

УДК 620.17:531.44

Э.А. Ткаченко, д-р техн. наук, проф.

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск
т/ф (056) 374-82-17, e-mail: texmash@ua.fm

САМООРГАНИЗАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ГЕОМОДИФИКАТОРОВ ТРЕНИЯ В ПОДВИЖНЫХ СОПРЯЖЕНИЯХ

Проанализировано влияние всестороннего объемного сжатия со сдвигом на реакционную способность геомодификаторов трения и формирование износостойких наноструктурированных покрытий в подвижных сопряжениях деталей машин. Рассмотрены различные элементы самоорганизации трибосопряжения с участием активированных диспергированием геомодификаторов на основе природного минерала серпентина. Приведен анализ результатов экспериментальных исследований субмикроскопического диспергирования компонентов геомодификаторов в зависимости от циклической нагрузки трибоконтакта.

Ключевые слова: механическая активация, твердофазные механохимические реакции, диспергирование частиц, геомодификаторы трения

1. Введение.

В подвижных сопряжениях деталей узлов машин диссипативная система находится вблизи состояния равновесия, когда когерентность поверхностных слоев трибоконтакта отсутствует [1]. При введении в зону трибосопряжения смеси порошков геомодификаторов трения на основе природного минерала серпентина наблюдается тип системы неупорядоченного поведения. Крупные включения частиц могут образовывать когерентные и некогерентные фазовые границы с материалами поверхностей пар трения в зависимости от меры различия фаз по структуре и постоянным кристаллической решетки. При этом когерентные фазы либо усиливают, либо ослабляют фазовые границы частиц геомодификаторов с поверхностями трибосопряжения. В такой системе обнаруживаются отдельные элементы самоорганизации: формирование равновесной шероховатости поверхности трибосопряжения с диспергируемыми и активируемыми компонентами геомодификаторов трения, ускоряющих достижение установившейся микрогоеометрии поверхности, воспроизведенной в процессе трения [2]; формирование ротационных структур в процессе трибоактивации, когда в процессе диспергирования происходит «укрупнение» частиц в виде молекулярно-плотных агрегатов [3]; достижение равновесного измельчения частиц многокомпонентной смеси не зависимо от исходной величины удельной поверхности и гранулометрического состава смеси [4]; изменение механизма дефектообразования в частицах порошковой смеси, в зависимости от интенсивности подведенной механической энергии, при переходе от хрупкого разрушения к стадии пластического течения твердых компонентов геомодификаторов [5] и др.

Условия нагружения, воздействие внешней среды и состояние материалов локального контакта, посредством элементов самоорганизации, изменяют скорость возрастания энтропии и тем самым отдаляют или приближают момент разрушения частиц порошковой смеси и соответственно реализацию механохимических реакций с ювенильными поверхностями трибосопряжения [6].

При механической обработке порошковых смесей для проведения твердофазных реакций необходимо: измельчить компоненты смеси; обеспечить эффективное смешивание компонентов с целью получения максимального числа контактов частиц; создать условия на контакте для обеспечения взаимной диффузии атомов или ионов компонентов, образования твердого раствора и выделения на трибоповерхности конечного продукта механохимической реакции. При трении поверхностные слои трущихся деталей подвержены сильному воздействию окружающей среды при одновременном возмущении сопряженных поверхностей. Учет физико-химических и механических факторов в задаче исследования разрушения поверхностных слоев тел трения дает основание рассматривать процесс изнашивания как кумулятивный, т.е. суммирующий действие отдельных факторов в процессе многократного повторяемого нагружения фрикционных связей до отделения частиц износа [2]. В рамках глобальной проблемы преодоления трибологического барьера, элементы самоорганизации, относящиеся к системе инженерии поверхности, следует рассматривать как систему снижения износа и трения (СИТ), а трибомеханическое диспергирование и активацию частиц и поверхностей пар трения рассматривать как подсистему СИТ. При этом система СИТ подвижного сопряжения в процессе функционирования меняет свою организацию.

Традиционно применяемые технологии измельчения, основанные на раздавливании, раскалывании и ударе не в состоянии удовлетворить современным требованиям к диспергированию частиц геомодификаторов (ГМ) готовых непосредственно после введения в зону сопряжения взаимодействовать на диффузионном и физико-химическом уровне без повреждения поверхностей трибосопряжения. Диспергирование частиц ГМ тонкого помола и субмикроскопических размеров в подвижном сопряжении недостаточно изучено, поэтому исследование возможных механизмов и условий диспергирования компонентов минерального сырья является актуальной задачей.

Механическая активация и механохимия в трибосопряжении базируется на двух основных принципах: импульсный характер процесса возникновения поля напряжений и его релаксации; локальный характер механического воздействия частиц порошковой смеси в контакте друг с другом либо с поверхностями тел в трибоконтакте. Поэтому определение размеров области, в которой возникает поле напряжений и каналов его релаксации, времени и формы существования этого поля в аспекте самоорганизации процессов в трибосопряжении является целью исследования.

2. Основное содержание и результаты работы.

В основе механической активации и механохимических реакций в трибосопряжении лежат физические явления, которые возникают при воздействии на твердые тела высоких давлений со сдвигом. Результатом их является образование структурных и химических дефектов в объеме и на поверхностях частиц геомодификаторов и поверхностях пар трения, что принципиально отличает эти процессы от процессов измельчения на подготовительной стадии получения геомодификаторов из минерального сырья – серпентина, в которых основную роль играют образование поверхностей и размера частиц. На стадии обогащения и разделения компонентов минерального сырья предложены методы их предварительной переработки для обеспечения оптимальных условий введения в зону трибоконтакта и получения на стадии синтеза из них новых функциональных наноструктурированных материалов износостойких покрытий. В целом механическая активация твердых частиц

в измельчительных аппаратах в технологическом отношении традиционный прием, позволяющий реализовать импульсный подвод механической энергии к обрабатываемым порошковым смесям. Такой подвод энергии обеспечивается конструктивно-технологическим решением промышленных измельчительных устройств, а в трибосопряжении реализуется естественным образом на пятнах фактического контакта поверхностей трения.

Если частицы порошковой многокомпонентной смеси, подвергаемые механической обработке однофазные, то релаксация напряжений происходит по разным каналам и сопровождается процессами: образования новой поверхности, появлением дефектов в кристаллах и метастабильных форм, аморфизацией твердого вещества частиц и химическими превращениями. Доля каждого канала зависит от условий трибомеханического нагружения (схемы пар трения, интенсивности подвода механической энергии, скорости нагружения и разгрузки зоны трибоконтакта), физико-механических свойств твердых частиц (компонентов геомодификаторов), температуры трибомеханического воздействия. Канал релаксации может изменяться по ходу процесса активации компонентов механической смеси. В частности, увеличение скорости развития магистральных трещин при разрушении кристаллов компонентов геомодификаторов сопровождается сменой механизма разрушения вблизи кончика трещины. Изменение размеров частиц, подвергаемых механическому воздействию, сопровождается переходом от хрупкого измельчения к пластической деформации отдельных компонентов порошковой смеси. Измельчение проводится с целью получения максимальной площади поверхности компонентов при минимальных затратах энергии, а активация – с целью накопления энергии в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, которые позволяют снизить энергию активации его химического превращения или улучшить стерические условия для протекания процесса. В этой связи различают механохимический процесс, когда время механического воздействия и формирования поля напряжений и его релаксации больше времени химической реакции и процесс механической активации, когда время механического воздействия и формирования поля напряжений меньше времени химической реакции или эти процессы разделены во времени.

В рамках исследования кинетики процессов в зоне сопряжения твердых тел с геомодификаторами трения введено [6] понятие «нарушение вторичных структур геомодификаторов», которое включает изменение размеров частиц, удельной площади образующейся поверхности, формы частиц и спонтанно формирующихся комплексов. Предполагается, что смесь порошков ГМ после предварительной механической обработки измельчением, вводится в зону сопряжения с определенной задержкой во времени. Учитывается, что разделение во времени стадией силового воздействия и механохимического процесса приводит к ситуации, когда множество высоковозбужденных состояний уже успевают к этому моменту релаксировать и не могут участвовать в инициировании химических реакций. Следовательно, наследственные признаки ГМ, полученные на стадии подготовки сырья, чаще всего следует исключать из рассмотрения механоактивации реагентов на стадии химических твердофазных реакций в трибосопряжении.

Тонкое измельчение перерабатываемого в виде сырья природного минерала серпентина (водного силиката магния – $3\text{MgO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$) в технологическом процессе подготовки ГМ комплексного состава, позволяет значительно ускорить субмикроскопическое диспергирование и активацию функциональных частиц в трибосопряжении, которые способствуют реализации физико-химических

взаимодействий в зоне трибоконтакта при менее высоких температурах и давлениях. Скорость процессов в зоне контакта определяется межгранулярным взаимодействием в смеси частиц, вступающих в твердофазную реакцию. При этом следует учитывать число и площадь локальных контактов частиц между собой и поверхностями пар трения, поскольку именно они, а не соотношение площадей поверхностей реагирующих частиц определяют скорость твердофазной реакции, по крайней мере в начальной стадии процесса трибоконтакта. Субмикроскопическое диспергирование частиц ГМ ведет к повышению однородности смешивания и образованию пространственно-временной структуры коагуляционного типа в ротационном поле системы сопряжения пар трения.

Для эффективного измельчения частиц крупного и тонкого помола целесообразно наложение циклических колебаний, частота которых задается скоростью рабочего органа измельчительного аппарата. В трибосопряжении субмикроскопическое диспергирование интенсифицируется частотой упругой волны ротационного поля, формируемого в зазоре тела и контртела трения.

Практическое значение для обеспечения тонкого помола имеет явление усталости твердого тела, понижение статической и динамической прочности частиц в момент периодических нагрузений и разгрузок зоны локального контакта с довольно высокой частотой. Импульсное механическое воздействие «утомляет» материал частицы ГМ, приводя к разупрочнению их структуры и при понижении прочности к ускоренному разрушению, так как остаточные деформации не успевают развиваться, как и при ударном разрушении быстро нарастающей силой. Тонкое измельчение твердых материалов наиболее эффективно реализуется на частотах, тем более высоких, чем меньше размер частиц, подвергнутых разрушению. Характерным для прочности реальных частиц ГМ является масштабный фактор – увеличение прочности диспергируемых частиц с уменьшением их размеров в области $10^{-1} - 10^{-4}$ мм. Масштабный фактор объясняет резкое повышение трудности измельчения при переходе к тонким и субмикроскопическим фракциям частиц. Если процесс грубого помола базируется на развитии имеющихся дефектов структуры, то при переходе к более мелким фракциям частиц дефекты в них становятся более редкими, а сами частицы более прочными. Практический предел механического диспергирования составляет от 1,0 до 0,1 мкм [5]. Дальнейшее измельчение должно сводиться к образованию новых дефектов в почти идеально прочных частицах и к их последующему накоплению и развитию [7]. В триботехнике основной задачей механоактивации частиц ГМ является ускорение твердофазного химического взаимодействия функциональных компонентов смеси в первую очередь с поверхностями пар трения, а также самоорганизация селективного взаимодействия компонентов порошковой смеси друг с другом. Решение данной задачи требует субмикроскопического и наномасштабного диспергирования. Степень диспергирования частиц ГМ определяется гранулометрическим составом многокомпонентной порошковой смеси.

Компоненты ГМ, содержащие SiO_2 , активированные ударным напряжением образуют главным образом частицы неправильной формы с острыми краями, тогда как порошки сопоставимой удельной поверхности, подвергнутые двойному ударному воздействию, состоят по преимуществу из округлых частиц со сравнительно гладкой поверхностью. Вторичные частицы кварца, полученные путем ударных нагрузок, имеют размер до 0,2 мкм, а при двойном ударном воздействии не более 0,01 мкм [6]. Различия в степени измельчения материала частиц проявляются в размерах удельной

поверхности. Обычно размер зерен уменьшается, а удельная поверхность увеличивается по мере возрастания переданной материалу механической энергии, пока не достигается определенное равновесное измельчение. Проявляемые элементы самоорганизации в процессе достижения насыщенного размерного ряда частиц, для данных условий механической обработки, в большей мере характерны для большинства схем трибосопряжений. Следует отметить решающую роль изменения первичной структуры для классификации взаимосвязей между структурой и реакционной способностью механически обработанных частиц ГМ. С ростом интенсивности механической обработки смеси порошков изменения первичной и вторичной структур идут в одном и том же направлении. При этом вторичная структура важна для поверхностных реакций, объясняющих механизм действия геомодификаторов в формировании наноструктурированных слоев поверхностей трения.

Ускорение реакции и снижение температуры синтеза объясняются образованием молекулярно плотного контакта между частицами различных компонентов ГМ и поверхностями пар трения, как результат их пластического течения под влиянием активации в локализованной плоскости сдвига трибоконтакта. Следует отметить, что время жизни возбужденных состояний в твердых частицах растет при понижении температуры, чем объясняется более высокая активность при низких скоростных режимах – температурного эквивалента трения. С ростом температуры подвижность компонентов решетки частиц ГМ начинает возрастать, идут процессы гибели дефектов и рекристаллизации, которые сопряжены с уменьшением избыточной энтропии. В процессе активации после непродолжительного диспергирования происходит укрупнение частиц. Скорость укрупнения тем выше, чем интенсивнее подвод механической энергии и ниже физико-механические свойства компонентов ГМ. Механизм укрупнения частиц заключается в образовании агрегатированных комплексов, включающих в себя в виде вкраплений или слоев исходные и конечные фазы. Возникновение молекулярно-плотных агрегатов в процессе интенсивного пластического течения является одним из определяющих факторов в твердофазном механохимическом синтезе. Механизм механохимического синтеза в многокомпонентных системах может быть принципиально тождественен двухкомпонентной системе, а различия будут определяться только содержанием различных компонентов агрегированного комплекса [3]. Формирование молекулярно-плотных агрегатов ГМ на основе серпентина, содержащего в качестве одного из основных компонентов MgO , в процессе механохимического взаимодействия возбуждает развитие самоподдерживающейся реакции за счет экзотермического эффекта. Экспериментально наблюдаемые высокие температуры в зоне трибоконтакта развиваются за счет теплоты химической реакции на ювенильной поверхности металлов пар трения и свежеобразуемых поверхностях диспергированных компонентов ГМ. Интенсивный локальный разогрев материалов подвижных сопряжений играет важную роль в технологии зонной плавки при формировании слоев вторичных структур из среды активированных компонентов ГМ. В работе [9] исследована динамика фазовых переходов в структурах α -к-Si/SiO₂/Ме при наносекундном воздействии потока энергии в пятнах фактического контакта. Для исследуемого процесса зонной плавки α -Si → к-Si в качестве исходных режимов при скольжении принимаются такие, которые создают полосковый источник теплового излучения мощностью 10^2 – 10^4 Вт/см², обеспечивающий прогрев Si до общей температуры 1200 – 1300 °C и формирование зоны расплава.

Хрупкое диспергирование. В теории измельчения главную роль играет хрупкий излом, связанный с присутствием дефектов в твердом теле. Концентрация трещин, полостей, внутренних напряжений в частицах непрерывно уменьшается по мере того, как в процессе раскола их размер уменьшается. С уменьшением размера частиц повышаются их гомогенность и прочность. Для обеспечения процесса более глубокого измельчения необходимы непрерывно возрастающие напряжения [5]. Эффективность тонкого и субмикроскопического диспергирования частиц ГМ возможна путем воздействия на них деформаций растяжения. Применительно к определенному виду сопряжения требуется создание такого циклического напряженно-деформированного состояния в локальном объеме порошковой смеси, при котором возможно проявление растягивающих напряжений за счет: динамической сжимающей нагрузки, вызывающей точечные деформации изгиба кристаллических частиц [7] или высокоскоростного сброса силового обжатия локального объема порошковой смеси. Вследствие высокого всестороннего сжатия частиц компонентов ГМ в зоне локального микрообъема, при выходе из трибоконтакта происходит резкий спад нагрузки на частицы после каждого обжатия в замкнутом цикле работы узла трения. При импульсном обжатии твердых частиц ГМ (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3) давлением интенсивностью порядка 900 – 1400 $\text{МПа}\cdot\text{с}^{-1}$ исходные размеры частиц

уменьшаются примерно на порядок (рис.1). За короткий цикл нагружения-разгрузки в зоне контакта поверхностей пары трения может реализоваться механическое диспергирование частиц ГМ до уровня оптимального взаимодействия с элементами системы сопряжения без повреждения поверхностей пар трения после их приработки. Критерием применимости такого способа диспергирования к различным материалам частиц может служить отношение предела прочности на сжатие к пределу прочности на растяжение. Чем выше эта величина, тем эффективнее измельчение материала.

Экспериментально получены закономерности, графическая интерпретация которых представлена на рис.2. Для каждого компонента ГМ при определенном импульсе давления объемного сжатия существует граница диспергирования. В исходных частицах ГМ с уже существующими дефектами, когда основную роль играет не зарождение, а размножение дислокаций, пороговая энергия ничтожно мала по сравнению с модулем сдвига (10^{-3} – 10^{-4}). Гетерогенное возникновение точечных дефектов при наличии дислокаций или других источников не требует преодоления высокого энергетического барьера. В реальных, однажды нарушенных кристаллах компонентов смеси ГМ пороговый уровень избыточной энергии, необходимый для воспроизведения дефектов, расположен значительно ниже.

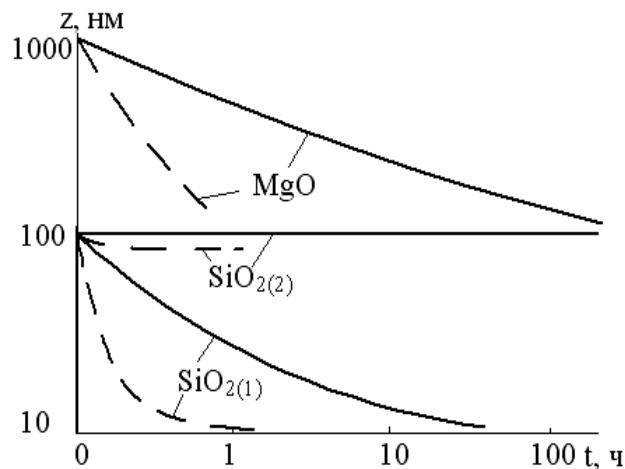


Рис. 1. Зависимость размеров частиц от времени механического диспергирования вибромельница [5]; трибосопряжение обкатыванием диск по диску с проскальзыванием

При превышении граничного значения начинается обратный процесс – агрегатирование или спрессовывание субмикроскопических частиц. Чем выше предел прочности частицы, тем выше граница измельчения. В идеальных кристаллах дефекты возникают только при значительном пресыщении упругой энергией. Пороговые значения упругого потенциала при зарождении дислокаций в бездефектном кристалле имеют тот же порядок, что и модуль сдвига. При импульсе давления выше граничного и отсутствии смазочного материала в зоне сопряжения образуются довольно плотные, но сравнительно малопрочные скопления частиц компонентов ГМ. Каркас получаемых агрегатов составляют более твердые и более крупные частицы, промежутки между которыми заполнены более мелкими фракциями частиц различного состава.

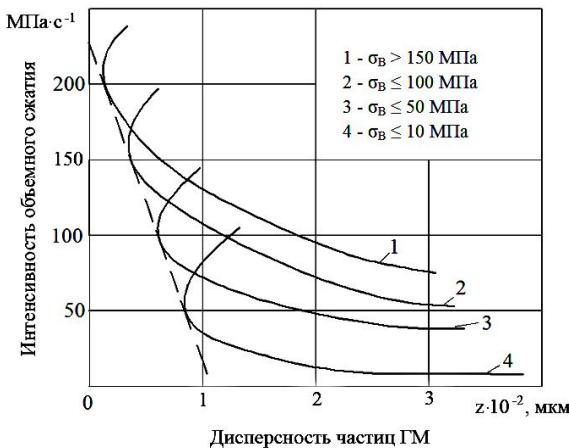


Рис. 2. Изменение размеров измельченных частиц ГМ, имеющих различные пределы прочности σ_B от интенсивности объемного сжатия

диспергирования использован эффект локальной зоны распространения давления в сыпучей среде, согласно которому при давлении объемного сжатия ~ 500 - 600 МПа длина зоны распространения давления $L \approx (3 \div 4)\delta$, где δ – величина зазора между контактирующими телами неконформного сопряжения. При субмикроскопической дисперсности компонентов ГМ давление поверхностями тел сопряжения воспринимается через псевдоэластичную футеровку, образуемую частицами измельченного материала ротационным полем трибосопряжения. При каждом цикле «повышение – сброс давления», действующего в микрообъеме компонентов ГМ трения, в зоне сопряжения образуется своеобразная, непрерывно сменяемая футеровка, прилегающая часть которой контактирует с поверхностными слоями тел трибоконтакта по физико-химическому механизму взаимодействия твердых тел. Минимальная дисперсность частиц смеси компонентов ГМ, пропорциональная энгонапряженности зоны сопряжения, достигает величины $\sim 0,5$ нм. При диссипации энергии, сообщаемой твердым частицам ГМ при механическом диспергировании в трибосопряжении, возбужденные состояния гибнут очень быстро, а сохраняются лишь замороженные метастабильные состояния с нарушенной структурой. Условия равновесия, которые требуются в соответствии с термодинамикой обратимых процессов, не выполняются. Соотношения равновесной термодинамики можно применять к трибохимическим реакциям в тех случаях, когда время жизни дефекта решетки, образованного механическим путем, больше, чем время протекания рассматриваемого химического процесса, в том числе время установления равновесия. Химическое равновесие системы с металлами пар трения, подвергаемым механической активации в процессе трибосопряжения, можно рассматривать как истинное равновесие, и применять к нему соотношения термодинамики обратимых процессов с учетом дополнительных избыточных величин [3].

Трибомеханическое воздействие на частицы ГМ приводит не только к образованию определенных типов решеточных искажений, но и ускоряет их отжиг. В

тяжелонагруженных парах трения при механоактивации появляется максимум в концентрации искажений решетки, положение которого зависит от материала компонентов ГМ и интенсивности термосилового нагружения. Появление максимума на графиках зависимости величины удельной поверхности S от продолжительности механической активации наблюдается для основных компонентов ГМ SiO_2 , MgO (рис.3). Для крупнокристаллического диоксида кремния с малой исходной поверхностью происходит изменение поверхности по кривой $(\text{SiO}_2(1))$, когда быстрое ее увеличение в начале процесса после некоторого периода измельчения достигает конечной стационарной величины. По мере обработки частиц с субмикроскопической дисперсностью наблюдается непрерывное уменьшение поверхности (кривая $\text{SiO}_2(2)$ рис.3), что объясняется состоянием равновесия Хюттига при измельчении.

Аморфизация компонентов ГМ. Аморфизация наблюдается очень часто для материалов компонентов ГМ с сильно гомеополярными связями (SiO_2 , SiC , алюмосиликатный минерал каолинит). Для определения степени разупорядоченности тонкоизмельченного и субмикродиспергированного вещества используются параметры степени кристалличности и аморфизации. В случае аморфизации SiO_2 , как реагента смеси ГМ, наблюдается небольшой максимум и последующее уменьшение степени аморфизации в процессе диспергирования в трибоконтакте. Вероятность рекристаллизации аморфной фазы мала, а энергия активации – велика. Следствием наличия аморфной фазы кремния ($\alpha\text{-Si}$) в зоне подвижного контакта и переведенной импульсными трибоисточниками в активное структурно-неустойчивое состояние аморфно-кристаллической $\alpha\text{-к-границы}$ раздела, является кристаллизация $\alpha\text{-Si}$ с образованием износостойкого слоя поликристаллического k-Si на поверхностях

трибосопряжения в диапазоне температур, возникающих на пятнах фактического контакта [9]. Время охлаждения вышедших из контакта микрообъемов материалов функциональных соединений ГМ (в данном случае $\alpha\text{-Si}$) и поверхностей контакта пар трения от температуры вспышки до средней температуры рабочей поверхности, протекающих в условиях скоростей скольжения тел 3-4 м/с, составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ с. Время релаксации стабильной кристаллической структуры эквиватомного металла составляет около 10^{-13} с, поэтому соответствующие структуры поверхностных слоев трибосопряжения в «пассивном» состоянии полностью кристаллизованы. Аморфно-кристаллическое строение $\alpha\text{-к-границы}$ раздела фаз, насыщенной дополнительными

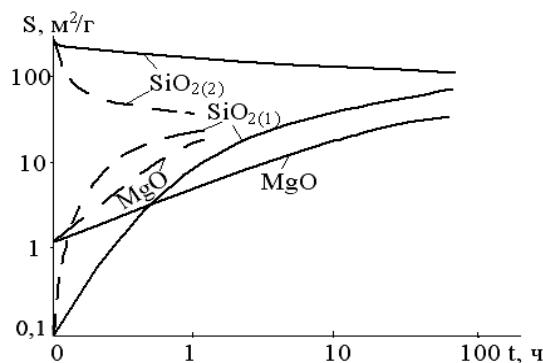


Рис. 3. Зависимость величины удельной поверхности S от продолжительности диспергирования вибромельница [5]; трибосопряжение обкатыванием диск по диску с проскальзыванием

компонентами ГМ и кислородом из рабочей среды, предполагает время релаксации стабильной кристаллической структуры превышающее указанное значение $10^{-5} - 10^{-6}$ с, поскольку для этого необходимо диффузионное перераспределение инородных атомов. Последние оказываются связанными в устойчивые, но малоподвижные, при низкой температуре рабочей среды вне зоны контакта, комплексы (кластеры). Наиболее вероятна фиксация аморфно-кристаллического состояния при наличии в закаляющемся

с высокой скоростью $\alpha\text{-Si} \rightarrow \kappa\text{-Si}$ примесных элементов, тормозящих при переохлаждении формирование равновесных кристаллических фаз $\kappa\text{-Si}$. Фиксация при выходе из трибоокнекта метастабильной (высокопрочной в пассивном состоянии) структуры формируемого поверхностного трибослоя, обеспечивает снижение энергии перехода микрообъемов этого слоя в «активное» состояние при повторении контакта. Положительный эффект от фиксации метастабильной аморфно-кристаллической структуры связан с тем, что эта структура имеет более низкую энергию перехода в активное состояние, реализующее локализацию сдвига при скольжении в тончайшем поверхностном слое. В данной ситуации решается проблема самосогласования исходных режимов скольжения и изменения размеров зоны расплава, регулируемых мощностью источников теплообразования в трибоконтакте. Следует отметить, что сдвиговая компонента трибомеханического контакта, не смещающая равновесия между многокомпонентным веществом ГМ и продуктом реакции, оказывает сильное влияние на скорость процесса формирования наноструктурируемых трибослоев. Деформация сдвига с присущими ей смещениями атомов относительно друг друга благоприятна для структурных изменений, а деформация всестороннего сжатия, связанная с уменьшением или увеличением межатомных расстояний, значительно реже сопровождается химическими эффектами. В ряде случаев происходит не только изменение скорости реакции на ювенильной поверхности трибоконтакта в результате активации элементов системы сопряжения, но и изменение механизма каталитического процесса. Это позволяет путем механической активации повышать селективность действия катализатора Al_2O_3 , содержащегося в смеси ГМ более 4% по массе. Особое внимание заслуживает тот факт, что механокатализ в трибосопряжении протекает в условиях, когда каталитическая реакция и механическое воздействие происходят одновременно. Аморфизация $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, в силу того, что активирование процесса осуществляется не термически, после хемосорбции на активных центрах поверхности трения, инициирует образование и рост зародышей функциональных силицидных покрытий. После образования продукта твердофазной химической реакции, в зависимости от соотношения молекулярных объемов продукта и исходного вещества компонентов ГМ, процесс будет продолжаться в кинетическом режиме или перейдет в диффузионную область.

3. Заключение.

Обобщением результатов аналитических и экспериментальных исследований установлено, что наиболее обоснованным направлением применения механических методов активации и механохимических твердофазных реакций являются трибомеханические процессы в зоне подвижных сопряжений деталей машин.

Осуществление гетерогенных реакций в зоне трибоконтакта в момент механической активации многокомпонентной смеси геомодификаторов на основе природного минерала серпентина приводит к качественно новым эффектам, облегчающим протекание химического взаимодействия активированных частиц с поверхностями трения. Установлен механизм самоорганизации диспергирования компонентов геомодификаторов трения, когда скорость реакции определяется пластической деформацией твердых частиц в трибосопряжении. Формирование молекулярно-плотных агрегатов частиц инициирует реализацию процесса активации, в котором может развиваться самоподдерживающаяся реакция за счет экзотермического эффекта. Получение разупорядоченных аморфных частиц геомодификаторов, содержащих структурные и стехиометрические дефекты повышают их реакционную способность, продукт которых приобретает новые свойства в виде износостойких наноструктурированных трибослоев. Практически это позволяет решить важную

задачу применения минерального сырья – серпентина, путем переработки в трибосопряжении, для повышения ресурса работы узлов подвижных сопряжений.

Список литературы:

1. Горский В.В. Масштабный скачок и формирование аморфно-кристаллических сплавов в явлении структурной приспособляемости металлов при трении в активных средах // Трение и износ. 1993, №1 –С.34-41.
2. Крагельский И.В. Основы расчетов на трение и износ. / И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов // М.: Машиностроение, 1977.-526 с.
3. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.- 303с.
4. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ. // Успех химии. 75 (3), 2006.-С.203-216.
5. Хайнеке Г. Трибохимия. М.:Мир, 1987.-584с.
6. Ткаченко Э.А. Трибохимические аспекты геомодификаторов трения. Матер. межд. научн. техн. конференции. Перспективные материалы, покрытия и технологии. Предельные состояния элементов конструкций. Севастополь. 2011.-С.107-115.
7. А.с. 326980 СССР, МКИ⁵. Устройство для непрерывного тонкого измельчения / А. Белоцерковский (СССР).
8. Ткаченко Э.А. Восстановительная технология размерного износа подвижных сопряжений в среде геомодификаторов трения / Э.А. Ткаченко, В.Г. Гришин, К.Э. Ткаченко // Теория и практика металлургии. 2012, №4(87).- С.53-59.
9. Ткаченко Э.А. Формирование слоев вторичных структур из среды активированных компонентов геомодификаторов. Матер. межд. научн. техн. конференции. Перспективные материалы, покрытия и технологии. Предельные состояния элементов конструкций. Севастополь. 2011.-С.116-123.

Надійшла до редколегії 23.01.2014р.

Е.А. Ткаченко

**САМООРГАНІЗАЦІЯ МЕХАНІЧНОЮ АКТИВАЦІЄЮ І МЕХАНО-ХІМІЧНИХ
ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ ГЕОМОДИФІКАТОРИ ТЕРТЯ У РУХЛИВИХ СПОЛУЧЕНЬ**

Зроблено аналіз впливу всебічного обємного стиску зі зрушеннем на реакційну здатність геомодифікаторів тертя та формування зносостійких покривів в рухомих спряженнях деталей машин. Розглянуто різні елементи самоорганізування трибоспряження за участь активованих диспергуванням геомодифікаторів на основі природного мінерала – серпентину. Надано аналіз результатів експериментальних досліджень субмікроскопічного диспергування компонентів геомодифікаторів від циклічного навантаження трибоконтакта.

Ключові слова: механічна активація, твердофазні механохімічні реакції, диспергування частин, геомодифікатори тертя.

Е.А. Tkachenko

**SELF AND MECHANICAL ACTIVATION MECHANOCHEMICAL SOLID-STATE REACTION
GEOMODIFIERS FRICTION IN MOVABLE JOINTS**

Influence of comprehensive by volume compression is analysed with a change on reactionary ability of geomodifiers friction and forming of the wearproof nanostructurization coverages in the mobile interfaces of details of machines. The different elements of self-organizer of triboconjugation are considered with participation activated dispersing of geomodifiers on the basis of natural mineral of serpentina. The analysis of results of experimental researches of the submicroscopic dispersing of components of geomodifiers is resulted depending on the cyclic loading of surface tribokontact.

Keywords: mechanical activating, solid phase mechano-chemical reactions, dispersation of particles, geomodificatory frictions.