Гуль, И.Е. Долженков. - М.: Металлургия, 1972. - 320 с.

16. Бакуто И.А. О факторах, влияющих на образование покрытий при электроискровом способе обработки / И.А. Бакуто, М.К. Мицкевич // Электронная обработка материалов. - 1977. - № 3. - С. 17-19.

17. Балтер М.А. Упрочнение деталей машин. - М.: Машиностроение, 1978. - 184 с.

18. Баргенов Г.М. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов / Г.М. Баргенов, В.С. Зуев. - М.: Химия, 1964.

19. Баргенов Г.М. Трение и износ полимеров / Г.М. Баргенов, В.В. Лаврентьев. - Л.: Химия, 1972. - 240 с.

20. Баграков В.П. // ДАН СССР. - 1953. - Т. 99, № 2. - С. 321.

21. Белый В.А. Влияние надмолекулярных образований на процессы трения полимеров // О природе трения твердых тел. - Минск: Наука и техника, 1971. - С. 168-190.

22. Белянский В.П. Трибохимические реакции при контактном взаимодействии сталей / В.П. Белянский, А.В. Кулинич, В.Б. Кукуруза // Исследование эксплуатационных свойств авиаГСМ и спецжидкостей: Сб. науч. трудов. - К.: КИИГА, 1985. - С. 35-37.

23. Белянский В.П. Химические реакции при трении / В.П. Белянский, В.П. Олександренко // Триботехнические испытания в проблеме контроля качества материалов и конструкций: Тезисы докладов ВНТК. - Андропов: ААЗ, 1989. - С. 93-94.

24. Билык М.М. Пластмассы в узлах трения скольжения машин и механизмов // Вестник машиностроения. - 1966. - № 4.

25. Битюков С.М. Влияние аустенита на износостойкость мартенситностареющей стали при сухом трении / С.М. Битюков, И.Н. Веселов, А.С. Шейн // Трение и износ. - 1984. - Т. 5, № 5. - С. 936-939.

26. Болховитинова Е.Н. Влияние дробеструйного наклепа на свойства стальных деталей. - М.: Машгиз, 1953.

27. Большаков Г.Ф. Восстановление и контроль качества нефтепродуктов. - Л.: Недра, 1982. - 350 с.

28. Борисов Ю.С. Плазменные порошковые покрытия / Ю.С. Борисов, А.Л. Борисова. - К.: Техника, 1986. - 223 с.

29. Боуден Ф.П. Трение и смазка твердых тел / Ф.П. Боуден, Д. Тейбор. - М.: Машиностроение, 1968. - 543 с.

30. Брейтуэйт Е.Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия. - М.: Химия, 1967. - 320 с.

31. Бутенко О.И. Формирование диффузионного слоя при ионном азотировании / О.И. Бутенко, Я.М. Головганер, С.А. Скотиников // Прогрессивные методы термической и химико-термической обработки. - М.: Машиностроение, 1972. - С. 122-128.

32. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций // Успехи химии. - 1971. - Т. 15, вып. 11. - С. 1935-1959.

33. Бутягин П.Ю. Об инициировании химических реакций при разрушении твердых тел / П.Ю. Бутягин, А.В. Быстриков // Материалы 5-го симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. - Таллинн, 1977. - С. 64.

34. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механические реакции в твердых телах // Успехи химии. - 1984. - Т. LIII, вып. 11. - С. 1769-1789.

35. Буше Н.А. Совместимость трущихся пар / Н.А. Буше, В.В. Копытко. - М.: Наука, 1981. - 128 с.

36. Верхотуров А.Д. Критерии выбора материала электродов при электроискровом легировании переходных металлов / А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева // Диффузионное насыщение и покрытия на металлах. - К.: Наукова думка, 1983. - С. 30-36.

37. Взрывоопасность электрических разрядов и фрикционных искр / Под ред. В.С. Кравченко, В.А. Бондарь. - М.: Недра, 1976. - 189 с.

38. Вибропоглощающие свойства конструкционных материалов: Справочник / Под ред. Г.С. Писаренко, А.П. Яковлева, В.В. Матвеева. - К.: Наукова думка, 1971. - 375 с.

39. Виноградов Г.В. Механизм противозносного и антифрикционного действия смазочных сред при тяжелых режимах граничного трения / Г.В. Виноградов, Ю.Я. Подольский // О природе трения твердых тел. - Минск: Наука и техника, 1971. - С. 210-213.

40. Власов В.М. Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей. - М.: Машиностроение, 1987. - 304 с.

41. Влияние процессов механической и химической релаксации на износостойкость металлов / В.В. Шевеля, А. Джимала, Г.С. Калда, В.П. Александренко // О природе трения твердых тел: Труды междунар. симпозиума, Белтриб-2002. – 2002. – С. 65.

42. Влияние термообработки стали на фреттинг-фактор при вибрационном проскальзывании / В.В. Шевеля, Г.С. Калда, В.П. Александренко, И.В. Шевеля // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2002. – № 2. – С. 15–19.

43. Внутреннее трение как фактор износостойкости трибосистемы / В.В. Шевеля, П.В. Назаренко, А.Н. Гладченко, И.В. Шевеля // Трение и износ. – 1990. – Т. 11, № 6. – С. 979–986.

44. Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия. – М.: Машиностроение, 1980. – 120 с.

45. Войтов В.А. Принципи конструктивної стійкості вузлів тертя гідромашин проти спрацювання: Монографія / В.А. Войтов, О.М. Яхно, Ф.Х. Абі Саар. – К., 1999. – 192 с.

46. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. – М.: Физматгиз, 1960.

47. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. – М.: Химия, 1975. – 816 с.

48. Вплив структури та складу сталі на припрацюваність в умовах фреттингу / В.В. Шевеля, А. Джимала, Г.С. Калда, В.П. Александренко // Машинознавство. – 2001. – № 1(43). – С. 24–27.

49. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали. – К.: Наукова думка, 1987. – 208 с.

50. Гаврилюк В.Г. Теоретическое и экспериментальное исследование релаксации Сноэка-Кестера / В.Г. Гаврилюк, В.А. Дузь, Ю.Н. Ягодзинский. – К.: Ин-т металлофизики АН УССР, 1981. – 38 с.

51. Гай А.П. О причине газовой выделений в процессе механического разрушения твердых тел / А.П. Гай, М.П. Глазунов, Л.Т. Журавлев // ДАН СССР. – 1984. – Т. 277, № 2. – С. 388–391.

52. Гаркунов Д.Н. Влияние коррозионно-активных сред на процесс абразивного изнашивания / Д.Н. Гаркунов, В.П. Колесников, А. Челохьян // Трение и износ. – 1983. – № 5. – С. 773–778.

53. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1985. – 424 с.

54. Гатлевич А.Е. Электроискровое легирование металлических поверхностей / А.Е. Гатлевич, В.В. Михайлов, Н.Я. Парнацкий. – Кишинев: Штиинца, 1985. – 120 с.

55. Гиндин Л.Г. Об электрохимическом характере коррозии металлов в жидких диэлектриках // ДАН СССР. – 1950. – Т. 73, № 3. – С. 515–518.

56. Гинцбург Я.С. Релаксация напряжений в металлах. – М.; Л., 1957.

57. Гладкий Я.М. Вплив мікропластичності та поверхневої міцності на трибологічні характеристики матеріалів / Я.М. Гладкий, В.С. Волинський, С.С. Вись // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2003. – № 2. – С. 158–162.

58. Гладкий Я.М. Про можливість прогнозування впливу корозійно-технічних середовищ на зносостійкість та циклічну тріщиностійкість металів та сплавів // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 1998. – № 3. – С. 36–43.

59. Гладкий Я.М. Роль поверхні тертя у формуванні трибологічних властивостей матеріалу // Вісник Технологічного університету Поділля. – 2002. – № 4, Ч. 1. – С. 181–186.

60. Гладченко А.Н. Контактные релаксационные явления в металл-полимерных трибосистемах / А.Н. Гладченко, В.В. Шевеля, И.В. Шевеля // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 1996. – № 1. – С. 74–79.

61. Гладченко А.Н. Реология износостойкости металл-полимерных трибосистем / А.Н. Гладченко, И.В. Шевеля. – Хмельницкий: Универ, 2001. – 183 с.

62. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1988. – 704 с.

63. Голего Н.Л. Фреттинг-коррозия металлов / Н.Л. Голего, А.Я. Алябьев, В.В. Шевеля. – К.: Наукова думка, 1974. – 270 с.

64. Головин И.С. Влияние предварительной деформации на спектр температурной зависимости внутреннего трения высокохромистых ферритных сталей // И.С. Головин, В.И. Саррак, С.О. Суворова // Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов. – М.: Наука, 1989. – С. 142–145.

65. Головин С.А. Влияние температуры закалки и легирующих элементов на эффект Сноэка в сплавах железа / С.А. Головин, А.А. Морозюк, В.С. Агеев // Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках. – М.: Наука, 1978. – С. 41–45.

66. Головин С.А. Внутреннее трение аустенитных сталей // С.А. Головин, К.Н. Белкин, Б.М. Драпкин // Внут-



ренное трение в металлах и сплавах. – М.: Наука, 1966. – С. 82–85.

67. Головин С.А. Особенности температурной зависимости внутреннего трения упрочненного железа и легированной стали / С.А. Головин, В.Д. Корвачев, А.Н. Титов // Внутреннее трение в металлах и сплавах. – М.: Наука, 1968. – С. 130–133.

68. Головин С.А. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов / С.А. Головин, А. Пущкар, Д.М. Левин. – М.: Металлургия, 1987. – 200 с.

69. Голубец В.М. Долговечность эвтектических покрытий в коррозионных средах. – К.: Наукова думка, 1990. – 118 с.

70. Голубец В.М. Розробка нового евтектичного електродного сплаву для нанесення зносостійких покриттів на різальний інструмент комплексним електроіскровим легуванням і лазерною обробкою / В.М. Голубець, О. Білоус // Проблеми трибології = Problems of Tribology. – 2001. – № 2. – С. 56–61.

71. Гордиенко Л.К. Изменение внутреннего трения железа и низкоуглеродистой стали в области малых пластических деформаций // Релаксационные явления в металлах и сплавах. – М.: Металлургиядат, 1963. – С. 263–270.

72. Гордиенко Л.К. Субструктурное упрочнение металлов и сплавов. – М.: Наука, 1973. – 224 с.

73. Грачев С.В. Термическая обработка и сопротивление сплавов повторному нагружению. – М.: Металлургия, 1976. – 152 с.

74. Гришанин К.И. Повышение долговечности деталей, подверженных фреттинг-коррозии / К.И. Гришанин, О.И. Мелешко, В.В. Сычев // Труды Ростов-на-Дону института инженеров железнодорожного транспорта. – 1983. – № 170. – С. 68–70.

75. Гурей И.В. Электрохимические характеристики вторичных структур, возникающих при трении скольжения углеродистых сталей / И.В. Гурей, М.И. Пашечко // Трение и износ. – 2000. – Т. 21, № 2. – С. 192–196.

76. Гурский Л.И. Структура и кинетика взаимодействия металла с окисляющими средами / Л.И. Гурский, В.А. Зеленин. – Минск: Наука и техника, 1982. – 192 с.

77. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1981. – 271 с.

78. Гушман И.С. Реализация диссипативной самоорганизации поверхностей трения в трибосистемах / И.С. Гуш-

ман, Н.А. Буше // Трение и износ. – 1995. – Т. 16, № 1. – С. 61–65.

79. Данков Н.Д. Электрографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах. – М.: Изд. АН СССР, 1953.

80. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. – М.: Мир, 1967. – 351 с.

81. Дзюб А.Г. Исследование процесса трения в среде нейтрального электролита / А.Г. Дзюб, Ю.М. Коробов, Г.А. Прейс // Проблемы трения и изнашивания. – 1978. – Вып. 13. – С. 53–57.

82. Добыня И.Б. Об автоматизации подачи электрода при электроискровом легировании сложнопрофильных поверхностей / И.Б. Добыня, А.М. Парамонов, А.В. Семенчук // Электронная обработка металлов. – 1977. – № 3. – С. 41–47.

83. Дубинин А.Д. Энергетика трения и износа деталей машин. – М.; К.: Машгиз, 1963. – 139 с.

84. Дятлова В.Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов: Справочник. – М.: Машиностроение, 1964. – 352 с.

85. Евдокимов В.Д. Реверсивность трения и качество машин. – К.: Техніка, 1977. – 148 с.

86. Евдокимов В.Д. Экзоэлектронная эмиссия при трении / В.Д. Евдокимов, Ю.И. Семов. – М.: Наука, 1973. – 183 с.

87. Евдокимов Ю.Л. Фреттингостойкость композиционных фторопластовых покрытий / Ю.Л. Евдокимов, К.К. Мороз, Т.В. Сухоленцева // Трение и износ. – 1981. – Т. 2, № 4. – С. 610–616.

88. Еган О.М. Измерение некоторых характеристик слоя в зависимости от взаимного распределения материалов основы и покрытия при электроискровом легировании / О.М. Еган, В.П. Разумов // Электронная обработка металлов. – 1977. – № 4. – С. 25–27.

89. Еднерал Н.В., Саррак В.И., Скаков Ю.А. // Физико-химическая механика материалов. – 1976. – Т. 42, вып. 6. – С. 1311–1314.

90. Елкин В.В. Коррозионная усталость металлов / В.В. Елкин, Н.Б. Жук. – Львов: Каменяр, 1964.

91. Жаров Ю.Д. Определение внутреннего трения и модуля упругости металлов при малых амплитудах / Ю.Д. Жаров, Ю.А. Трокин, А.А. Васильев // Релаксационные явления в металлах и сплавах: Сб. науч. работ. – М.: Металлургия, 1963. – С. 221–225.

92. Жеглов О.С. Окисление контактной поверхности металлов при реверсивном трении // ФХММ. – 1980. – № 4. – С. 57–63.

93. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. - М.: Металлургия, 1976. - 472 с.

94. Зайт В. Диффузия в металлах. - М., 1958.

95. Запорожец В.В. Диагностика узлов трения авиационной техники / В.В. Запорожец, В.А. Бердинских. - К.: КИИГА, 1987. - 164 с.

96. Запорожец В.В. Динамические характеристики прочности поверхностных слоев и их оценка // Трение и износ. - 1980. - Т. 1, № 4. - С. 602-609.

97. Запорожец В.В. Экспериментальна оцінка енергії активації поверхневого руйнування сталі ШХ15 в авіапаливі ТС-1 / В.В. Запорожець, О.М. Білякович, В.В. Токарчук // Проблеми трибології = Problems of Tribology. - 2006. - № 1. - С. 118-126.

98. Защита от водородного износа в узлах трения / А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов, Ю.С. Симаков и др. - М.: Машиностроение, 1980. - 136 с.

99. Зеленин В.А. О возможности применения электрохимического метода к расчету плотности дефектов кристаллической решетки поверхностного слоя холоднокатаного металла // Вопросы прочности и пластичности металлов. - Минск, 1972. - С. 30-32.

100. Иофа З.А. // ДАН СССР / З.А. Иофа, Л.А. Медведева. - 1949. - Т. 69, № 2. - С. 213.

101. К вопросу о влиянии температуры отпуска на коррозию закаленной стали / Г.В. Карпенко, А.К. Миндок, О.Н. Савицкая, Ю.И. Бабей // ФХММ. - 1970. - № 4. - С. 3-6.

102. К методике определения химического состава материалов рентгенофлуоресцентным спектрометром / В.П. Александренко, О.С. Дробот, С.Н. Скробач, В.В. Калинушка // Вимірювальна та випробувальна техніка в технологічних процесах. - 2001. - № 1. - С. 61-66.

103. Казанский В.Н. Системы смазки паровых турбин. - М.: Энергия, 1974. - 224 с.

104. Канавина Н.Г. Электронно-микроскопическое изучение структурных изменений при электроэрозии / Н.Г. Канавина, Г.В. Спивак // Изв. АН СССР, сер. Физическая. - 1951. - Вып. 4.

105. Каплун В.Г. Зміцнення робочих поверхонь деталей, інструменту і оснащення іонним азотуванням в безводневих середовищах / В.Г. Каплун, Е.А. Урбанюк // Машиностроение и техносфера XXI века. - Донецк, 2004. - Т. 3. - С. 253-258.

106. Каплун В.Г. Ионно-плазменные технологии и оборудование для диффузионного упрочнения деталей машин, инструмента и оснастки / В.Г. Каплун, И.М. Пастух // Проблеми трибології. - 1997. - № 2. - С. 96-102.

107. Каплун В.Г. Перспективные технологии поверхностного упрочнения деталей машин и инструмента / В.Г. Каплун, В.П. Александренко, И.М. Пастух // Качество и надежность узлов трения: Труды НТК. - Хмельницкий: ХТИ, 1992. - С. 89-90.

108. Каплун В.Г. Плазменно-диффузионные процессы модификации поверхности металлов. Технология и оборудование / В.Г. Каплун, И.М. Пастух // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении. - Харьков: ОТТОМ, 2000. - С. 145-154.

109. Каплун В.Г. Технология упрочнения и восстановления деталей машин комбинированными покрытиями / В.Г. Каплун, А.В. Пыльшив, В.П. Александренко // Производство и ремонт механизмов и машин в условиях конверсии: Труды НТК. - К., 1995. - С. 112.

110. Каплун В.Г. Установка электроискрового нанесения покрытий / В.Г. Каплун, В.П. Александренко // Качество и надежность узлов трения: Труды НТК. - Хмельницкий: ХТИ, 1992. - С. 110-111.

111. Каракозов Э.С. Соединение металлов в твердой фазе. - М.: Металлургия, 1976. - 263 с.

112. Карпенко Г.В. // ДАН СССР. - 1954. - Т. 97, № 1.

113. Кекало И.Б. Влияние термической обработки на магнитоупругое затухание в некоторых конструкционных сталях / И.Б. Кекало, И.С. Куракин, Ю.К. Фавстов // Внутреннее трение в металлических материалах. - М.: Наука, 1975. - С. 178-181.

114. Кемпбел Дж. Современная общая химия. - М.: Мир, 1975. - Т. 2. - 479 с.

115. Кеше Г. Коррозия металлов. - М.: Металлургия, 1984. - 309 с.

116. Кисилев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. - М.: Наука, 1970.

117. Клименко Л.П. Повышение долговечности цилиндров ДВС на основе принципов переменной износостойкости / Под ред. В.В. Запорожца. - Николаев: НФ На УКМА, 2001. - 294 с.

118. Клячко Ю.А. // Заводская лаборатория / Ю.А. Клячко, В.С. Мальцева. - 1961. - № 10. - С. 1182.

119. Ковалевский В.В. Технологические методы управления фреттинг-процессами / В.В. Ковалевский, С.Г. Костокрыз. – К.: Знание, 1989. – 18 с.

120. Кожекин А.В. Влияние воды на противоизносные и противозадирные свойства трансмиссионных масел // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1978. – № 4. – С. 18–20.

121. Колотыркин Я.М., Медведева Л.А. // Журнал прикладной химии. – 1955. – № 8. – С. 1477.

122. Комбинированные диффузионные покрытия с применением тугоплавких металлов и электрических разрядов / В.Г. Каплун, В.П. Олександренко, И.М. Пастух, А.В. Пыльшиц // Термодинамика технологических систем: Труды межресп. НТК. – Краматорск: КИИ, 1993. – С. 84–85.

123. Кондаков Л.А. Герметичность и трение эластичных уплотнений пар возвратно-поступательного движения / Л.А. Кондаков, В.В. Овандер // Вестник машиностроения. – 1971. – № 11.

124. Копытов В.Ф. // Metallurg. – 1966. – № 10.

125. Коррозионная активность водных растворов серной кислоты / А.К. Миндюк, Е.И. Свист, О.П. Савицкая, Л.Н. Петров, Э.М. Гутман // Физико-химическая механика материалов. – 1967. – Т. 3, № 2. – С. 157–164.

126. Костецкий Б.И. Механо-химические процессы при граничном трении / Б.И. Костецкий, М.Э. Натансон, Л.И. Бершадский. – М.: Наука, 1972. – 171 с.

127. Костецкий Б.И. Исследование энергетического баланса при внешнем трении металлов / Б.И. Костецкий, Ю.И. Линник // ДАН СССР. – 1969. – Т. 183, № 5. – С. 1052.

128. Костецкий Б.И. Поверхностная прочность материалов при трении / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, Л.И. Бершадский. – К.: Техніка, 1976. – 296 с.

129. Костецкий Б.И. Сопротивление изнашиванию деталей машин. – М.: Машигиз, 1959. – 478 с.

130. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. – К.: Техніка, 1970. – 395 с.

131. Костокрыз С.Г. Резонансные эффекты трения в номинально неподвижном механическом контакте при малоамплитудном фреттинге / С.Г. Костокрыз, В.В. Ковалевский, Ю.И. Шалапко // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, № 3. – С. 459–464.

132. Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение кристаллов. – М.: Metallurgizdat, 1958. – 267 с.

133. Кравец И.А. Ремонтная регенерация трибосистем. – Тернопіль: Вид-во Бережанського агротехнічного інституту, 2003. – 284 с.

134. Кравец И.А. Энергетика бессервисных трибосистем / И.А. Кравец, В.В. Щепетов, Я.Н. Гладкий // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2002. – № 2. – С. 12–14.

135. Кравец И.А. Трибоелектрохімічні технології // Інформатизація та нові технології. – 1996. – № 1. – С. 29–31.

136. Крагельский И.В. Основные задачи по созданию и внедрению неметаллических фрикционных и антифрикционных материалов в машиностроении // Новые материалы в машиностроении. – М.: НИИМАШ, 1965. – Сер IX.

137. Крагельский И.В. Основы расчетов на трение и износ / И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. – М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.

138. Крагельский И.В. Трение и износ в вакууме / И.В. Крагельский, И.М. Любарский. – М.: Машиностроение, 1973. – 216 с.

139. Крагельский И.В. Трение и износ. – М.: Машиностроение, 1968. – 480 с.

140. Красулин Ю.Л. Взаимодействия металла с полупроводниками в твердой фазе. – М.: Наука, 1970.

141. Криштал М.А. Влияние пластической деформации на эффекты Сноэка и Кестера в железе / М.А. Криштал, С.А. Головин, В.С. Агеев // Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах. – М.: Наука, 1972. – С. 96–101.

142. Криштал М.А. Влияние тепловых и механических воздействий на амплитудную зависимость внутреннего трения железа и его сплавов / М.А. Криштал, С.А. Головин, С.И. Архангельский // Рассеяние энергии при колебаниях упругих систем. – К.: Наукова думка, 1966. – С. 218–225.

143. Криштал М.А. Внутреннее трение и структура металлов / М.А. Криштал, С.А. Головин. – М.: Metallurgiya, 1976. – 375 с.

144. Криштал М.А. Внутреннее трение в металлах и сплавах / М.А. Криштал, Ю.В. Пигузов, С.А. Головин. – М.: Metallurgiya, 1964. – 245 с.

145. Криштал М.А. Высокочастотный резонанс и внутреннее трение при отпуске токами высокой частоты / М.А. Криштал, В.А. Горячев // Релаксационные явления в металлах и сплавах. – М.: Metallurgizdat, 1963. – С. 150–154.

146. Круман Б.Б. Коррозионно-механический износ оборудования / Б.Б. Круман, В.А. Крупицына. – М.: Машиностроение, 1968. – 381 с.

147. Кудрявцев И.В. Поверхностный наклеп как способ повышения сопротивления малоциклового усталости дета-



лей машин / И.В. Кудрявцев, П.И. Кудрявцев // Проблемы прочности. – 1972. – № 4. – С. 81–83.

148. Кудрявцев И.В. Повышение твердости сталей в результате наклепа / И.В. Кудрявцев, Е.В. Рымынова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1961. – № 10. – С. 29–31.

149. Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. – М.: ГИТТЛ, 1954. – 156 с.

150. Кузьменко А.Г. Количественная оценка фреттинг-коррозии радиального подшипника при пульсирующей нагрузке. Сообщение 2 / А.Г. Кузьменко, Б.С. Волынский, Л.В. Заболотная // Проблемы трибологии. – 1998. – № 3. – С. 44–59.

151. Кузьменко А.Г. Оценка внутреннего трения режущей кромки инструмента / А.Г. Кузьменко, О.П. Бабак, В.И. Клименко // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2005. – № 4. – С. 194–199.

152. Кузьменко А.Г. Дослідження зносоконтактної взаємодії змащених поверхонь тертя / А.Г. Кузьменко, А.В. Диха. – Хмельницький: ХНУ, 2005. – 183 с.

153. Кузьменко А.Г. Энергетические методы и модели в трибологии. Часть 2. Поглощение энергии и повреждаемость поверхности в контакте // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2005. – № 3. – С. 41–91.

154. Лабунец В.Ф. Износостойкие боридные покрытия / В.Ф. Лабунец, Л.Г. Ворошнин, М.В. Киндрачук. – К.: Техніка, 1989. – 158 с.

155. Лазарев Г.Е. Исследование процесса коррозионно-механического изнашивания / Г.Е. Лазарев, К.И. Афанасьев, Н.И. Гамазов // Трение и износ. – 1984. – № 5. – С. 889–895.

156. Лазарев Г.Е. Механизм коррозионно-механического изнашивания // Трение и износ. – 1984. – № 5. – С. 740–743.

157. Лазарев Г.Е. Определение скорости изнашивания сталей и сплавов, работающих в коррозионных средах – электролитах // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1986. – № 4. – С. 22–23.

158. Лахтин Ю.М. Азотирование стали / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.

159. Лахтин Ю.М. Физические процессы при ионном азотировании / Ю.М. Лахтин, Ю.Н. Крымский // Защитные покрытия на металлах. – 1968. – С. 225–229.

160. Литвинов В.Н. Физико-химическая механика избирательного переноса при трении / В.Н. Литвинов, Н.М. Михин, Н.К. Мышкин. – М.: Наука, 1979. – 187 с.

161. Литовка В.И. Исследование влияния температуры на демпфирующую способность чугуна с шаровидным графитом / В.И. Литовка, А.А. Яковлев, Р.К. Иващенко // Проблемы прочности. – 1970. – № 9. – С. 96–97.

162. Мазур М.П. Метод визначення відносної адгезивної активності матеріалів / М.П. Мазур, В.В. Мілько // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2002. – № 1. – С. 129–133.

163. Майофис И.М. Химия диэлектриков. – М.: Высшая школа, 1970. – 332 с.

164. Макаров А.Д. Исследование тесноты связей между характеристиками качества поверхностного слоя и коррозионной стойкостью деталей после их механической обработки / А.Д. Макаров, В.И. Дерягин // Науч. тр. Уфимского авиац. ин-та. – 1975. – Вып. 77. – С. 141–143.

165. Максак В.И. Предварительное смещение и жесткость механического контакта. – М.: Наука, 1975. – 60 с.

166. Мансфелд Ф. Определение типа коррозии методом поляризационного сопротивления // Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее. – М.: Металлургия, 1980. – С. 174–268.

167. Матвиевский Р.М. Твердые смазочные покрытия, назначение, методы нанесения // Твердые смазочные покрытия. – М.: Наука, 1977. – С. 3–7.

168. Матюченко В.Я. Износостойкость наводороженных металлов // Исследование водородного износа. – М.: Наука, 1977. – С. 24–27.

169. Мачевская Р.А. Влияние трения на потенциал стали в растворах с различными значениями рН / Р.А. Мачевская, А.В. Турковская // Журнал прикладной химии. – 1965. – № 2. – С. 335–341.

170. Мачевская Р.А. Трение и износ сталей в агрессивных средах / Р.А. Мачевская, А.В. Турковская // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1965. – № 4. – С. 32–35.

171. Медведев М.А. Исследования влияния температурного уровня деталей ЦПГ ДВС на процессы трения и износ / М.А. Медведев, Л.П. Клименко // Труды НКИ. – Николаев, 1978. – Вып. 142. – С. 51–56.

172. Микропластичность и коррозионная активность стали как факторы фреттингостойкости / В.В. Шевеля, И.В. Шевеля, Г.С. Калда, В.П. Олександренко // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2001. – № 2. – С. 14–18.

173. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Наука, 1961. – 863 с.

174. Михин Н.М. Внешнее трение твердых тел. – М.: Наука, 1977. – 222 с.

175. Молчанов В.И. Опыты по синтезу газообразных углеводородов при тонком измельчении минеральных веществ в воде и их геологическая интерпретация / В.И. Молчанов, Н.А. Шугурова // Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. – Новосибирск: Наука, 1966. – С. 121–134.

176. Муравкин О.Н. Защита металлических поверхностей от фреттинг-коррозии пластмассовыми пленками. – М.: ЦИТЭИ, 1959.

177. Намитолов К.К. Об агрегатном состоянии, составе и строении продуктов электрической эрозии металлов // Физические основы электроискровой обработки металлов. – М.: Наука, 1966. – С. 66–108.

178. Некоз А.И. Анализ кавитационно-эрозионного изнашивания как процесса коррозионно-механического разрушения // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, № 4. – С. 748–753.

179. Некоз А.И. Взаимосвязь процессов кавитационного изнашивания и коррозии металлов в коррозионно-активных средах / А.И. Некоз, М.С. Стечишин, В.И. Белый // Проблемы трения и изнашивания. – 1984. – Вып. 25. – С. 39–44.

180. Некоз С.О. Підвищення зносостійкості деталей рідзального комплексу м'ясорізальних вовчків з використанням ефекту вибіркового переносу / С.О. Некоз, О.І. Некоз // Проблеми трибології = Problems of Tribology. – 1998. – № 1. – С. 116–117.

181. Некоторые закономерности магнитомеханического гистерезиса в нержавеющей сталях мартенситного класса / Г.С. Кривоногов, В.В. Матвеев, М.Ф. Алексеенко и др. // Внутреннее трение в металлических материалах. – М.: Наука, 1975. – С. 169–175.

182. Новик А. Релаксационные явления в кристаллах / А. Новик, В. Берри. – М.: Атомиздат, 1975. – 470 с.

183. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1978. – 392 с.

184. Новяковский В.П., Левин А.И. // ДАН СССР. – 1954. – Т. 94, № 6. – С. 113.

185. Носовский И.Г. Влияние газовой среды на износ металлов. – К.: Техніка, 1968. – 167 с.

186. Носовский И.Г. Влияние электроискрового легирования поверхностных слоев на их износостойкость и антифрикционность / И.Г. Носовский, В.Г. Крамар, О.И. Носовский // Трение и износ. – 1996. – № 2. – С. 241–245.

187. О природе пиков стойкости инструмента при обработке металлов резанием / В.В. Шевеля, А.Н. Гладченко, И.В. Шевеля, В.А. Венедиктов // Трение и износ. – 1990. – Т. II, № 1. – С. 136–142.

188. О роли механических и коррозионных процессов при фреттинге в среде авиационного топлива / В.В. Шевеля, А. Джимала, Г.С. Калда, В.П. Олександренко // Проблеми трибології. – 2002. – № 1. – С. 44–47.

189. Обезуглероживание стали без окисления и при образовании окалин / Л.П. Емельяненко, А.П. Зиньковская, А.И. Рогов, Л.А. Шваруман // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1971. – № 3. – С. 77–79.

190. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия, 1968. – Т. I. – 500 с.

191. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия. – 1969. – Т. II. – 448 с.

192. Олександренко В.П. Взаємозв'язок трибохімічних реакцій і процесу зношування / В.П. Олександренко, В.П. Белянський, Е.Л. Селезньов // Технологічний університет в системі реформування освітньої та наукової діяльності Подільського регіону: Тези доповідей НПК – Хмельницький: ТУП, 1995. – С. 325–326.

193. Олександренко В.П. Взаимосвязь износостойкости стали с электрическими и трибохимическими явлениями // Вісник Хмельницького національного університету. – 2005. – № 5, ч. 1. – С. 164–169.

194. Олександренко В.П. Влияние температуры на физико-химические процессы контактного взаимодействия и износостойкость трибосопряжений // Вестник двигателестроения. – 2005. – № 3. – С. 164–169.

195. Олександренко В.П. Вплив зовнішнього механічного навантаження на трибохімічні процеси у зв'язку із спрацюванням сталі // Машинознавство. – 2005. – № 3. – С. 21–25.

196. Олександренко В.П. Джерела та причини протікання трибохімічних процесів / В.П. Олександренко, В.П. Белянський // Технологічний університет в системі реформування освітньої та наукової діяльності Подільського регіону: Тези доповідей НПК. – Хмельницький: ТУП, 1995. – С. 317.

197. Олександренко В.П. Износостойкость комбинированных покрытий // Вісник Хмельницького національного університету. – 2006. – № 1. – С. 10–14.

198. Олександренко В.П. Исследование закономерностей трибохимических реакций / В.П. Олександренко, В.П. Белянский // Проблемы трибології = Problems of Tribology. – 1996. – № 1. – С. 101–110.

199. Олександренко В.П. Трибохимические реакции // Збірник статей викладачів та наукових співробітників ТУП. – 1996. – Вип. 2. – С. 3–7.

200. Олександренко В.П. Трибохимические реакции и износостойкость стали в водных растворах. Часть 1. Кинетика трибохимических процессов // Проблемы трибології = Problems of Tribology. – 2005. – № 2. – С. 165–171.

201. Олександренко В.П. Трибохимические реакции и износостойкость стали в водных растворах. Часть 2. Баланс трибохимических процессов // Проблемы трибології = Problems of Tribology. – 2005. – № 4. – С. 213–217.

202. Олександренко В.П. Установка и методика для исследования влияния скорости скольжения на процесс трения и износа авиационных материалов // Исследование эксплуатационных свойств авиаГСМ и спецжидкостей. – К.: КИИГА, 1986. – С. 68–71.

203. Олександренко В.П. Электроискровое легирование поверхности антифрикционными материалами // Вісник Хмельницького національного університету. – 2005. – Т. 2, № 6. – С. 62–65.

204. Определение напряжений в микрообъемах металла с помощью электродного потенциала / Г.В. Карпенко, И.Е. Замостяник, Ю.И. Бабей, В.И. Похмурский // ФХММ. – 1969. – Т. 5, № 5. – С. 635–636.

205. Особенности разрушения контактирующих поверхностей при фреттинг-коррозии / Н.Л. Голего, А.Я. Алябьев, В.В. Шевеля, В.Н. Анпилогов // Теория трения, износа и смазки: Материалы Всесоюзной научной конференции. – Ташкент, 1976. – С. 14–15.

206. Островский М.С. Методика исследования начальной стадии разрушения контактирующих поверхностей при вибрации / М.С. Островский, В.М. Андреевский // Измерительная техника. – 1967. – № 2. – С. 21–25.

207. Палатник Л.С. Превращения в поверхностном слое металла под действием электрического разряда // Известия АН СССР. Сер. Физическая. – 1951. – № 1. – С. 806–809.

208. Палатник Л.С., Левченко А.А. // Кристаллография. – 1956. – Вып. 5.

209. Панченков Г.М. Химическая кинетика в катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – М.: Химия, 1985. – 592 с.

210. Пастухова Ж.П. Динамическое старение сплавов / Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштадт, Ю.А. Каплун. – М.: Металлургия, 1972. – 320 с.

211. Пашечко М.И. Формирование и фрикционно-контактная стойкость эвтектических покрытий / М.И. Пашечко, В.М. Голубец, М.В. Чернец. – К.: Наукова думка, 1993. – 344 с.

212. Пашечко М.И. Механизм утворення оксидів на контактних поверхнях при терті матеріалів, що містять залізо та бор / М.І. Пашечко, А.І. Кондир, Л.І. Богун // Проблемы трибології. – 2003. – № 2. – С. 139–143.

213. Пашечко М.И. Сегрегация атомів поверхневих шарів при зношуванні евтектичних сплавів Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr-Al-Sc // Проблемы трибології = Problems of Tribology. – 2003. – № 3. – С. 12–17.

214. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973.

215. Петров Л.Н. Влияние растяжения и сжатия на величину электродного потенциала сталей в электролите / Л.Н. Петров, В.Н. Тищенко. – Деп. в ВИНТИ 12.06.79, № 2140-79.

216. Петров Л.Н. Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов / Л.Н. Петров, Н.Г. Сопрунк. – Киев: Наукова думка, 1991. – 216 с.

217. Печуро Н.С. О затратах энергии на химические процессы при электроэрозионной обработке / Н.С. Печуро, А.Н. Меркульев, В.И. Гольдин // Физические основы электроискровой обработки металлов. – М.: Наука, 1966. – С. 56–62.

218. Пленивцев Н.В. Катодное распыление. – М.: Атомиздат, 1968. – 158 с.

219. Повстенко Ю.З. О взаимодействии краевой дислокации с круговой границей при наличии иородного поверхностного слоя // Прикладная механика. – 1975. – Т. 11, вып. 3. – С. 56–63.

220. Повышение износостойкости материалов покрытиями с учетом фактора демпфирования трибосопряжений / В.В. Шевеля, А. Джимала, Г.С. Калда, В.П. Олександренко // Високі технології в машинобудуванні: Збірник наукових праць НТУ ХП. – Харків, 2002. – Вип. 1(5). – С. 450–454.

221. Повышение износостойкости поверхностного слоя стали модификаторами трения при качения со скольжением /



Н.Ф. Дмитриченко, Р.Г. Мнацаканов, О.А. Микосянчик, А.И. Куц // Трение и износ. - 2005. - Т. 26, № 4. - С. 391-396.

222. Полухин П.И. Физические основы пластической деформации / П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Воронцов. - М.: Машиностроение, 1982. - 584 с.

223. Попов К.В. Динамическое деформационное старение металлов и хрупкость водородного типа. - Новосибирск: Наука, 1969.

224. Портер А.И. Влияние электрохимической поляризации на выглаживание стали 40Х13 / А.И. Портер, В.Д. Евдокимов, Г.А. Прейс // Проблемы трения и изнашивания. - 1981. - № 20. - С. 69-71.

225. Портер А.И. О комплексном исследовании коррозионно-механического изнашивания металла / А.И. Портер, Г.А. Прейс, Н.А. Сологуб // Проблемы трения и изнашивания. - 1974. - Вып. 5. - С. 51-59.

226. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. - М.: Металлургия, 1969. - 332 с.

227. Похмурский В.И. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий / В.И. Похмурский, В.Б. Далисов, В.М. Голубец. - К.: Наукова думка, 1980. - 188 с.

228. Прейс Г.А. О природе коррозионно-механического изнашивания металлов // Трение и износ. - 1987. - Т. 8, № 5. - С. 792-797.

229. Прейс Г.А. Электрохимические явления при трении металлов / Г.А. Прейс, А.Г. Дзюб // Трение и износ. - 1980. - Т. 1, № 2. - С. 217-235.

230. Прейс Г.А. Повышение износостойкости оборудования пищевой промышленности / Г.А. Прейс, Н.А. Сологуб, А.И. Некоз. - М.: Машиностроение, 1979. - 320 с.

231. Разработка электронных измерителей напряженности поля для использования в автоматических системах управления электростатическим зарядом в топливных баках / А.В. Брайт, Д.Д. Блудворс, Д.Д. Смит, М.А. Юратич / Пер. с англ. - № Ц-67603. - М., 1976.

232. Разумов В.И. Некоторые особенности механизации процесса электроискрового легирования / В.И. Разумов, О.М. Еган // Электронная обработка металлов. - 1977. - № 4. - С. 225-229.

233. Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. - М.: Металлургия, 1982. - 400 с.

234. Рачев Х. Справочник по коррозии / Х. Рачев, С. Стефанова / Пер с болг. - М.: Мир, 1982. - 520 с.

235. Рейнер М. Реология. - М., 1965.

236. Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Г.М. Бартенева, Ю.В. Зеленева. - Л.: Химия, 1972.

237. Реми Г. Курс неорганической химии. - М.: Мир, 1966. - 485 с.

238. Ривлин Ю.И. Металлы и их заменители / Ю.И. Ривлин, М.А. Коротков, В.Н. Чернобыльский. - М.: Металлургия, 1972. - 439 с.

239. Розенберг Ю.А. Влияние смазочных масел на надежность и долговечность машин. - М.: Машиностроение, 1970. - 312 с.

240. Розенфельд И.Л. Исследование электрохимического и коррозионного поведения свежееобразованных поверхностей металлов в растворах электролитов / И.Л. Розенфельд, К.И. Афанасьев // Коррозия и защита от коррозии. - М.: ВИНТИ, 1978. - С. 42-61.

241. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. - М.: Химия, 1974. - 221 с.

242. Романив О.Н. Фактор геометрии трещины и структурная чувствительность коррозионной трещиностойкости низколегированных сталей при длительном нагружении / О.Н. Романив, Г.Н. Никифорчин, А.З. Студент // ФХММ. - 1983. - Т. 19, № 5. - С. 3-13.

243. Рябченков А.В. Фреттинг-коррозия металлов и способы их защиты / А.В. Рябченков, О.Н. Муравкин // Коррозия и защита металлов в машиностроении. - М.: Машгиз, 1959. - Кн. 92. - С. 273-331.

244. Савуляк В.И. Антифрикционная среднеуглеродистая графитизированная сталь // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. - 2001. - №1. - С. 67-69.

245. Савуляк В.И. Роль кислорода в формировании свойств поверхностных слоев Fe-C сплавов, подвергаемых трению и изнашиванию // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. - 2000. - № 3. - С. 27-29.

246. Самсонов Г.В. Получение и методы анализа нитридов / Г.В. Самсонов, О.П. Кулик, В.С. Полищук. - К.: Наукова думка, 1978. - 320 с.

247. Самсонов Г.В. Тугоплавкие покрытия / Г.В. Самсонов, А.П. Епик. - М.: Металлургия, 1973. - 203 с.

248. Самсонов Г.В. Электроискровое легирование металлических поверхностей / Г.В. Самсонов, А.Д. Верхотуров, Г.А. Бовкун. - К.: Наукова думка, 1976. - 220 с.

249. Самсонов Г.В., Запорожец А.А. Антифрикционные характеристики и электронное строение металлов / Г.В. Сам-

сонов, А.А. Запорожец // Республ. науч.-техн. сборник. - К.: Техніка, 1971. - № 1. - С. 48-52.

250. Саррак В.И. Исследование амплитудной зависимости внутреннего трения железа и его сплавов / В.И. Саррак, Н.А. Шилов, Р.И. Энтин // Релаксационные явления в твердых телах. - М.: Металлургия, 1968. - С. 442-445.

251. Саррак В.И. Остаточные внутренние микронапряжения и рассеяние энергии / В.И. Саррак, С.О. Суворова // Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках. - М.: Наука, 1978. - С. 75-80.

252. Саррак В.И., Суворова С.О. // Доклады АН СССР. - 1973. - Т. 208, № 2. - С. 338.

253. Саррак В.И., Суворова С.О., Христов Х.Д. // ФХОМ. - 1976. - № 1. - С. 98-102.

254. Семенов А.П. Схватывание металлов и методы его предотвращения при трении // Трение и износ. - 1980. - Т. 1, № 2. - С. 236-246.

255. Семенюк Н.Ф. Рассеяние энергии на единичном контакте в режиме предварительного смещения / Н.Ф. Семенюк, О.В. Романишина // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. - 1997. - № 2. - С. 52-56.

256. Силян Р.И. Вибрационные процессы в технологических системах и технологиях / Р.И. Силян, А.Г. Кузьменко, А.А. Петров // Применение колебаний в технологиях, расчет и проектирование машин для реализации технологии. - Винница, 1994.

257. Скляр А.Т., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. - 1966. - № 9. - С. 1073.

258. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. - Л.: Химия, 1973. - 246 с.

259. Староба И. Статическое электричество в промышленности / И. Староба, И. Шиморда. - М.; Л.: Госэнергоиздат, 1960. - 248 с.

260. Стоуерс Г.Ф. Механизм фреттинг-износа / Г.Ф. Стоуерс, Е. Рабинович // Проблемы трения и смазки: Труды американского общества инженеров-механиков. - 1973. - № 1. - С. 73-79.

261. Студенок Е.С. Износостойкость нестабильных аустенитных сталей при трении скольжения / Е.С. Студенок, М.А. Филлимонов, И.Н. Веселов // Трение и износ. - 1983. - Т. 4, № 4. - С. 704-710.

262. Судо Э. Газовый анализ металлов // Син киндзоку коге. - 1972. - Т. 17, № 10. - С. 331-341.

263. Сузуки Х. Предел текучести бинарных сплавов // В кн.: Дислокации и механические свойства кристаллов. - Нью-Йорк, 1957. - С. 361-375.

264. Сухенко Ю.Г. Модель коррозионно-механичного зношування матеріалів в технічних середовищах харчових виробництв // Проблеми трибології = Problems of Tribology. - 1998. - № 3. - С. 108-110.

265. Тавадзе Ф.Н. Влияние бора на внутреннее трение чистого железа / Ф.Н. Тавадзе, И.А. Байрамашвили, В.Ш. Метрели // Внутреннее трение в металлах и сплавах. - М.: Наука, 1966. - С. 37-39.

266. Тейбор Д. Трение как диссипативный процесс // Трение и износ. - 1994. - Т. 15, № 2. - С. 296-315.

267. Толстая М.А. Коррозионное истирание стали ШХ15 в водных растворах полиэтиленгликоля в глицерине с неорганическими ингибиторами / М.А. Толстая, В.С. Корпачев, М.Е. Шиловская // Защита металлов. - 1980. - № 2. - С. 137-139.

268. Томашов Н.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. - М.: Металлургия, 1973. - 232 с.

269. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1959. - 522 с.

270. Топеха П.К. Основные виды износа металлов. - К.; М.: Машгиз, 1952. - 116 с.

271. Трибохимические превращения на поверхностях трения органоластов со связующими фенолоформальдегидного типа / А.П. Краснов, В.А. Тимофеев, О.В. Афоничева, И.О. Волков, П.А. Чукаловский, Р.А. Бычков, В.В. Кузнецов, Д.И. Буяев // Трение и износ. - 2005. - Т. 26, № 3. - С. 315-320.

272. Трибохимия и реология износостойкости металлических и металлополимерных систем / В.В. Шевеля, А. Джимала, Г.С. Калда, В.П. Олександренко, И.В. Шевеля // Трибофатика: Пр. 4-го міжнар. симпозіуму з трибофатіки, ISTF 4, Тернопіль (Україна) 23-27 вересня 2002 р. / Відп. ред. В.Т. Троценко. - Тернопіль: Тернопільський державний технічний університет ім. І. Пулюя, 2002. - Т. 2. - С. 537-541.

273. Троицкий О.А. Влияние электрического тока на пластическую деформацию металла / О.А. Троицкий, А.Г. Розно // Физика металлов и металловедение. - 1970. - Т. 30, вып. 4. - С. 826-829.

274. Трофимов В.И. Разработка и исследование автоматизированных установок для электроискрового легиро-

вания // Электронная обработка материалов. – 1978. – № 1. – С. 27–31.

275. Улиг Г. Коррозия металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 308 с.

276. Уотерхауз Р.В. Фреттинг-коррозия. – Л.: Машиностроение, 1976. – 272 с.

277. Усов Н.Л. Применение плазмы для получения высокотемпературных покрытий / Н.Л. Усов, А.Н. Борисенко. – М.: Наука, 1965. – 230 с.

278. Ухин Б.Н. Химическая промывка маслосистемы турбины ПТ-130/13 раствором тринатрийфосфата и пассивация нитритом натрия / Б.Н. Ухин, К.А. Широкова // Эксплуатация оборудования энергосистем: Экспресс-информация. – 1975. – 3 с.

279. Фавстов Ю.К. Сплавы с высокими демпфирующими свойствами / Ю.К. Фавстов, Ю.М. Шульга. – М.: Металлургия, 1973. – 256 с.

280. Файн П.С. Новое о смазывающих материалах / П.С. Файн, Кройц К.Л. – М.: Химия, 1967. – 283 с.

281. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив: Справочник / Н.Ф. Дубовкин, В.Г. Маланичева, Ю.П. Массур, Е.П. Федоров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

282. Физико-химические процессы коррозионно-механического изнашивания металлов в паре со сталью / А.И. Портер, Г.А. Прейс, Н.А. Сологуб, Г.В. Пляцко, М.И. Мойсо // Физико-химическая механика материалов. – 1976. – № 2. – С. 72.

283. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – К.: Наукова думка, 1965. – 807 с.

284. Филимонов Г.Н. Фреттинг в соединениях судовых деталей / Г.Н. Филимонов, Л.Т. Балацкий. – Л.: Судостроение, 1973. – 296 с.

285. Форрест П. Усталость металлов. – М.: Машиностроение, 1968. – 352 с.

286. Фрумин И.И. Современные типы наплавленного металла и их классификация. – К.: Наукова думка, 1977.

287. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 584 с.

288. Хенкин М.Л. Размерная стабильность металлов и сплавов в точном машиностроении и приборостроении / М.Л. Хенкин, И.К. Локшин. – М.: Машиностроение, 1974. – 256 с.

289. Хильчевский В.В. Влияние наклепа и старения на рассеяние энергии в материале // Труды науч.-техн. со-

общества по изучению рассеяния энергии при колебаниях упругих тел. – К., 1958. – С. 193–221.

290. Химмотология в гражданской авиации: Справочник / В.А. Пискунов, В.Н. Зрелов, В.Т. Василенко, А.А. Литвинов, К.С. Чернова – М.: Транспорт, 1983. – 248 с.

291. Хлестун Л.П. Закономерности износа конструкционных сталей, работающих в среде низкомолекулярных углеводородов: Дис... канд. техн. наук. – К., 1983. – 159 с.

292. Ходаков Г.С. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 168 с.

293. Хольм Р. Электрические контакты. – М.: Инostr. лит-ра, 1961.

294. Чернова К.С., Спиркин В.Т. // Эксплуатационные свойства авиационных топлив. – К.: КИИГА, 1972. – Вып. 3, – ч. 1. – С. 23–28.

295. Шамко В.К. Технология ремонта деталей сельскохозяйственной техники / В.К. Шамко, В.Л. Гуревич, Г.Д. Захаренко. – Минск: Ураджай, 1988. – 232 с.

296. Швецов П.Д. Предупреждение аварий паровых турбин. – М.; К.: Машгиз, 1953. – 236 с.

297. Шевеля В.В. Влияние поверхностного пластического деформирования на фреттинг-усталостную прочность металлов / В.В. Шевеля, Г.С. Калда, В.П. Олександренко // Динаміка, міцність і надійність сільськогосподарських машин: Пр. І МНТК (DSR AM-1) / Відп. ред. В.Т. Трошенко. – Тернопіль: ТДТУ, 2004. – С. 99–103.

298. Шевеля В.В. Влияние структурного состояния стали на фреттингостойкость / В.В. Шевеля, Г.С. Калда // Savremena poljoprivreda: Сб. науч. трудов. – Чачак, Югославия, 1998. – С. 105–110.

299. Шевеля В.В. Вплив структурного стану і мікропластичності сталі на її фреттингостійкість / В.В. Шевеля, Г.С. Калда // Машинознавство. – Львів, 1998. – № 11–12. – С. 24–29.

300. Шевеля В.В. Диссипативные свойства фрикционного контакта с учетом процессов механической и трибохимической релаксации / В.В. Шевеля, В.П. Олександренко // Трение и износ. – 2005. – № 5. – С. 471–480.

301. Шевеля В.В. Изменение диссипативных свойств контакта на ранних стадиях низкоамплитудного фреттинга / В.В. Шевеля, В.А. Кирилков // Проблеми трибології = Problems of Tribology. – 2006. – № 1. – С. 141–147.

302. Шевеля В.В. О природе повышения фреттингостойкости стали некоторыми видами поверхностной обра-



ботки / В.В. Шевеля, Г.С. Калда, В.П. Олександренко // Трение и износ. – 2004. – Т. 25, № 2. – С. 140–147.

303. Шевеля В.В. О роли неупругих явлений при трении твердых тел / В.В. Шевеля, В. Орлович, В.П. Олександренко // Трение и износ. – 2005. – № 4. – С. 367–374.

304. Шевеля В.В. О роли релаксационных явлений и субструктурных превращений при трении металлов / В.В. Шевеля, В.П. Олександренко, Г.С. Калда // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2003. – № 2. – С. 3–11.

305. Шевеля В.В. Процеси механічної і хімічної релаксації при динамічному навантаженні металів / В.В. Шевеля, В.П. Олександренко, Г.С. Калда // Машинознавство. – 2003. – № 2. – С. 21–26.

306. Шевеля В.В. Развитие геометрической структуры повреждений при фреттинг-коррозии металлов / В.В. Шевеля, В.Е. Любимов, В.П. Олександренко // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2005. – № 1. – С. 143–148.

307. Шевеля В.В. Реология износостойкости и совместности пар трения // Трение и износ. – 1993. – Т. 14, № 1. – С. 48–62.

308. Шевеля В.В. Реология контактных явлений при реверсивном предварительном смещении / В.В. Шевеля, В. Орлович, В.А. Кирилков // Проблемы трибологии = Problems of Tribology. – 2005. – № 2. – С. 152–158.

309. Шевеля В.В. Фреттинг-усталость металлов / В.В. Шевеля, Г.С. Калда. – Хмельницкий: Поділля, 1998. – 299 с.

310. Шевеля И.В. Влияние магнитомеханического гистерезиса на триботехнические свойства ферромагнитных материалов / И.В. Шевеля, В.П. Олександренко, В.В. Шевеля // Вісник Технологічного університету Поділля. – 2002. – № 6. – С. 88–90.

311. Шевеля И.В. Влияние реологических свойств металлов и сплавов на износостойкость трибосистем: Дис... канд. техн. наук: 05.02.04. – К.: КИИГА, 1991. – 165 с.

312. Шлугер М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.

313. Шпеньков Г.П. Физико-химия трения / Под ред. Д.Н. Гаркунова. – Минск: БГУ, 1978. – 204 с.

314. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. – М.: Машиз, 1962. – 856 с.

315. Электроискровое легирование металлических поверхностей: Библиографический указатель литературы 1943–1973 г. – Кишинев: Штиинца, 1974. – 88 с.

316. Электроразрядная обработка материалов / Е.М. Левинсон, В.С. Лев, В.Г. Гуткин. – Л.: Машиностроение, 1971. – 256 с.

317. Электрохимические явления при фреттинг-коррозии металлов / В.В. Шевеля, А. Джимала, Г.С. Калда, В.П. Олександренко // Проблемы трибологии. – 2001. – № 1. – С. 23–29.

318. Эмануэль Н.М. Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майдус. – М.: Наука, 1965. – 375 с.

319. Ярошевич В.К. Антифрикционные покрытия из металлических порошков / В.К. Ярошевич, М.А. Белоцерковский. – Минск: Наука и техника, 1981. – 174 с.

320. А.с. 1651012 СССР, МКИЗ F16N 17/00. Смазочная система для машины / В.Н. Казанский, В.П. Белянский, В.П. Олександренко (СССР). – №4703591/29; Заявлено 09.06.89; Опубл. 23.05.91, Бюл. № 19. – 3 с.

321. А.с. 536418 СССР. Устройство для определения остаточных деформаций в материалах при изгибе пластин равного сопротивления / В.В. Шевеля, А.Н. Гладченко, И.И. Ильинский (СССР). – 1976.

322. А.с. 832398 СССР. Способ определения концентраций растворенных в жидкостях газов и устройство для его осуществления / А.Ф. Аксенов, В.П. Белянский, А.М. Гречкин, Н.И. Серeda (СССР). – 1980.

323. Пат. 22015 Україна, МКИ7 C23C 14/00. Спосіб отримання комбінованих покриттів тугоплавких металів / В.Г. Каплун, В.П. Олександренко, І.М. Пастух, О.В. Пилипів; Заявл. 02.08.95; Опубл. 30.04.98, Бюл. № 2. – 4 с.

324. Archard J.F. The Wear of Metals under Lubricated Conditions. / J.F. Archard, Hirst W. // Proc. Roy. Soc. Lond. SerA. – 1956. – Vol. 236. – P. 397–410.

325. Bailey J. Coefficient of friction and damage to contact area during the early stages of fretting. Part II / J. Bailey, D. Godfrey. – 1954. – NACA, TN 3144. – 26 p.

326. Bailey J. The influence of temperature and metal pairs on the scheffing oil / J. Bailey, A. Cameron // Proc. Inst. Mech. Engrs. – 1973. – Vol. 187, № 67. – P. 757–761.

327. Benard J., Chaudron G. // C.R.Acad. Sci.Fr. – 1936. – V. 202. – P. 1336.

328. Berthier Y. Le fretting corrosion: aspects fondamentaux description des phenomenes / Y. Berthier, L. Vincent, M. Godet // Qualite: Rev. prat. contr. ind. – 1989. – V. 23, № 156. – P. 30–34.

329. Billing E. Some defects in crystals grown from the melt. J. Defects caused by thermal stresses // Proc. Roy. Soc. - London, 1956. - V. 235. - P. 37-54.

330. Bohnenkamp K., Engell H. // Archiv Eisenhüttenwesen. - 1962. - V. 33.

331. De Baets P. The influence of humidity on the fretting wear of steel surfaces using thin layer activation / P. De Baets, G. Kalaska, K. Strijkmans // Trans. ASME. J. Tribol. - 1997. - V. 119, № 4. - P. 840-845.

332. Dies K. Die Reiboxidations als chemische mechanische Vorgang // Atch. Eisenhüttenw. - 1943. - № 10. - P. 399-407.

333. Duquette D.J. Fretting corrosion and fretting fatigue // Surface Treat. Improv. Perform. and Prop. Proc. 26<sup>th</sup> Sagamore Army Mater. Res. Conf., Lake George, July 16-20. - New York, 1979. - P. 173-186.

334. Fretting-factor as a parameter of wear-resistance at boundary friction / V. Shevelya, A. Drzymala, G. Kalda, V. Oleksandrenko, I. Shevelya // Scientific Bulletins of Rzeszow University of Technology. - 2002. - № 193 - P. 279-283.

335. Gabel M.B., Bethke J.J. // Wear. - 1978. - № 46. - P. 81-96.

336. Gaul D.J. Cyclic wear behavior (fretting) of a tempered martensite steel / D.J. Gaul, D.J. Duquette // Met. Trans. - 1980. - № 9. - P. 1581-1588.

337. Granato A. Theory of mechanical damping due to dislocations / A. Granato, K. Lake // Journal of Applied Physics. - 1956. - Vol. 27, № 5. - P. 583-593.

338. Hackerman N., Stephens A.S. // J. Phys. Chem. - 1954. - V. 58, № 10. - P. 904.

339. Halliday J.S. The fretting corrosion of mild steel / J.S. Halliday, W. Hirst // Proc. of Royal Society. - 1956. - A 236. - P. 411-425.

340. Harris S.J. The use of coatings to control fretting wear at ambient and elevated temperatures / S.J. Harris, M.P. Overs, A.J. Gould // Wear. - 1985. - № 106. - P. 35-52.

341. Harris W.J. // AGARD Conf. Proc. AGARD CP-161, Sect. III, pap. 7. - 1974.

342. Iwabuchi Akira. The role of oxide particles in the fretting wear of mild steel // Wear. - 1991. - V. 151, № 2. - P. 301-311.

343. Iwabuchi F. Fretting wear of inconel 625 at high temperature and in high vacuum // Wear. - 1985. - P. 163-175.

344. Jahanmir S., Abrahamson E.P., Suh N.P. // Wear. - 1976. - Vol 40. - P. 75-84.

345. Kähler W. // Werkst. u. Korrosion. - 1963. - № 8. - P. 637-643.

346. March G.F., Schaschl E.J. // Electrochem. Soc. - 1960. - № 107. - P. 960.

347. Mechanics and materials in fretting / L. Vincent, Y. Berthier, M.C. Dubourg, M. Godet // Wear. - 1992. - V. 153, № 1. - P. 135-148.

348. Mercer P.D. // Vacuum. - 1967. - № 5. - P. 267-270.

349. Moreau A., Maetz A., Deyber P. // Materials Technigues. - 1980. - P. 331-337

350. Nederveen A. Research branch of the directorate of material / A. Nederveen, H.P. van Leeuwen. // Pap. № NLR TR75115U. Air, Royal Netherlads. Air Force. - 1975.

351. Newley R.A. Oxidative Wear in Lubricated Contact / R.A. Newley, H.A. Spikes, P.B. Macpherson // Trans. ASME. J. Lubric. Technol. - 1980. - V. 102, № 4. - P. 539-544.

352. Ohmal N. The effect of slip amplitude on fretting / N. Ohmal, T. Tsukiro // Wear. - 1979. - Vol. 27, № 3. - P. 281-294.

353. Pearson B.R. Fretting Corrosion of a Nitrogen-Bearing Austenitic Stainless Steel in Artificial Seawater and 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / B.R. Pearson, R.B. Waterhouse // Mater. Charact. - 1992. - V. 28, № 4. - P. 271-277.

354. Sato Jun'iti. Fretting Wear of stainless / Jun'iti Sato, Muneo Sato, Sakae Yamamoto // Wear. - 1981. - V. 69, № 2. - P. 167-177.

355. Schrader R., Stadter W., Oettel H. // Z. Phys. Chem. - 1972. - № 249. - P. 87.

356. Shima Masayuki. Влияние твердости и окружающей среды на фреттинг-износ сталей / Masayuki Shima, Masaaki Takeuchi, Jun'iti Sato // Тораибородаисцу ТО=J. Jap. Soc. Tribologists. - 1991. - V. 36, № 5. - P. 388-394.

357. Shima Masayuki. Фреттинг-износ. Ч. 4. / Masayuki Shima, Jun'iti Sato // Дзюнкачу, J.J. Jap Soc. Lubr. Eng. - 1986. - V. 31, № 7. - P. 507-514.

358. Snoek I.Z. Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and peastic properties of iron // Physics. - 1971. - P. 711-733.

359. Soda N. On fretting corrosion. Part 1. Nature of fretting corrosion / N. Soda, A. Aoki // Traus. Sapan Soc. Mech. Eng. - 1959. - Vol. 25, № 158. - P. 995-1004.

360. Surface engineering and tribology / Department of Metallurgy and Materials Engineering. - Scientific report 1992-1994. - Ch. 6.

361. Technologiczne metody zwiększania odporności na korozie frettingowa modułowych połączeń montażowych / V. Shevelya, A. Drzymala, G. Kalda, V. Oleksandrenko V // Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Mechanika. - 2002. - № 196, Z. 59. - P. 127-133.

362. Timmermans G. Fretting wear behaviour of hypereutectic P/M Al-Si in oil environment / G. Timmermans, L. Froyen // Wear. - 1999. - № 230. - P. 105-117.

363. V. von Tein, Seibert P.E. // AGARD Conf. Proc. AGARD CP-161, Sect. 1, pap. 2. - 1974.

364. Varenberg M. Different aspects of the role of wear debris in fretting wear / M. Varenberg, G. Halperin, I. Etsion // Wear. - 2002. - № 252. - P. 902-910.

365. Waterhouse R.B. The effect of non-metallic coating on the fretting corrosion of mild steel / R.B. Waterhouse, M. Allery // Wear. - 1965. - № 8.

366. Wright K.H.R. Fretting Corrosion as an Engineering Problem // Corrosion Prevention and Control. - 1957. - Vol. 4, № 11. - P. 37-44.

367. Zhou Z.R. Lubrication in fretting - a review / Z.R. Zhou, L. Vincent // Wear. - 1999. - № 225. - P. 962-967.

368. Zhu M.H. An investigation of molybdenum disulfide bonded solid lubricant coatings in fretting condition / M.H. Zhu, Z.R. Zhou // Surface and Coating Technology. - 2001. - № 141. - P. 240-245.

ВВЕДЕНИЕ.....13

ГЛАВА 1. ТРИБОХИМИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОДНОНАПРАВЛЕННОМ ТРЕНИИ

1.1. Кинетика трибохимических реакций .....	11
1.2. Трибохимические реакции в водных растворах.....	28
1.3. Электрические и электрохимические явления.....	49
1.4. Влияние контактной нагрузки на трибохимические реакции .....	58

ГЛАВА 2. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ТРЕНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

2.1. Явления механической и химической релаксации в зоне контакта .....	68
2.2. Влияние субструктурных превращений при трении металлов на релаксационную способность и контактную прочность.....	78
2.3. Влияние магнитомеханического гистерезиса на триботехнические свойства стали .....	88
2.4. Влияние температуры на физико-химические процессы контактного взаимодействия.....	91

ГЛАВА 3. ТРИБОХИМИЯ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФРЕТТИНГЕ

3.1. Развитие геометрической структуры повреждений при фреттинг-коррозии металлов .....	99
3.2. Влияние амплитуды проскальзывания и структурного состояния стали на фреттинг-износ .....	107
3.3. Фреттинг-фактор как показатель износостойкости .....	115
3.4. Коррозионные процессы и продукты фреттинг-износа .....	120
3.5. Электрохимические явления .....	126
3.6. Влияние структуры и коррозионной активности стали на развитие фреттинг-процесса .....	135
3.7. Коррозионная активность и микропластичность как факторы фреттингостойкости .....	143



#### ГЛАВА 4. РЕОЛОГИЯ ТРЕНИЯ И ИЗНАШИВАНИЯ

4.1. Неупругие явления при трении твердых тел.....	152
4.2. Диссипативные свойства фрикционного контакта.....	162
4.3. Реология предварительного смещения.....	183
4.4. Диссипативные процессы при фреттинг-коррозии.....	192

#### ГЛАВА 5. УПРАВЛЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ И ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ ЭЛЕМЕНТОВ ТРИБОСИСТЕМ

5.1. Технологические методы улучшения реологических свойств металлов.....	203
5.2. Эксплуатационные способы обеспечения работоспособности трибосистем.....	232

ЛИТЕРАТУРА.....	249
-----------------	-----

Научное издание

*Шевеля Валерий Васильевич  
Олександренко Виктор Петрович*

## ТРИБОХИМИЯ И РЕОЛОГИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ

Монография

Наукове видання

*Шевеля Валерій Васильович  
Олександренко Віктор Петрович*

## ТРИБОХІМІЯ І РЕОЛОГІЯ ІЗНОСОСТІЙКОСТІ

Монографія

Російською мовою

Відповідальний за випуск:  
*В.С. Яремчук*

Художнє оформлення обкладинки:  
*О.С. Ванчурова*

Редактор-коректор:  
*Н.К. Юрченко*

Комп'ютерна верстка:  
*О.В. Чопенко*

Підписано до друку 2.03.2006.  
Формат 30×42/4. Папір офс. Гарн. Times New Roman  
Друк різнографією. Ум. друк. арк. 16,33. Обл.-вид. арк. 14,80.  
Тираж 300. Зам. № 213.

Віддруковано в редакційно-видавничому центрі ХНУ  
29016, м. Хмельницький, вул. Інститутська, 7/1