

УДК 678.01:531.43

О.Н. Билякович, Е.В. Богайская

*Национальный транспортный университет (Киев),
Национальный авиационный университет (Киев)*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ГРАНИЧНОГО РЕЖИМА СМАЗКИ (ОБЗОР)

Приведен аналитический обзор научных трудов, который отображает определенные этапы триботехнических исследований, посвященных оценке и анализу структурных особенностей и свойств граничных смазочных слоев (ГСС). Отмечено, что структура ГСС, которая может изменяться, определяется физико-химическими свойствами образующих ее молекул, состоянием твердой фазы и внешними воздействиями в контактной зоне. Важными характеристиками ГСС являются сопротивление сдвигу в паре трения, их поверхностная локализация, способность минимизировать разрушение поверхностного слоя и экранировать процессы схватывания, усталости, коррозии.

Граничный смазочный слой, трение, адсорбированный, вторичные структуры, квазикристаллический

Введение

Как известно, изучением структуры и свойств граничных смазочных слоев занимались многие исследователи. Одними из первых данные вопросы изучали У.Гарди и И.Ленгмюр [1]. Фундаментальные исследования в области теории граничного трения были проведены Б.В.Дерягиным [2]. Изучению роли поверхностно-активных веществ (ПАВ) в адсорбционном и химическом взаимодействии смазки с поверхностями трения посвящены работы П.А.Ребиндера [3]. А.С.Ахматов в своих работах выскazывается в пользу того, что первичный монослой смазки, взаимодействуя с металлической поверхностью, обнаруживает ионно-дипольную связь. Энергия связи первичного слоя с металлом максимальна, причем наиболее прочные слои формируют молекулы, которые приобретают определенную ориентацию относительно металлической поверхности [4 – 6].

По утверждению Б.И.Костецкого на структуру и свойства граничных смазочных слоев, кинетику физической и химической адсорбции, химического взаимодействия существенное влияние оказывает активность поверхностных слоев металла [7]. По И.В.Крагельскому одно из основных условий внешнего трения – наличие положительного градиента механических свойств по глубине. Локализация снижения прочности на сдвиг в тонком граничном смазочном слое (ГСС) обеспечивается присутствием на поверхности трения смазочных пленок, адсорбционным пластифицированием металла поверхности, образованием химически модифицированных слоев [8].

1. Основная часть

Известно, что свойства граничного слоя, т. е. свойства масла, находящегося в особых условиях граничного слоя, резко отличаются от свойств того же масла в объеме. Изменяются электрические и оптические свойства, химическая активность и, что особенно важно для процессов трения, механические характеристики. В первую очередь следует отметить резко выраженную в граничных условиях анизотропию свойств.

В соответствии с изменением силового поля и структуры, изменяются по толщине граничного слоя и его механические свойства. Как было отмечено выше, сила связи молекул, адсорбированных непосредственно на металлической поверхности, исключительно велика. Вполне возможно пластическое деформирование металла при неразрушенном тонком граничном смазочном слое [9, 10]. По свидетельству автора работы [11] именно первичные слои ПАВ увеличивают поверхностную прочность пар трения.

Иными словами, тонкая смазочная пленка в условиях граничного трения ведет себя подобно многослойному кристаллическому (квази-кристаллическому) образованию высокой упругости и механической прочности, способному выдерживать без разрушения большие нормальные давления [4, 12]. Причем, как указывают авторы работ [7, 13], прочность ГСС является функцией их поверхностной активности, а упругость – следствием высокой упругости самих молекул и межмолекулярных связей, обусловленных квази-кристаллическим строением. Деформация сжатия

ГСС в большом интервале не выходит за пределы упругости [14].

Получено экспериментальное подтверждение высокой прочности ГСС нанометрового диапазона толщин. Молекулярно-тонкие смазочные слои сохраняются при среднем контурном давлении до 0,5 ГПа и выше, что сопоставимо с микротвердостью некоторых металлов [15].

При этом основной причиной разрушения ГСС, сформированных в условиях физической адсорбции, является увеличение температуры в контакте трения выше критических значений для соответствующего сочетания материалов поверхностей и смазочного материала [16]. Причем температура десорбции возрастает по мере приближения к поверхности металла, что свидетельствует о неоднородном строении граничного слоя [7].

Учитывая свойства смазки в объеме и специфику ее поведения в парах при трении под нагрузкой, следует считать, что наиболее важными реологическими свойствами пленки в паре является ее упругость и прочность по нормали к поверхности контакта и более сложные свойства вдоль вектора скорости относительно перемещения двух тел в паре. Указанные свойства формируют специфический характер прочности граничного слоя на "рез", который проявляется при трении в виде определенных антифрикционных характеристик [14, 17].

Исходя из вышесказанного, важнейшей характеристикой ГСС является сопротивление сдвигу в паре трения. Для обеспечения минимального сопротивления сдвигу прочность ГСС в его середине должна быть значительно ниже прочности подслоя смазочного материала. [5, 18].

Как указывает в работе [9] М. В. Райко, механические свойства ГСС зависят от его предыстории, т. е. от предыдущих воздействий. Так, при повторном воздействии нагрузки происходит упрочнение граничного слоя, растет его сопротивляемость разрушению.

Помимо указанных свойств ГСС способны оказывать расклинивающее действие (эффект Дерягина) [5, 9, 16, 19], проявляющееся в сопротивлении слоя утоньшению под действием нагрузки. Расклинивающее действие проявляется в присутствии ПАВ и зависит от их взаимодействия с твердой поверхностью.

Полная толщина адсорбированного мультимолекулярного квазикристаллического слоя ограничивается расстоянием, на котором поле металла еще способно расщепить мицеллярные образования в масле и, преодолевая энергию теплового движения и внешние силовые воздействия, зафиксировать молекулы или димеры [9, 13].

Кроме того, толщина ГСС в трибосопряжениях и его прочность зависят от глубины и сте-

пени деформации их поверхностей, исходных и реализуемых свойств металлической поверхности и самой смазки на поверхностях трения, от внешних воздействий, а также реализуемых режимов нагружения при трении, которые определяют механотермические и термохимические воздействия на ГСС и на поверхности контакта [14, 17, 18, 20].

Большое разнообразие микромеханизмов упрочнения и разрушения приповерхностных слоев материалов при трении, включающих ряд металлофизических процессов, приводит к формированию сложной микроструктуры слоев [21].

Несколько упрощенная структура ПС образца из стали после процесса трения предложена авторами работы [18]. Границный слой (до 0,3 нм) состоит из адсорбированных молекул газов, влаги, смазочного материала, который может быть удален при нагреве. Следующий слой – оксиды, образованные при взаимодействии металла с кислородом. Его толщина находится в диапазоне от 0,2 до 8 нм. Затем следует слой значительно деформированных кристаллов металла, подвергнутых воздействию температуры и механических нагрузок (толщина – до 5000 нм). Нижележащий слой – структура исходного металла. Подобные структурные схемы предложены авторами работ [10, 22].

По свидетельству Ю. Н. Дроздова [23] на поверхностях трения в обычных условиях эксплуатации имеют место различные виды адсорбированных слоев. В зависимости от условий трения и физико-химических свойств среды в приповерхностном слое металла имеются слои деформированного, упрочненного и разупрочненного материала, покрытого слоями оксидов. На слое оксидов – адсорбированные слои различного происхождения.

Толщины граничных смазочных слоев отличаются в достаточно серьезном интервале значений в зависимости от результатов исследований, приведенных теми или иными авторами публикаций.

В частности, Д. Н. Гаркунов [14] указывает на возможность большинства марок смазочных масел образовывать на металлических поверхностях трибосопряжений граничную фазу квазикристаллической структуры толщиной до 0,1 мкм. По мнению Ю. А. Розенберга суммарная толщина всех возможных граничных пленок, включая оксидные, обычно не превышает 0,1-0,2 мкм [24]. Р. М. Матвеевский в работе [25] указывает на значительно большую толщину ГСС (0,5-0,8 мкм). Авторы работы [26], очевидно обобщив результаты многих исследований, предлагают некую классификацию смазочных пленок различного происхождения по значениям их толщины: тонкие (толщина до 40 нм), средние (до 500 нм),

толстые - видимые (толщиной более 500 нм).

Как известно, структура ГСС определяется следующими факторами – физико-химическими свойствами образующих ее молекул, состоянием твердой фазы и внешними воздействиями в контактной зоне. Очевидно, что с изменением структуры ГСС изменяются его механические, а следовательно, и фрикционные свойства [7].

По А.С.Ахматову к основным типам строения граничных структур относятся слоистые (ламеллярные) и решетчатые (ретикулярные) структуры, последним разработаны схемы структур ГСС на поликристаллической поверхности с учетом мелкозернистого строения [4]. По мнению А.С.Ахматова представление о правильной пластинчато-слоистой структуре ГСС следует оценивать как идеализированное, игнорирующее свойства и субмикрорельеф реальной поверхности металлов, содержащих полярные радикалы [20].

М.М.Снитковский с сотрудниками в свое время выдвинули гипотезу о доменном характере граничных слоев смазки и электромагнитной природе сил, формирующих их структуру [27].

На сегодняшний день строение ГСС, состоящего из полярных молекул, изучено достаточно глубоко, но строение граничных слоев, образованных растворами полярных веществ в неполярном растворителе, взаимодействие полярных и неполярных молекул смазки между собой и атомами химически активных веществ в настоящее время требуют дальнейшего изучения.

Хемосорбированный смазочный слой по сравнению с физически адсорбированным ПС вносит определяющий вклад в антифрикционные характеристики трибосистемы [28].

Как известно, оптимальными свойствами химически модифицированных слоев можно считать высокую температуру плавления, теплостойкость и низкую прочность на срез. К сожалению, высокая температура плавления обычно сочетается с высокой прочностью на срез (в частности, у сульфидов железа), в связи с чем приходится идти на компромисс [10].

Размеры, геометрическое расположение, внутреннее строение, химический и фазовый состав вторичных структур могут быть различными. Общими для вторичных структур является их поверхностная локализация, высокопрочное ультрадисперсное строение, способность минимизировать разрушение ПС и экранировать процессы схватывания, усталости, коррозии [7]. Влияние среды на свойства и формирование ВС в значительной степени зависит от ее состава. Смазка является главным регулятором содержания активных элементов пассиваторов в зоне трения и, прежде всего, кислорода. Кислород, растворенный в смазочной среде, значительно усиливает действие химически активных присадок [5,7].

По мнению И.В.Крагельского [8] пленка оксидов играет двойственную роль – благодаря высокой твердости она предохраняет нижележащие слои от механического воздействия, но вследствие малой толщины это защитное действие весьма невелико. Защитная роль пленки оксидов зависит от соотношения между твердостью основного металла и оксида. Наибольшей несущей способностью будет обладать пленка, которая по твердости приближается к твердости основного металла.

В общем случае, как указывает автор работы [29], твердофазные наномодификаторы типа оксидов, обладая полирующим действием, активируют поверхности трения, способствуя образованию более прочных адсорбционных слоев смазки.

Что касается структуры и свойств самогенерирующихся органических пленок (СОП) (в зарубежной литературе они чаще представлены под названием полимеров трения), следует отметить ряд публикаций, посвященных этим вопросам.

В работах [30, 31] отмечается, что СОП эффективно образовываются в присутствии кислорода, а при его отсутствии их образование тормозится. В условиях трения качения с проскальзыванием трибополимерные пленки формируются быстрее, чем в условиях "чистого" качения, их толщина может достигать 0,6 мкм.

Высокие антифрикционные, противоизносные и противозадирные свойства СОП обеспечиваются значительным положительным градиентом механических свойств по толщине, высокопрочной связью с металлической поверхностью, большим сопротивлением сжатия и малым напряжением сдвига.

Авторы работы [32] изучали механические свойства трибохимических пленок (в т. ч. СОП), которые по своей эластичности оказались подобны высокомолекулярным полимерам, но влияния эластичности исследуемых пленок на их антифрикционные и противоизносные свойства в условиях граничной смазки установлено не было.

В работах [5, 33] указывается на высокую температурную стойкость СОП, особенно сформированную при наличии в смазочной среде тяжелых ароматических и твердых высокомолекулярных углеводородов.

Авторы работы [34] отмечают трудности, связанные с обнаружением и идентификацией состава трибополимерных пленок при граничном режиме смазки из-за их органической природы и бесцветности.

Практически, граничные смазочные пленки любого происхождения и структуры обладают способностью к самогенерации, если сохраняются условия и компоненты для их восстановле-

ния. В частности, если в процессе использования смазочных сред происходит выработка легирующих элементов, то в результате старения масел при эксплуатации узлов и агрегатов машин создаются условия для образования в них соединений, являющихся материалом для построения граничных слоев [35].

Выводы

Приведенный обзор научных трудов не может претендовать на роль исчерпывающего массива информации по предложенной тематике, в то же время, он отображает определенные этапы триботехнических исследований, посвященных оценке и анализу структурных особенностей и свойств ГСС.

Вопросы, связанные с возможностью проведения объективной идентификации граничных смазочных слоев, прогнозирования их физико-механических свойств для конкретных условий эксплуатации трибосистем, влиянием качественного состояния смазочных сред и поверхностей металла на структуру и свойства ГСС в литературных источниках освещены недостаточно и требуют дальнейшего научного и технического решения.

Перечень ссылок

1. W.I. Hardy. Collected Scientific Papers. - Cambridge, 1936.
2. Б.В. Дерягин. Что такое трение. - М.: АН СССР, 1963.
3. П.А. Ребиндер. Физико-механическая механика. - М.: Наука, 1979. - 831 с.
4. А.С. Ахматов. Молекулярная физика граничного трения. - М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1963. - 472 с.
5. Р.М. Матвеевский. Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов. - М.: Наука, 1971. - 228 с.
6. J.A. Chapman, D. Tabor. An electron diffraction study of refracted monolayers. - Proc. Roy. Soc., London, ser. A, 1957, 242, №1228, 96.
7. Механохимические процессы при граничном трении / Б.И. Костецкий. и др. - М.: Наука, 1972. - 170 с.
8. И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. Основы расчетов на трение и износ. - М.: Машиностроение, 1977. - 526 с.
9. М.В. Райко. Смазка зубчатых передач. - К.: Техника, 1970, 196 с.
10. Д. Мур: Основы и применения трибоники. - М.: Мир, 1978. - 487 с.
11. Современные проблемы пластичности и прочности твердых / В.Е. Панин. // Изд. вузов. Физика. - 1999. - №1. - С.7-34.
12. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения: Учебник для ву-
- зов / И.И. Беркович., Д.Г. Громаковский; под ред. Д.Г.Громаковского. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2000. - 268 с.
13. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. - К.: Техніка, 1970. - 396 с.
14. Д.Н. Гаркунов. Триботехника. - М.: Машиностроение, 1985. - 424 с.
15. С.В. Короткевич. Анализ фрикционных и механических свойств граничных смазочных слоев с использованием методов электрофизического зондирования: автореферат канд. техн. наук - Гомель: Гос. науч. учреждение Институт механики металлокомпозитных систем им. В.А.Белого, 2002. - 22 с.
16. Справочник по триботехнике / под общ. ред. М. Хебды, А.В.Чичинадзе. В 3 т. Т. 1. Теоретические основы. - М.: Машиностроение, 1989. - 400 с.
17. Физические представления о процессах трения и изнашивания при граничной смазке / И.А. Меделяев // Вестник машиностроения. - 2005. - №10. - С. 27-38.
18. П.Н. Богданович, В.Я. Прушак. Трение и износ в машинах: Учеб. для вузов. - Минск: Выш. шк., 1999. - 374 с.
19. Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. Поверхностные силы. - М.: Наука, 1985. - 399 с.
20. С.В. Венцель. Применение смазочных масел в двигателях внутреннего сгорания. - М.: Химия, 1979. - 240 с.
21. Изучение контактных явлений при трении с помощью инвариантов / О.В. Холодилов, С.В. Короткевич., В.Г. Пинчук // Трение и смазка в машинах и механизмах. - 2009. - №5. - С.41-48.
22. Boundary lubrication, from Interdisciplinary Approach to Friction and Wear / D. Godfrey, ed. P. M. Ku, National Aeronautics and Space Administration Special Report, № Sp-181, 1968, pp. 335-384.
23. Ю.Н. Дроздов, В.Г.Павлов, В.Н. Пучков. Трение и износ в экстремальных условиях: Справочник . - М.: Машиностроение, 1986. - 224 с.
24. Ю.А. Розенберг. Влияние смазочных масел на долговечность и надежность деталей машин. - М.: Машиностроение, 1970. - 315 с.
25. Смазочные материалы: Антифрикционные и противоизносные свойства. Методы испытаний: справочник /Р.М. Матвеевский, В.Л. Лашхи, И.А. Буяновский и др. - М.: Машиностроение, 1989. - 224 с.
26. И.И. Беркович, Д.Г. Громаковский. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения: Учебник для вузов / под ред. Д.Г. Громаковского. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2000. - 268 с.
27. М.М. Снитковский. Влияние температуры на состояние масляной пленки при возвратно-поступательном движении // Материалы 2-го межведомственного совещания по изучению и нор-

- мализации износов судовых двигателей. – М. – Пищевая промышленность, 1964. – С.41-47.
28. Дослідження мікроструктури поверхні тертя евтектичних композиційних матеріалів на основі заліза / М.І. Пашечко, Л.І. Богун, М.М. Яворська // Металознавство та обробка металів. – 2006. – №3. – С.47-51. – Укр.
29. Влияние параметров трения на энергию активации трибохимического разложения смазочных материалов в зоне трения качения / В.Г. Мельников // Трение и износ. – 2001. – Т.22. - №5. - С. 567-574.
30. Ю.С. Заславский. Трибология смазочных материалов. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
31. Thick anti-wear films in elastohydrodynamic contacts: part II: Chemical nature of the deposited films / I.N. Lacey, G.H. Kellsal, H.A Spikes // ASLE Transaction. 1986. V.29. №3. P. 306-311.
32. Mechanical behavior of tribochemical films under a cyclic tangential load in a ball-flat contact / A. Tonck, Ph. Kapsa, J. Sabot // Journal of tribology. 1986. V. 108. №1. P. 117-122.
33. Н.А. Буше. Трение, износ и усталость в машинах (транспортная техника): Учебник для вузов. – М.: Транспорт, 1987. – 223 с.
34. A new mechanism for gear and bearing anti-wear additive behaviour / G. Johnston, P.M. Cann, H.A. Spikes. // Additives for lubricants and Operational Fluids. Editor W.J. Bartz. Ostfeldern: Technische Akademie Esslingen Druck. 1986. V.1. P.3.12-1 – 3.12.-16.
35. С.В. Венцель. Смазка и долговечность двигателей внутреннего сгорания. – К.: Техника, 1977. – 208 с.

Поступила в редакцию 01.06.2010 г.

O.N. Bilyakovich, E.V. Bogayskaya

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF TRIBOCOUPLED SURFACES,
WHICH WERE FORMED IN CONDITIONS OF BOUNDARY GREASING
MODE (VIEWING)**

Наведено аналітичний огляд наукових праць, який відображає певні етапи триботехнічних досліджень, присвячених оцінці та аналізу структурних особливостей і властивостей граничних мастильних шарів (ГМШ). Відмічено, що структура ГМШ, котра може змінюватись, визначається фізико – хімічними властивостями молекул, які її утворюють, станом твердої фази і зовнішніми впливами в контактній зоні. Важливими характеристиками ГМШ є опір здигну в парі тертя, їх поверхнева локалізація, спроможність мінімізувати руйнування поверхневого шару і екранувати процеси схоплювання, втомлюваності, корозії.

Граничний мастильний шар, тертя, адсорбований, вторинні структури, квазікристалличний

This work consider overview of proceedings, which shows certain stages of tribotechnical researches, which are dedicated to an estimation and analysis of structural features and properties of boundary greasing layers (BGL). It is noticed that structure of BGL, which can be changed, is defined by physical properties of molecule formation, state of solid phase and external influence in a contact zone. The major characteristics of BGL is resistance to shift in friction pair, superficial localization, ability to minimize destruction of surface layer and to screen processes of clamping, fatigue and corrosion.

Boundary greasing layer, friction, adsorbed, secondary structures, kvazi – crystallic