УДК 621.01: 620.193.16

А.Л. ГАНЗЮК, В.П. ОЛЕКСАНДРЕНКО
Хмельницький національний університет

РОЗВИТОК ОСНОВ ЕВОЛЮЦІЙНОЇ МОДЕЛІ ФРЕТИГ-КОРОЗІЇ З ПОЗИЦІЙ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ТВЕРДОГО ТІЛА ІЗ УРАХУВАННЯМ ФАКТОРІВ ЗОВНІШНЬОГО ВПЛИВУ

Проведено аналіз впливу різних зовнішніх факторів на експлуатацію автомобільної техніки з точки зору надійності вузлів кріплення та фретинг-процесів. Розглянуто основні етапи трибохімічних процесів деформаційної моделі, механізм фретинг-процесів та запропоновано спосіб кількісного опису перебігу трибохімічних реакцій на поверхнях контактуючих тіл з урахуванням хімічної активності газів та радикальних частинок водного середовища. У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано динамічну модель фретинг-процесу з урахуванням впливу зовнішнього рідинного середовища.

Ключові слова: фретинг-корозія, деформаційна модель, динамічна модель, зовнішнє середовище.

A.L. HANZYUK, V.P. OLEKSANDRENKO
Khmelnytsky National University

DEVELOPMENT OF THE FUNDAMENTALS OF THE EVOLUTIONAL MODEL OF FRAGMENTAL CORROSION FROM POSITIONS OF PHYSICAL CHEMISTRY AND CHEMISTRY OF THE SOLID BODY WITH REGARD TO FACTORS OF EXTERNAL INFLUENCE

The analysis of the influence of various external factors on the operation of automotive equipment from the point of view of the reliability of mounting nodes and fretting processes that occur in these nodes is carried out. The regularities of the process of fretting processes with the further development of the evolutionary model in nominally immobile compounds from the standpoint of physical-chemistry and solid-state chemistry, taking into account the influence of the external fluid medium, are substantiated. In addition to the reactions between the solid surface and the gaseous phase, solid phase transformations play a significant role in the formation of the final reaction products. Any chemical process involves the presence of contact between the reacting particles. Such contacts arise in liquid or gaseous phases. In solid phases, the direct contact of the reacting particles is possible only at an initial time, after which, as a result of fretting-corrosion, a layer of oxide separates the reagents occurs, and subsequent reaction proceeds through the mass transfer of atoms through the layer of the formed product. The junctions of units of automobile engineering are under the influence of significant changeable loads, which eventually leads to the emergence of microscopes into which the environment is impregnated - water with various impurities. As a result of cyclic loading in the liquid, which is in the micro-gap, there are cavitation processes. As a result of the experimental tests, the change of water parameters, namely: hydrogen index and oxidative reduction potential of water from the duration of treatment by cavitation, and their change in time after treatment with cavitation, were investigated. The main stages of the tribochemical processes of the deformation model, the mechanism of fringing processes are considered, and the method of quantitative description of the course of tribochemical reactions on the surfaces of contacting bodies is proposed, taking into account the chemical activity of gases and radical particles of the aqueous medium. As a result of theoretical and experimental researches, a dynamic model of the fretting process was proposed, taking into account the influence of the external fluid medium, and a promising direction in the fight against fretting-damages in nominally-fixed joints of machine parts, namely the use of soft coatings based on lead, tin , cadmium, which have a low yield strength and are able to change the coefficient of friction on the contact surfaces, and also can absorb a certain part of the energy of vibration.

Keywords: framing corrosion, deformation model, dynamic model, external environment.

Постановка проблеми. Довговічність машин та механізмів, як сукупності пов'язаних між собою деталей, визначається різноманітними видами з'єднань, втому числі попередньо напруженими, працездатність яких обумовлена наявністю тертя в контакті та розвитком фретинг-корозії. Вказані з'єднання відносяться до номінально-нерухомих фрикційних з'єднань.

Взаємодія контактуючих поверхонь з часом змінює свій характер внаслідок впливу силових параметрів, стану кристалічної гратки, агресивного середовища, що в кінцевому результаті призводить до руйнування контакту та втрати його цілісності. В більшості випадків при дослідженні фретинг-корозії пошкоджених матеріалів не приділялось належної уваги вивченню кристалічної структури. В той же час внаслідок фретинг-корозії відбувається розхитування міжкристалічних зв'язків та розрихлення кристалічної гратки внаслідок зворотно-поступальних переміщень контактуючих поверхонь.

Кристалічна текстура металу залежить від швидкості кристалізації, забруднень, які виникають при кристалізації, механічної, термічної обробки. При деяких умовах невеликі забруднення чи незначні домішки суттєво змінюють властивості твердого тіла. Невеликі домішки можуть суттєво покращити не лише фізичні, але і хімічні властивості. Досить часто хімічна стійкість міжкристалічних шарів нижча, ніж самих кристалів, які складають основну частину речовини. Це призводить до того, що корозія чи інший хімічний процес, що прискорює руйнування твердого тіла йде по границях зерен.

Вагомим підтвердженням розвитку в поверхневих шарах металів при фретинг-корозії процесів від утоми служить зміна мікротвердості по мірі просування вглибину від поверхні.

Таким чином, розглянувши вище викладене, можна зробити висновок, що дослідження фретинг-процесів пов'язаних з хіміко-механічним зношуванням в контексті структурних змін в матеріалах контактуючих поверхонь є актуальною задачею.

Аналіз останніх досліджень. Методикам теоретичних підходів забезпечення працездатності вузлів тертя протягом терміну експлуатації машин із врахуванням мікрорівневих перетворень приділялась увага в чисельних працях вітчизняних та зарубіжних науковців в галузі фретинг-зношування: Уотерхауз Р., Томлінсон Г., Хоупнер Д., Шевеля В.В., Похмурський В.І.; в галузі механіки вібраційного тертя, малоамплітудного фретингу: Хілл Д., Джонсон К., Костогриз С.Г., Шалапко Ю.І.; в теорії контактної взаємодії: Грінвуд Д., Андрейків О.Е., Кузьменко А.Г., Семенюк М.Ф.

В.В. Ковалевським [1] розвинуті уявлення про малоамплітудний фретинг. Важливу роль надано такому фактору, як вплив адгезії на стадійність фретингу та виявлення концентраторів напруг, які впливають на об'ємне руйнування при фретинг-втомі. Руйнування оксидних плівок відбувається швидше в порівнянні з їх відновленням, а адгезія тим вища, чим більша дійсна площа контакту, яка визначається пластичною деформацією контактуючих поверхонь під дією нормального тиску.

При фретинг-втомі з навантаженням зміна адгезії відбувається немонотонно. Перший пік спостерігається при довговічності від декількох сотень циклів, після чого адгезія починає падати. В цей період спостерігається витіснення частинок металу, що в свою чергу викликає контакт "чистих" поверхонь. Повторне зростання адгезії спостерігається при довговічності 70000…200000 циклів мікропереміщень. Далі адгезія падає та досягає мінімуму, що пов'язано з підвищенням хімічної активності гранично зміцненої поверхні [1].

Поряд із розвитком адгезійної теорії необхідно відмітити важливу роль енергетичних уявлень в модулюванні природи трибологічних процесів. Дослідження структурно-енергетичних особливостей мають місце в роботах Алябьева А.Я., Голего Н.Л., Іванової В.С., Костецького Б.І, Шевелі В.В.

В роботі В.В. Шевелі [2] розглядаються термодинамічні системи, в яких мають місце дві підсистеми. В одній з них протікають лише деформаційні процеси, а в іншій мають місце трибохімічні реакції. При цьому незворотнє пошкодження металу пов'язане з накопиченням та взаємодією дефектів структури, хімічною чи електрохімічною взаємодією металу та середовища, утворенням нових поверхонь при розрядці дислокацій. Термодинамічна система є гомогенною та ізотропною, процеси втоми протікають в ізобарно-ізотермічних умовах. Металографічний та дифрактографічний аналіз дозволили виділити три найбільш типові концентратора напруження, які викликають об'ємне руйнування при фретинг-втомі. По-перше, це малоамплітудне руйнування локальних об'ємів поверхневих шарів; по-друге, геометричний концентратор, який виникає внаслідок абразивної дії продуктів зношування; по-третє, концентратор корозійної втоми. Виникнення кожного з трьох типів пошкоджень поверхні характерне для певного числа циклів мікропереміщень при терті тіл.

Виділення невирішеної раніше частини загальної проблеми. Обґрунтування закономірностей перебігу фретинг-процесів з подальшим розвитком еволюційної моделі у номінально-нерухомих з'єднаннях з позицій фізичної-хімії та хімії твердого тіла з урахуванням впливу зовнішнього рідинного середовища є актуальним завданням.

Виклад основного матеріалу. Експлуатація автомобільної техніки з точки зору надійності вузлів кріплення та фретинг-процесів відрізняється головними чинниками: нестаціонарністю динамічних навантажень та впливом агресивного середовища. Саме нестаціонарність навантаження призводить до раптового руйнування вузлів нерухомого спряження, а прихованість пошкоджень від довготривалої дії фретингу не дає можливості передбачати аварійну ситуацію.

Рис. 1. Загальний вигляд пошкодження елементів передньої підвіски автобуса "Ікарус"

Рис. 2. Детальний вигляд пошкодження різьбової частини наконечника лівої штанги передньої підвіски автобуса "Ікарус"

У процесі встановлення причини аварійної ситуації з автобусом «Ікарус» д.н. 002-57МС виявлено несправність його ходової частини, яка полягала в порушенні різьбового з'єднання лівої штанги передньої підвіски з переднім наконечником автобуса «Ікарус» та зриву даної штанги з наконечника (див. рис. 1 та рис. 2), і відповідно до висновку спеціаліста, має експлуатаційний характер, виникла під час руху автобуса до дорожньо-транспортної пригоди під дією циклічних динамічних експлуатаційних навантажень, що викликало порушення співвісності переднього та заднього мостів автобуса із зміщенням лівої частини передньої осі до задньої частини автобуса і могло стати причиною виникнення крутного моменту, направленого в сторону зміщення осі (ліворуч) по ходу руху автобуса та втрати по цій причині керованості транспортного засобу [3].

Динамічні переміщення у номінально-нерухомих з'єднаннях автомобільної техніки характеризується широким спектром силового та вібраційного навантаження [3], при збільшенні кількості циклів навантаження об'єми, які знаходились в розукріпленому стані, укріплюються, а об'єми, які були раніше укріплені розукріплюються. При цьому відбувається ніби рух хвиль "укріплення – розукріплення" в глибину шарів.

Цей процес можна пояснити наступним чином. Спочатку знакозмінне контактне навантаження пластично деформує приповерхневі шари (малоциклічна втома), викликаючи їх укріплення до стану, який споріднений активному статичному укріпленню. Послідуючі реверсивні навантаження пов'язані з пружним передеформуванням поверхневих шарів. Перехід в режим пружного циклічного деформування викликаний, з однієї сторони, зміцненням металу, а з іншої, пониженням ефективної амплітуди знакозмінного перемінного навантаження внаслідок полегшення умов тертя при появі продуктів зношування. Далі процеси розвиваються за звичайними законами для втоми [3] попередньо розукріплені шари спочатку розвпорядковуються до певного рівня, а після цього (в умовах передеформування) відбувається їх нове укріплення з послідуючим розукріпленням. Процеси від утоми супроводжуються інтенсивним утворенням вакансій, коалесценція яких приводить до виникнення пор та мікротріщин [4].

Розглянемо основні етапи трибохімічних процесів деформаційної моделі механізму фретинг-процесів яка пропонується.

Енергетична концепція базується на умові Гріффітса, згідно якої існуюча мікротріщина буде інтенсивно поширюватися, якщо швидкість звільнення енергії пружної деформації буде більшою приросту поверхневої енергії тріщини в одиницю часу.

Критична напруга, при якій починається інтенсивний розвиток тріщин з подальшим руйнуванням поверхні [4]:

$$[\sigma] \geq \sqrt{\frac{E(W_1 + W_2)}{\pi \times l}}, \qquad (1)$$

де $[\sigma]$ – критичні напруження у зразку;

E – модуль пружності;

W_1 – енергія поверхневого натягу тріщини;

W_2 – робота пластичної деформації;

l – довжина мікротріщини.

Мінімальне нормальне напруження, при якому виникає граничне проковзування зерен та утворення субмікротріщин визначається за формулою:

$$\sigma_{\min} = \sqrt{\frac{12 \times W \times G}{\pi \times d}}, \qquad (2)$$

де W – поверхнева енергія пластичної деформації, зв'язана з виникненням тріщини в сусідньому зерні;

d – середній діаметр зерна;

G – модуль пружності другого роду.

Структурно-міцнісні властивості матеріалу тісно пов'язані з енергоємкістю. Процес зношування при цьому підпорядковується закону збереження енергії. У відповідності з першим законом термодинаміки його можна представити співвідношенням:

$$A = Q + \Delta E, \qquad (3)$$

де ΔE – зміна внутрішньої енергії речовини;

Q – тепловий ефект;

A – робота тертя, еквівалентна затраченій механічній енергії.

Зміна внутрішньої енергії зношеного матеріалу дорівнює величині енергії нових поверхонь, які утворюються при руйнуванні. В процесі зношування акумульована енергія пружної деформації призводить до руйнування кристалічної гратки. При цьому відбувається розрив міжатомних зв'язків та утворення нових поверхонь.

В поверхневих шарах перебігають незворотні процеси зміни початкового стану поверхні, які включають приріст густини дислокацій, структурні деформації, зміни параметрів кристалічної гратки, утворення дисперсних фаз. Робота, витрачена на виконання вказаних змін, приводить до збільшення запасу внутрішньої енергії поверхневих шарів металу. Енергія деформації являє собою енергію, що міститься в дислокаціях $E_р$, точкових дефектах $E_{тд}$, залишкових напружень $E_{зн}$, а також енергію структурних перетворень $E_{сп}$ та виділення нових фаз $E_{нф}$:

$$E_д = E_р + E_{тд} + E_{зн} + E_{сп} + E_{нф}. \qquad (4)$$

Із збільшенням ступеню деформації кількість енергії, яка акумулюється в металі, збільшується та може коливатися в широких межах від декількох до сотень джоулів на 1 моль гратки [4].

Руйнування твердого тіла відбувається внаслідок того, що кристалічна гратка перестає при подальшому навантаженні поглинати підведену зовні енергію. Тобто даний об'єм металу насичений енергією граничної величини, яка визначається силами зв'язку кристалічної гратки.

Тертя призводить до деформаційних процесів в металі, а також до утворення мікротріщин, подальший розвиток яких викликає руйнування поверхневих мікрооб'ємів.

Енергія дислокацій залежить від характеру розміщення дислокацій та відстані між ними. Якщо енергія деформації в локальному об'ємі досягає граничної величини для даного металу, то саме в цьому об'ємі виникає тріщина. Величина енергії, яка витрачається на збільшення густини дислокацій в даному об'ємі, може бути визначена за різницею густини дислокацій до та після тертя [4]:

$$E_p = \Delta p \times E_P^{/} \times V_p, \qquad (5)$$

де Δp – приріст густини дислокацій в робочому об'ємі металу після тертя;

$E_p^{/}$ – енергія одиничної дислокації; V_p – об'єм поверхневого шару, в якому відбувається збільшення густини дислокацій;

$$\Delta p = \int_0^{l\Delta p} f(l_p)\,dl_p;$$

де $f(l_p)$ – характер розподілу додаткової густини дислокацій; l_p – глибина робочого шару.

Наявність дислокацій в кристалі веде до появи деформацій, напружень, а також до збільшення запасу пружної енергії. Пружна енергія одиничної дислокації на одиницю довжини визначається згідно співвідношення [4]:

$$E_p^{/} = \frac{\ln\left(\frac{r_1}{r_0} - l_я\right) G \times b^2}{4\pi(1-\mu)}, \qquad (6)$$

де G – модуль зсуву;

b – вектор Бюргерса;

μ – коефіцієнт Пуасона;

r_0, r_1 – зовнішній та внутрішній радіуси силового поля одиничної дислокації;

$l_я$ – енергія ядра дислокації.

З урахуванням (6) в результаті отримаємо залежність:

$$E_p = \frac{G \times b^2}{4\pi(1-\mu)} \ln\left(\frac{r_1}{r_0} - l_я\right) \times V_p \times \int_0^{l_p} f(l_p)\,dl_p. \qquad (7)$$

У відкритих системах вихід ентропії за систему врівноважує її зростання у самій системі. При таких умовах може виникнути та підтримуватися стаціонарний стан, чому сприяють окисно-корозійні процеси при фретингу. При певних умовах сумарне зменшення ентропії за рахунок обміну з зовнішнім середовищем може перевищити її внутрішнє утворення. Виникає нестійкість та невпорядкованість системи, що веде до виникнення максимальної кількості флуктуацій.

Отже еволюція системи тертя проходить в напрямку самоорганізації та визначається трибохімічними параметрами процесу. Виникнення вторинних структур при фретинг-процесах відповідає принципу збереження енергії зі зменшенням коефіцієнта тертя, що супроводжується інгібіторуванням процесів пошкоджуваності поверхневих шарів. Формування дислокаційної, невпорядкованої структури на ранній стадії фретингу свідчить про високу ступінь нерівноважності системи тертя, при цьому в точках біфуркації при мікро- та малоамплітудному фретингу виникають резонансні явища.

Побудова деформаційної моделі трибохімічних процесів починається з квазіадіабатичного накопичення енергії на твердій поверхні тіла внаслідок дії механічних факторів. Внаслідок чого за достатньо короткий час і в невеликому просторі накопичується достатньо значна енергія. Причиною накопичення енергії є обмежена швидкість розповсюдження електронних збуджень в реальній системі, яка не є неперервною. В деяких точках виникають збуджені стани, які наближаються за енергетичними параметрами до трибоплазми. Саме вони характеризуються найбільш сильно порушеною кристалічною структурою та наявністю нестаціонарних високозбуджених фрагментів кристалу у вигляді компонентів кристалічної гратки (іонів, електронів). Дана фаза характеризується накопиченням енергії з утворенням великої кількості вільних електронів, внаслідок чого реакційна здатність трибосистеми в окремих точках надзвичайно висока. Збуджені стани, близькі до трибоплазми, виникають на досить короткі проміжки часу, тому в такій ситуації розподіл Максвела-Больцмана за енергетичними станами не може встановитися. Найвищий енергетичний стан динамічно, за досить короткий час життя метастабільних станів, накопичує велику кількість енергії, що викликає розупорядкування структури. Значна емісія електронів змінює синергетику процесу, що супроводжується утворенням ювенільних поверхонь, рухом дислокацій, утворенням дефектів кристалічної гратки, розтріскуванням. Саме на даній стадії можливий перебіг трибо-хімічних реакцій.

Загальний хід трибохімічної реакції зображений на рис. 3.

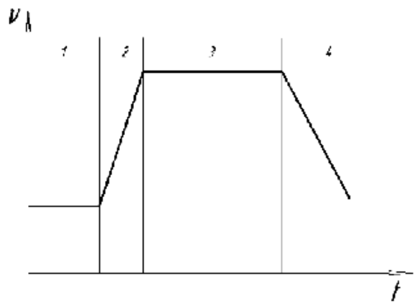


Рис. 3. Загальний хід трібохімічної реакції

Перша фаза характеризує взаємодію на поверхні необробленого матеріалу. Перша фаза без збудження, тому будь який перебіг хімічних реакцій з поверхнею матеріалу має значний часовий фактор. Друга фаза характеризується утворенням нестійкої, високореакційної поверхні внаслідок чого зростає швидкість трибохімічних реакцій. Третя фаза пов'язана з структурними змінами та синергетикою поверхневого шару матеріалу. Зміна реологічних показників в четвертій фазі веде до спаду її активності та стрімкого зменшення швидкості всіх реакцій.

Запропоновано наступний спосіб кількісного опису перебігу трибохімічних реакцій на поверхнях контактуючих тіл трибосистеми. Закономірно, що всі трибохімічні реакції відбуваються по активних, збуджених центрах:

$$A \underset{W'}{\overset{W}{\longleftrightarrow}} A', \tag{8}$$

де A – неактивні центри;

A' – активні центри;

W – поверхнева енергія;

W' – додатково ініційована поверхнева енергія від фретинг-процесу.

Далі для визначення швидкості зміни числа активних центрів маємо:

$$\frac{dN_A^*}{dt} = WN_0 - (W + W')N_A^* = W - (W + W')\frac{N_A^*}{N_0}, \tag{9}$$

де N_A^* – кількість активних центрів;

N_A – кількість неактивних центрів;

N_0 – загальна кількість центрів;

t – час зміни числа активних центрів.

Якщо активність поверхні Φ визначити, як $\frac{N_A^*}{N_0}$, то отримаємо залежність:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + (W + W')\Phi = W, \tag{10}$$

Врахувавши, що часовий зв'язок зміни поверхневої енергії W та активної поверхневої енергії W' пропорційний потенціальним бар'єрам для утворення та розпаду активних центрів отримаємо:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t^*} + Z_1(t^*)\Phi = Z_2(t^*), \tag{11}$$

де Z_1 – потенціальний бар'єр утворення активних центрів;

Z_2 – потенціальний бар'єр розпаду активних центрів;

t^* – час спаду енергії.

Якщо рахувати, що високоактивні центри, які утворюються при терті стійкі на протязі долі секунди, то хімічні реакції можуть відбуватися лише в тому випадку, коли гази з оточуючого середовища встигають вступити в реакцію за досить короткий проміжок часу.

В такому випадку можна запропонувати наступну трибокінетичну модель на прикладі взаємодії радикалів CR (аналогічно і для радикалів інших газів) з поверхнею твердого тіла: радикали газу досягають поверхні метала шляхом дифузії та адсорбується на ній. Трибоадсорбція проходить по точках, які піддаються механічній дії. В залежності від умов проходить трибоабсорбція на активних центрах з газової фази разом із трибохімічними реакціями, або адсорбція з хімічними реакціями газу на поверхні твердого тіла (рис. 4).

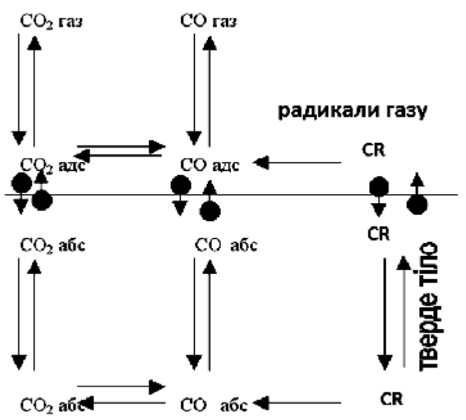


Рис. 4. Трибокінетична модель взаємодії газу з поверхнею твердого тіла

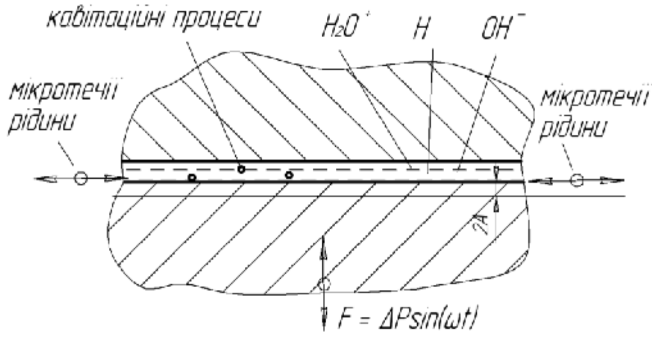


Рис. 5. Модель впливу вібраційних коливань на водне середовище

При взаємодії твердого тіла з робочим середовищем основну роль відіграють ті його властивості, які створюють умови вступу в реакцію поверхні метала та агресивних компонентів середовища.

Крім реакцій між поверхнею твердого тіла та газоподібною фазою, значну роль в утворенні кінцевих продуктів реакції відіграють твердофазні перетворення. Відомо, що будь який хімічний процес передбачає наявність контакту між реагуючими частинками. Такі контакти виникають в рідкій чи газоподібній фазах. У твердих фазах прямий контакт реагуючих частинок можливий лише в початковий момент часу, після цього внаслідок фретинг-корозії виникає шар окислу, який розділяє реагенти, і подальше протікання реакцій проходить шляхом масопереносу атомів через шар утвореного продукту.

Оточуюче середовище, а саме гази з різними домішками, є одним з факторів, який визначає хід фізико-хімічних процесів в зоні тертя. Так на поверхнях металів в атмосферних умовах присутні окисні та адсорбовані газові плівки, які попереджують безпосередній контакт ювенільних металевих поверхонь. В процесі тертя ці плівки зношуються та руйнуються. Активна взаємодія газового середовища з матеріалом в зоні тертя приводить до їх регенерації, тому закономірності тертя в повітрі в значній мірі визначаються властивостями поверхневих плівок.

Спряження вузлів автомобільної техніки знаходяться під дією значних знакозмінних навантажень, що призводить з часом до виникнення мікрозазорів у які просочується оточуюче середовище – вода із різними домішками. У результаті циклічних навантажень у рідині, яка знаходиться у мікрозазорах, виникають кавітаційні процеси (див. рис. 5).

Авторами [5–8] проведено ряд експериментальних досліджень із зміни властивостей та енергетичного стану води, яка піддавалася впливу вібраційних коливань із виникненням кавітаційних процесів. В результаті досліджень встановлено, що зменшується коефіцієнт поверхневого натягу рідини, збільшується водневий показник pH від 6,7 до значення 9 одиниць.

Активні частинки, що виникають у системі, після переходу в розчин сольватуються і реагують з розчиненими речовинами. На стадії, коли діють вібраційні коливання, на хід процесу можуть впливати практично тільки хімічно активні гази – O_2 і H_2, але вібраційні коливання створюють гемолітичний розрив ковалентних зв'язків у молекулі води та утворення радикальних частинок H^+, OH^-, які мають підвищену окислювальну здатність (див. рис. 5) [6].

Іон H^+ має високу рухливість і може швидко виходити шляхом дифузії з потоку, при цьому значна частина їх залишається у потоці, OH^- накопичується, що приводить до зростання водневого показника pH. У кінцевому підсумку, вплив кавітації на водні розчини зводиться до єдиного процесу – розщепленню молекул води в кавітаційних пухирцях.

Експериментальні результати [6] показали, що при вібраційному впливі на водні розчини спостерігається різка зміна фізико-хімічних і хімічних властивостей води. Наприклад, при ударному стисненні (позначено —)))) до $1{,}27 \cdot 10^4$ МПа концентрація кожного з одночасно існуючих іонів H^+, OH^-, досягає 5 моль-екв/л, тобто змінюється на сім порядків.

Збільшення електролітичної дисоціації води було використано для проведення у водних розчинах за вельми короткий проміжок часу ~ 1мкс при тисках $(2{,}7…4{,}0) \cdot 10^3$ МПа деяких окисно-відновних реакцій за участю іонів хромату, нітрату, перхлорату, сульфіту і т. п. Результати досліджень Тальрозе і Лейдлера [5] показали, що нижчий потенціал, при якому утворяться (у невеликій кількості) іони H , дорівнює 5,6 ± 0,5 В. Утворення основного іона H_2O^+ проходить при 13,0 ± 0,2 В. Кількість іонів H_2^+, O та інших настільки мала, що їхньою присутністю можна знехтувати.

Імовірність здійснення реакції

$$H_2O \text{ —))) } H_2O^+ + e^-, \qquad (12)$$

велика, тому що відносна кількість іонів H_2O^+ перевищує суму усіх інших первинних продуктів розщеплення води. Радикал О Н¯ утворюється головним чином за реакцією:

$$H_2O \text{ —))) } OH^- + H^+ + e^-, \quad (13)$$

тому що, судячи з інтенсивності смуги Н¯, з досліджень у мас-спектрі, кількість іонів Н¯мала.

В ході проведених експериментальних випробувань за методикою [8] досліджувалася зміна параметрів води, а саме: водневого показника рН та окисного відновного потенціалу води (показник *ORP*) від тривалості оброблення кавітацією та їх зміна у часі після обробки кавітацією (рис. 6).

Зростання водневого показника рН (рис. 6), за період оброблення кавітацією, спричинене розриванням водневих зв'язків у молекулах, але з часом цей показник стабілізується на рівні 8,2 рН.

Зниження показника ORP (рис. 6) від 300 до 180 мВ свідчить про підвищення окиснювально-відновлювального потенціалу рідини, спричиненого появою у рідині іонів ОН¯, Н$^+$.

Структура кристалів осаду краплі води, обробленої протягом 10 хвилин вібраційними коливаннями представлена на рис. 7,*б*. Як видно, на різних ділянках осаду спостерігається рівномірний розподіл і врівноважена форма кристалів в порівнянні з структурою кристалів осаду краплі води яка не піддавалась вібраційному впливу рис. 7,*а*. Такий вигляд кристалів осаду пояснюється отриманим низьким коефіцієнтом поверхневого натягу та розривом водневих зв'язків.

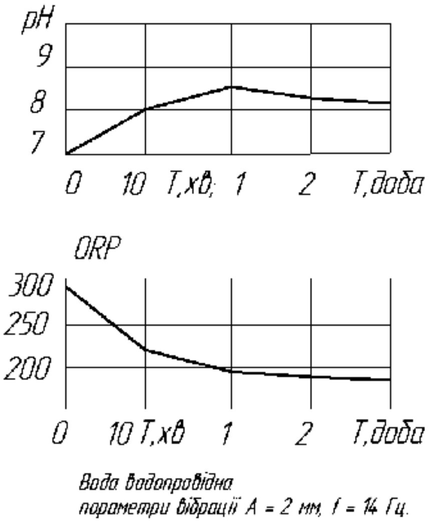
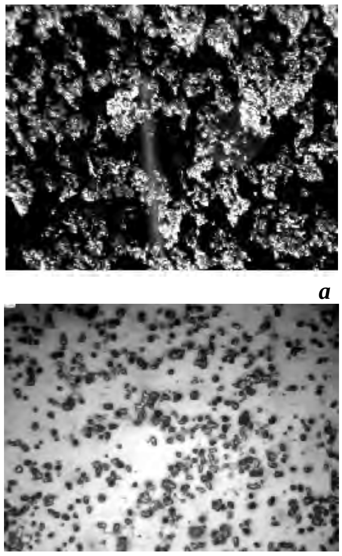


Рис. 6. Зміна показників води: pH, ORP з часом, оброблення кавітацією та їх зміна у часі після обробки кавітацією



а

б

Рис. 7. Структура кристалів осаду краплі води: *а* – без обробки за 250-кратного збільшення; *б* – обробленою кавітацією за 660-кратного збільшення

Для вивчення впливу на фретинг-процес водного середовища проведена серія досліджень структурних змін металевих поверхонь зразків з сталі 30ХГСА на установці для моделювання фретинг-процесів [9].

Якщо порівняти ураження поверхонь зразків сталі 30ХГСА внаслідок фретингу на повітрі та в присутності водного середовища то легко помітити, що в першому випадку (рис.8) відсутній оксидний шар та руйнування поверхні металу, визначене ваговим методом, значно менше. Запобігання процесам окислення виключає процес утворення оксидного шару та подальше його руйнування. У другому випадку окиснювальний вплив середовища значний завдяки появі іонів Н$^+$ і ОН¯ та вимиванню частинок оксидного шару з подальшим окисненням поверхні металу (рис. 9).

Рис. 8. Світлина поверхні зразка при фретингу на повітрі

Рис. 9. Світлина поверхні зразка при фретингу у водно-спиртовому середовищі

Трибо-хімічні реакції, викликані дією фретингу в малоамплітудній області відносних мікропереміщень, ініціюють виривання електронів з металу, тобто їх емісією, яку можна розділити на два класи: емісію частинок та емісію енергії.

Схема трибосистеми із факторами зовнішнього впливу наведена на рис.10. Ініціювання трибохімічних реакцій викликається тим, що в процесі тертя внаслідок пластичної деформації тонких шарів металу відбувається зростання ентропії системи, проходить значний розігрів поверхні та утворення ювенільних поверхонь разом із збільшенням каталітичної активності. Все це призводить до інтенсифікації протікання трибохімічних реакцій.

У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано модель фретинг-процесу з урахуванням зовнішнього рідинного середовища яка представлена на рис. 11 та системою диференційних рівнянь:

$$\begin{cases} m \times \ddot{x} = c(x-y)+F \\ M \times \ddot{y} = c(x-y)+k\dot{y} \end{cases}, \tag{14}$$

де m – маса еластичного елементу, як опис тангенціальної жорсткості зовнішнього шару і третього тіла $(M \geq\geq m)$;

c – пружність еластичного елементу;

F – сила тертя;

M – маса третього тіла;

$k = \dfrac{1}{E}$ – коефіцієнт демпфірування рідинного середовища; E – модуль пружності рідини на розтяг;

x, y – переміщення тіл;

$\dot{y}$ – швидкість переміщення тіла;

$\ddot{x}, \ddot{y}$ – прискорення переміщень тіл.

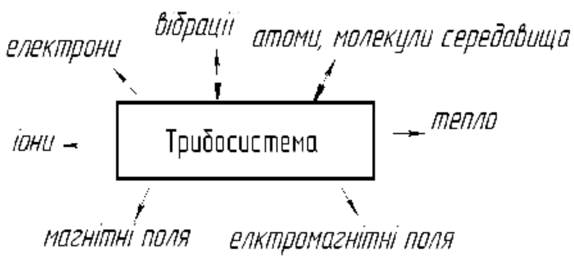


Рис. 10. Схема трибоемісії

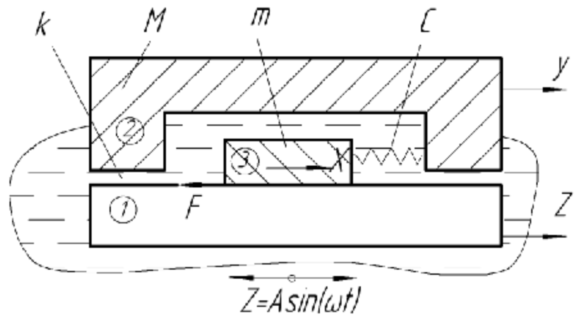


Рис. 11. Динамічна двомірна модель з трьох тіл занурених у рідину: 1 – тіло, що робить коливальний рух по специфічному закону; 2 – еластичний елемент з масою як опис тангенціальної жорсткості зовнішнього шару; 3 – тіло як рух усього елементу

Перспективним у боротьбі із фретинг-пошкодженнями у номінально-нерухомих з’єднаннях деталей машин є застосування м’яких покриттів на основі свинцю, олова, кадмію, які мають низький опір текучості і здатні змінювати коефіцієнт тертя на контактуючих поверхнях, а також можуть поглинати певну частину енергії вібрації. Внаслідок фретингу протікають процеси термічного розкладу, які ініціюють процес окислення на поверхні твердого тіла. Звичайно при введені в зону взаємодії легкоплавкого сплаву крім взаємодії між твердою і газоподібною фазами проходять твердофазні реакції. Специфіка твердофазних реакцій полягає в тому, що прямий контакт реагуючих частинок можливий лише в початковий момент часу, після чого утворюється шар продукту, який розділяє реагенти і подальша взаємодія лімітується масопереносом атомів чи іонів через шар утвореного продукту.

Висновки і перспективи розвитку напрямку. Аналіз впливу різних зовнішніх факторів при експлуатації автомобільної техніки з точки зору надійності вузлів кріплення та фретинг-процесів показав, що вони відрізняється головними чинниками: нестаціонарністю динамічних навантажень та впливом агресивного середовища.

Розглянуто основні етапи трибохімічних процесів динамічної моделі механізму фретинг-процесів та запропоновано спосіб кількісного опису трибосистеми і перебіг трибохімічних реакцій на поверхнях контактуючих тіл з урахуванням хімічно-активних газів та радикальних частинок водного середовища іонів H^+ і OH^-, які мають підвищену окиснювальну здібність.

У результаті теоретичного обґрунтування перебігу фретинг-окиснювальних процесів встановлено, що проходять фізико-хімічні перетворення, які в певній мірі пояснюють можливості виникнення відповідних трибо-хімічних реакцій.

За результатами досліджень впливу динамічних коливань на структуру води встановлено, що вони призводить до зміни властивостей води та її структури.

У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано динамічну модель фретинг-процесу з урахуванням зовнішнього рідинного середовища.

Отже, одним зі шляхів підвищення фретингостійкості вузлів автомобільної техніки пропонується застосування легкоплавких сплавів, які дозволяють отримати:

- ефект екранування поверхні твердого тіла від дії оточуючого середовища, перш за все дифузії кисню, водню і вуглекислого газу та радикальних частинок водного середовища;
- зменшення адгезії контактуючих поверхонь тіл;
- створення умов для виникнення рідинного тертя в окремих точках;
- пониження еквівалентних напруг в поверхневому шарі;
- утворення третього тіла з продуктів окиснення.

Література

1. Ковалевский В.В. Малоамплитудный фретинг-износ и фретинг-усталость металлов и сплавов : автореферат дис. на здобуття наукового ступеня д-ра техн. наук / В.В. Ковалевский. – Брянск : БИТМ, 1985. – С. 34–39.
2. Шевеля В. В. Фреттинг-усталость металлов / В.В. Шевеля, Г.С. Калда – Хмельницкий : Поділля, 1998. – 234 с.
3. Шалапко Ю.І. Прихованість фретинг-процесів у зєднаннях автомобільної техніки та їх вплив на безпеку експлуатації / Ю.І. Шалапко, А.Л. Ганзюк, М.А. Разуваєва // Вісн. Хмельниц. нац. ун-ту. техн. науки. – 2010. – № 5. – С. 165–169.
4. Иванова В.С. Природа усталости металлов / В.С. Иванова, В.Ф.Терентьев. – М. : Металлургия, 1975. – 456 с.
5. Маргулис М. А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) : учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / М.А. Маргулис. – М. : Высш. шк., 1984. – 272 с.
6. Федоткин И.М. Кавитация. Кавитационные енергетические аппараты и установки / И.М. Федоткин, С.И. Гулый. – К. : Арктур-А, 1998. – 130 с.
7. Низькочастоні віброрезонансні кавітатори : монографія /Л.І. Шевчук, І.С. Афтаназів, О.І. Строган, В.Д. Старчевський. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 175 с.
8. Інноваційні нанотехнології активації і знезаражування води та вібраційне обладнання : монографія / [Р.І. Сілін, А.І. Гордєєв, Г.Б. Параска, В.Д. Пархоменко, В.В. Кравчук] . – Хмельницький : ХмЦНІІ, 2013. – 252 с.
9. Ганзюк А.Л. Зміна складу органічних та водноорганічних середовищ під впливом фретинг-процесів / А.Л. Ганзюк, В.П. Олександренко, В.П. Нездоровін // Materials of the XII International scientific and practical conference Areas of scientific thought. V. 8. Technical science. Construction and architecture. Geography and geology. – Sheffield. – 2016/2017. – С. 36–39.

References

1. Kovalevsky V.V. Low-amplitude fretting-wear and fret-fatigue of metals and alloys: dissertation diss. For obtaining the degree of Dr. Tech. Sciences - Bryansk, BITM, 1985. pp. 34-39.
2. Shevela V.V., Kalda G.S. Fretting-fatigue of metals - Khmelnytsky: Podillya, 1998. - 234 p.
3. Shalapko Yu.I., Hansiuk A.L., Razuvaeva M.A. Razuvaev Concealment of fretting processes in automobile vehicle combinations and their impact on safety of operation. Visn. Khmelnitsky nats un-th Techn. science – 2010, №5, 165-169 pp.
4. Ivanova VS, Terent'ev VF Nature of metal fatigue / V.S. Ivanova, VF Terentev - Moscow: Metallurgy, 1975, 456 p.
5. Margulis M. A. Fundamentals of Suction Chemistry (Chemical Reactions in Acoustic Fields): Study. Handbook for chem. And chemical technology. Special High schools - M.: Vyssh. Shk., 1984. - 272 p.
6. Fedotkin I.M., Holey S.I. Cavitation Cavitation energy devices and installations. K.: Arctur-A, 1998, 130 p.
7. Shevchuk L.I., Aftanaziv I.S., Strogan O.I., Starchevsky V.D. Low-frequency vibration resonance cavitators: monograph. Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2013, 175 p.
8. Silin R.I., Hordeev A.I., Paraska G.B., Parkhomenko V.D., Kravchuk V.V. Innovative nanotechnologies for activation and decontamination of water and vibration equipment: monograph, Khmelnytsky: KhMTSNII, 2013, 252 p.
9. Hansiuk A.L., Aleksandrenko V.P., Nzdorovin V.P. Change in the composition of organic and aqueous organic environments under the influence of fretting processes. Materials of the XII International scientific and practical conference Areas of scientific thought. V. 8. Technical science. Construction and architecture. Geography and geology, sheffield, 2016/2017, p. 36-39.

Отримана/Received : 6.2.2018 р. Надрукована/Printed :24.3.2018 р.
Стаття рецензована редакційною колегією