

## МЕХАНІЗМ ПОВЕРХНЕВОГО СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПІД ЧАС ТЕРТЯ МІДНИХ СПЛАВІВ

*Розглядаються умови існування та механізм вибіркового переносу, який визначає утворення поверхневих шарів, з позиції внутрішнього окиснення та динаміки відновлення міді внаслідок твердофазних реакцій між продуктами трибодеструкції контактуючих матеріалів.*

Засобом поліпшення характеристик трибосистем у харчовій промисловості є ініціювання в зоні тертя вибіркового переносу (ВП). Результати досліджень з виявлення впливу коефіцієнта взаємного перекриття, концентрації розчиненого в зовнішньому середовищі кисню та фазового складу продуктів зносу дали змогу встановити основні фактори, які визначають перебіг ВП під час тертя мідних сплавів [1,2]. Основною і необхідною умовою є існування хімічного потенціалу кисню, який забезпечує стійке проходження окисно-відновних реакцій, що сприяють появі в зоні контакту іонів міді, заліза, та інших легуючих компонентів.

Процеси, які відбуваються під час тертя, суттєво прискорюють фізико-хімічну взаємодію матеріалів, дифузійний перерозподіл елементів біля поверхні тіл тертя, які визначаються такими факторами: існуванням градієнту температур (ефект Соре), деформуванням поверхневого шару (ефект Конобеєвського), а також існуванням змін концентрацій хімічного потенціалу у просторі (закони Фіка). Оскільки товщина вторинних структур незначна, то основну роль на дифузійний перерозподіл елементів буде відігравати хімічна взаємодія поверхневого шару мідного сплаву з активними елементами середовища і насамперед розчиненого в рідині кисню [2].

Питанням взаємодії мідних малолегованих оловом, титаном або марганцем сплавів з киснем присвячено багато робіт, авторами яких було встановлено, що на поверхні під час такої взаємодії утворюється збагачений міддю прошарок, а під поверхнею утворюється зона внутрішнього окиснення легуючого елемента. Тільки під час дослідів бронз, що мають понад 3 % алюмінію, на поверхні утворюється окисна плівка, що має чудові захисні властивості.

Утворення зони внутрішнього окиснення можливе з таких причин: мідь здатна розчиняти в собі велику кількість кисню; рухливість атомів кисню в міді або в мідному сплаві більша за рухомість атомів легуючого компонента, абсолютне значення вільної енергії утворення оксиду легуючого металу більше енергії утворення  $\text{Cu}_2\text{O}$  або  $\text{CuO}$  [3]. В роботі О. Кубашевського, Б. Гопкінса [4] було встановлено, що на початковій стадії окиснення утворюється плівка оксиду, яка складається з оксиду менш благородного металу. Однак якщо легуючий елемент ліганду (Me) наявний у невеликій кількості, то ця реакція, внаслідок збіднення поверхневого шару зразка металом Me, може припинитися. В подальшому реакція буде проходити внаслідок окиснення основного компонента сплаву Mt під час його дифузії крізь прошарок  $\text{MeO}_x$  з утворенням на його поверхні оксиду  $\text{MtO}_y$  (рис. 1). Швидкість реакції буде визначатись при цьому швидкістю дифузії компоненту Mt крізь катіонну решітку легуючого компонента.



Рис.1. Схема утворення зони внутрішнього окиснення за О.Кубашевським, і Б.Гопкинсом.

1 – дифузія атомів всередині сплаву; 2 – іонізація атомів Me з утворенням іонів та електронів; 3 – дифузія іонів Me та електронів у прошарку  $MeO_x$ ; 4 – іонізація атомів ліганду Mt з утворення іонів та електронів; 5 – дифузія іонів Mt та електронів у прошарку  $MeO_x$  і  $MtO_y$ ; 6 – адсорбція кисню на межі метал-рідина; 7 – іонізація адсорбованого кисню; 8 – дифузія іонів кисню в шарі оксиду; 9 – реакція взаємодії іонів Me з  $O^{2-}$ ; 10 – реакція взаємодії іонів Mt з  $O^{2-}$ .

Ці закономірності були вивчені за стаціонарних умов, а третя, як динамічний процес, буде накладати на внутрішнє окиснення свої особливості. Існуючий температурний градієнт, а також підвищення температури збільшують порівняно із стаціонарними умовами коефіцієнти дифузії, що значно впливає на швидкість зростання зони внутрішнього окиснення. На ці процеси впливають також деформування поверхневих шарів та ефект Киркендола (Kirkendall E.), внаслідок якого потік атомів легирующего елемента має більшу швидкість дифузії, ніж основний метал, що сприяє прискоренню першого етапу – утворенню окисної плівки легирующего металу.

Під час тертя структури, в яких існує перевага легирующего елемента швидко спрацьовуються. Внаслідок неможливості відновлення їх (висока хімічна активність, велике значення вільної енергії утворення) на поверхні формується шар з багатократним перевищенням міді та її оксидів. Навіть щільна плівка оксидів  $Al_2O_3$  під час механічної активації легко спрацьовується і зона її впливу швидко зникає.

Як було показано багатьма авторами, під час тертя утворюються продукти трибодеструкції, до складу яких входять оксиди різних металів [2]. Однак мало ймовірно, щоб у зоні контакту, де існують підвищені температура і тиск, вони б існували без взаємодії одне з одним. Через їхню дисперсність і високу температуру в контактні створюються сприятливі умови для швидкого перебігу реакцій, механізм яких може бути доволі складним. Ці реакції сприяють утворенню сполук дуже високих порядків і належать до загального класу реакцій у твердому стані які суттєво відрізняються від гомогенних реакцій в рідкому стані. Вивченню цих реакцій були присвячені роботи В. Джоста, К.Хауффе, Дж. Хедвалла (Jost W., Hauffe K., Moro G., Hedwall J.A.)

Варто визначити, що взаємодія іонів Cu і легируючих компонентів сплаву під час тертя буде визначатись механізмами твердофазних трибокатолических реакцій (з'єднання, заміщення, відновлення).

Швидкість реакцій у твердому стані визначається дифузією компонентів у зоні контакту та відведенням продуктів реакції з неї. Під час тертя в зоні контакту умови для твердофазних реакцій значно поліпшуються. Відбувається деформація, внаслідок якої спотворені кристалічні ґратки підвищують свою реакційну здатність. Внаслідок цих реакцій відбувається відновлення міді та подальше окиснення легиуючих компонентів. Процес буде проходити доти поки не буде встановлена стаціонарна

рівновага, яку можна визначити як константу рівноваги, згідно з формулою Больцмана, за зміною ентропії реакції. Напрямок ходу реакції можна визначати відповідно до вільної енергії утворення або термодинамічного потенціалу.

Швидкість перетворення з участю твердих тіл при досить швидких реакціях залежить тільки від рухомості частинок і перепаду концентрації компонентів. Враховуючи, що під час тертя утворюються дрібнодисперсні частки внаслідок спрацювання, велику роль буде відігравати поверхнева дифузія. Так для часток діаметром 1 мкм одна тисячна частка цих іонів буде на поверхні [3]. Для продуктів спрацювання, які мають розгалужену зовнішню і внутрішню поверхні, можлива також фольмерівська дифузія цілих груп атомів, які не мають змоги рухатися всередині кристала. Внаслідок цих реакцій відбувається відновлення міді, крім того, мідь може відновлюватись завдяки взаємодії з продуктами трибодеструкції вуглеводів (галогеноводородами).

Атоми відновленої міді мають низьку температуру епітаксії [5], високу каталітичну та адгезійну активність, внаслідок чого відбувається їх конгломерація, що зменшує поверхневу енергію та осадження на активованих тертях поверхнях. Поверхнева пластифікація, взаємодифузія прискорюють утворення молекулярних зв'язків з ювенільною поверхнею металу. Внаслідок дискретності процесу, великої кількості центрів зародження поверхня, що утворюється, буде мати значну кількість вакансій, пор, порожнин, які заповнюються зовнішнім середовищем. Під час миттєвих флуктуацій тиску вона буде видавлюватися з порожнин внаслідок їх обтискання, частково переводячи процес тертя з граничного в гідродинамічний.

Завдяки тому, що кисень легко розчиняється в міді, він може легко проникати й утворювати шари внутрішнього окиснення. Утворення такого шару показано в багатьох роботах [6]. Перерозподіл концентрацій міді та легуючого елемента сприяє утворенню границь поділу вглиб тіла тертя на кілька зон: поверхневий прошарок – servovit-stratum, прошарок максимального внутрішнього окиснення – debris-stratum, прошарок поступового окиснення – conductor-stratum, властивості якого плавно змінюються в бік основного металу (рис. 2).

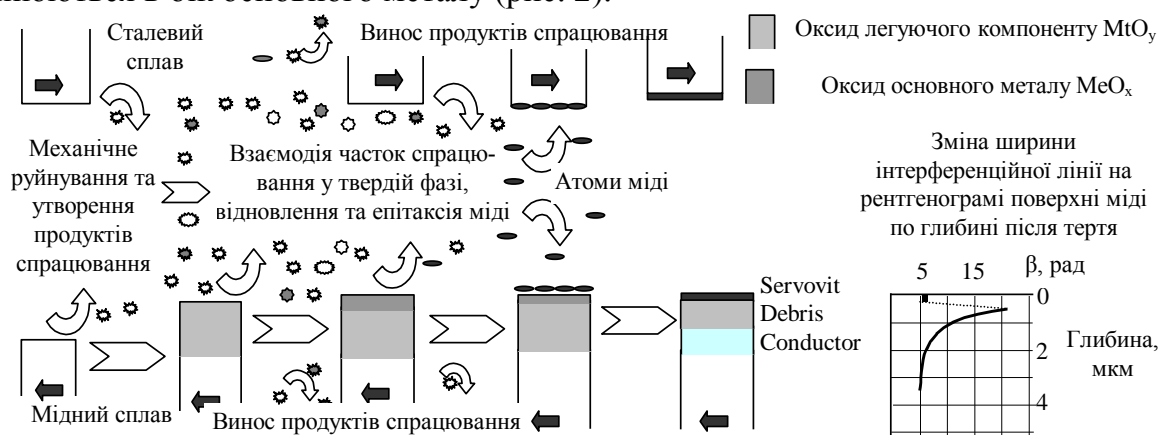


Рис.2. Схема фізико-хімічної модифікації поверхні мідних сплавів під час тертя

Servovit-stratum різко зменшує контактні напруження, заліковує концентратори напружень і, якщо створити умови для його постійного відновлення то спрацювання суттєво знижується й іноді, у замкнених об'ємах, може зупинитися зовсім.

Debris-stratum – прошарок, який визначається ступенем хімічної взаємодії з киснем, розчиненим у навколишньому середовищі. Він захищений servovit-stratum, внаслідок чого швидкість його руйнування значно зменшується. Існування debris-stratum сприяє зменшенню прогинання та деформації поверхні металу внаслідок окиснення, що

підвищує твердість і як наслідок зносостійкість. У зв'язку з тим, що мідь більш благородний метал порівняно з легуючими елементами, вона не вступає в хімічну реакцію у debris-stratum, внаслідок чого швидкість її дифузії до поверхні на кілька порядків вища, ніж у легуючого металу, що теж покращує розподіл елементів сплаву під час їх дифузії в біля поверхневих шарах, під час механічної активації внаслідок тертя.

Процес ВП має можливості до саморегулювання. Із зменшенням товщини "servovit" повніше окислюється "debris-stratum", що, у свою чергу, сприяє відновленню та прискорює вихід на поверхню нових порцій неокиснених металів і, як наслідок прискорює твердофазні реакції, які зумовлюють появу більшої кількості міді на поверхні.

**Висновки.** На основі проведеного аналізу можна коротко описати механізм вибіркового переносу в умовах нормального механо-хімічного спрацювання: поверхневий шар мідного сплаву окислюється, диспергується, утворює дрібні частинки, які стають компонентами твердофазних реакцій, внаслідок яких відбувається відновлення міді, що в атомарному стані осаджується на активованій тертям поверхні. Процеси відновлення сприяють до збільшенню часу "життя" мідних атомів на поверхні та в зоні контакту, причому передумовою процесу є оптимальний ступінь окиснення початкової поверхні мідного сплаву та залізного контртіла, що визначається умовами доступу кисню в зону хімічної модифікації поверхонь. Частина продуктів (остаточно пасивованих у результаті хімічних реакцій), покидають зону контакту. Їх винесення зумовлює спрацювання пари тертя. Завдяки процесам відновлення це спрацювання буде значно нижче ніж спрацювання без існування такого механізму в зоні контакту. Стаціонарне проходження ВП зумовлюється подальшою дифузією міді з основного металу крізь прошарки приповерхневої товщини металу.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. **Шепель А.Я, Кадомський С.В.** Влияние коэффициента взаимного перекрытия на износ медных сплавов. //Проблемы трения и изнашивания. – 1984. – №26. – с.19-22.
2. **Кадомський С.В.** Вплив кисню на процеси тертя та зношування мідних сплавів в середовищі низькомолекулярних вуглеводів. Деп. в ДНТБ України, – 7 с.: – Укр. – від 2.06.98, №237 УК98.
3. **Хауффе К.** Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: ИЛ, 1963. – Т.2, – 275с.
4. **Кубашевский О., Гонкинс Б.** Окисление металлов. – М.: ИЛ, 1955. – 312 с.
5. **Комник Ю.Ф.** Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 263 с.
6. **Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И.** Структура и износостойкость металлов. – М.: Машиностроение, 1982. – 212 с.