ЭФФЕКТ КВАЗИЖИДКОСТНОГО ТРЕНИЯ В ВАКУУМЕ

© 2008 г. Е.Н. ИВАШОВ, А.П. ЛУЧНИКОВ, А.С. СИГОВ, С.В. СТЕПАНЧИКОВ

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
(технический университет)
Московский государственный институт электроники и математики
(технический университет)

В ряде работ [1-4] по трибологии полимерных твердосмазочных композиционных материалов в вакууме рассмотрены вопросы снижения их основных триботехнических параметров за счет добавок в полимерную матрицу дисперсных порошков неорганической природы. Обнаружено, что добавка газопоглощающих порошков при сухом трении триботехнической пары полимер-сталь приводит к снижению коэффициента трения и износа. Однако физические механизмы процессов этого явления не определены.

Физическая модель контакта металл – диэлектрик. Известно, что на поверхности твердых тел формируется полимолекулярный слой молекул остаточных газов, давление которых в таком приповерхностном слое составляет более 10^5 мм.рт.ст. (1 атм), т.е на несколько порядков превышает остаточное давление в вакуумной камере, которое можно создать одним из известных способов.

При рассмотрении явления, возникающие в процессе трения скольжения в вакууме двух поверхностей (металл – диэлектрик) необходимо учитывать природу процессов электростатического взаимодействия свободных атомов и молекул на поверхности твердых тел.

В металле свободные электроны, даже при абсолютном нуле температур, обладают значительной кинетической энергией и стремятся его покинуть, вследствие чего он сам оказывается окутанным тонким слоем электронов, образующих над его поверхностью тонкий слой «облака» отрицательного заряда.

Непосредственно под поверхностью металла возникает положительно заряженный слой заряда «зеркального отображения». Оба эти «слоя» образуют «конденсатор» с разностью потенциалов U_1 или двойной электрический слой зарядов.

Электрон, выходящий из металла, должен совершить работу $A_1 = eU_1$ по преодолению этой разности потенциалов. Так как максимальная кинетическая энергия электронов в металле при абсолютном нуле равна энергии Ферми μ, то равновесие между металлом и отрицательно заряженным слоем установится тогда, когда A_1 окажется равной μ, т.е. $A_1 = e\,U_1 = \mu$. Электрон, вышедший из металла и находящийся у его поверхности на расстоянии *a*, индуцирует в металле заряд «+e», называемым электрическим изображением заряда «-e». Преодоление силы электрического изображения требует затраты работы A_2, равной

$$A_2 = \frac{e^2}{16\,\pi\varepsilon_0 a}.$$

Таким образом, если бы свободные электроны не обладали дополнительной кинетической энергией, то для освобождения их из металла требовалась бы работа

$$A_0 = A_1 + A_2 = \mu + \frac{e^2}{16\,\pi\varepsilon_0 a}.$$

На работу выхода электрона большое влияние оказывают поверхностные полимолекулярные адсорбционные слои газа, уменьшая её в несколько раз.

Вследствие контакта тел металл - диэлектрик (например, металл - полимер) возникает двойной электрический слой зарядов в зоне их контакта, создающий адгезионное взаимодействие контактирующихся поверхностей [5].

При рассмотрении узла трения как контакта в скольжении поверхностей материалов твердой смазки (композита на основе полимерной матрицы) и металла (контртела) можно видеть, что наличие внешнего облака отрицательного заряда над поверхностью контртела индуцирует «оболочку» слоя положительного заряда на поверхности композиционного материала (твердой смазки), что может создавать упорядоченность структуры молекулярного приповерхностного слоя композита и полимолекулярного слоя молекул адсорбированных газов. Эта совокупность процессов существенно уменьшает величину поверхностной энергии и адгезионного взаимодействия контактирующих при скольжении поверхностей тел, например, вал-втулка в вакууме.

Другим механизмом создания упорядоченности (некоторой связи) молекул газа в зоне контакта металл - диэлектрик может являться известное явление трибоэлектризации, создающее в приповерхностном слое диэлектрика связанные избыточные электретные заряды за счет как прямой инжекции электронов из металла в контактирующее диэлектрическое тело так и вследствие разрядов в зоне трения в локальных сильных электрических полях при разделении зарядов двойного электрического слоя [5,6].

При трении скольжения двух контактирующих тел типа металл - полимер также наблюдается деструкция и износ диэлектрического полимерного композита на уровне нарушения надмолекулярной структуры [7] с выделением фрагментов молекул полимера в виде радикальных групп и газов за счет процессов протекания механохимических реакций в области высоких локальных электрических полей и температур в зоне контакта трения [5,8].

В основу модели трения скольжения в вакууме при контакте металла с полимером предлагается считать необходимым обеспечение условий для одновременного протекания процессов электризации, генерации молекулярных фрагментов полимера (и газов) и трибохимических реакций в сильных локальных электрических полях зарядов на поверхности диэлектрика в зоне трения. Эти условия в динамическом режиме трения обеспечивают формирование связанного буферного слоя полимолекулярной фазы, состоящей из активных неравновесных фрагментов и молекул продуктов трения с самосогласованной динамической упорядоченностью при сильной ориентационной способности заряженных и поляризованных молекулярных элементов.

При трении в вакууме в зоне трибоконтакта металла и полимерного композита образование буферного слоя полимолекулярной фазы существенно снижает адгезионное взаимодействие контактной пары трения из-за наличия «молекулярной воздушной подушки». При повышении скорости скольжения (вращения вала) трущихся поверхностей все описанные выше процессы протекают более интенсивно и в зоне трения возникает *квазигидродинамический эффект* в результате которого буферный приповерхностный слой молекул остаточных фрагментов и газов в зоне трибоконтакта находится в сжатом состоянии из-за повышенного давления в слое приповерхностного газа, составляющего более 10^5 Па (1 атм), относительно давления вакуума. Последнее создает *эффект квазижидкостного скольжения* трущихся поверхностей относительно друг друга по образованной буферной *«молекулярной воздушой подушке»* при центрировании вала вращения относительно втулки (для плоскиго контакта при «подъеме») в результате проявления квазигидродинамического эффекта.

Наличие твердой смазки с высоким электрическим сопротивлением в составе композиционного материала сводит случайное взаимодействие трущихся поверхностей в зонах контакта к минимальным потерям на преодоление возникающих латеральных сил. Наличие газопоглотителя (ввиду сильной полярности цеолитов) в качестве наполнителя полимерного композита обеспечивает стабильность состава буферного газового квазижидкостного слоя в зоне трения. Наличие локальных электрических

полей в зоне трибоконтакта позволяет также проявляться механизму генерации активных фрагментов и молекул этого слоя.

Рассматривая реальные узлы трения в вакууме как пару полимерного композиционного материала, содержащего компоненту газапоглотителя, и стали при вращении одного из его элементов реализуется трение скольжения. Возникновение явления квазижидкостного трения приводит к существенному снижению коэффициента трения и износа материала в трибоконтакте.

Образцы и техника эксперимента

Твердые смазочные материалы как покрытия выполнялись в виде композиции на основе полимерной матрицы эпоксидной смолы при её наполнении рядом дисперсных компонентов твердой смазки и газопоглотителя, способного аккумулировать и отдавать свободные молекулы газов. Основные параметры исследуемых твердых смазочных композиционных материалов на основе полимерной матрицы представлены в Табл. 1.

Таблица 1

Весовой состав испытуемых твердых смазочных покрытий

№ п/п	Образцы композиционных материалов	Содержание компонентов в твердой смазке, вес %			
		Связующее	Смазка	Газопоглотитель	$f_{тр}$
1.	ЭС + MoS_2 + CaA*	30 ÷ 35	30 ÷ 35	40 ÷ 30	0,04-0,07
2.	ЭС + MoS_2	40 ÷ 50	60 ÷ 50	-	0,18
3.	ЭС + MoS_2 + КСМ*	30 ÷ 35	30 ÷ 35	40 ÷ 30	0,23
4.	ЭС + Ф4 + CaA*	30 ÷ 35	30 ÷ 35	40 ÷ 30	0,25
5.	ЭС + С + CaA*	30 ÷ 35	30 ÷ 35	40 ÷ 30	0,28
6.	ЭС + CaA*	40 ÷ 50	-	60 ÷ 50	0,30
7.	ЭС + С + КСМ*	30 ÷ 35	30 ÷ 35	40 ÷ 30	0,33
8.	ЭС + M_0S_2 + CaA* + С	22 - 27	22 - 27	19 - 34	0,13
9.	ЭС + MoS_2 + С	30 ÷ 35	30 ÷ 40	-	0,23
10.	ЭС + MoS_2 + С + CaA*	22 ÷ 27	22 ÷ 27	34 ÷ 19	0,25

**Цеолиты* – это алюмосиликаты, содержащие в своем составе SiO_2, Al_2O_3, окислы щелочных и щелочноземельных металлов, а также молекулы кристаллической воды. После удаления кристаллической воды термообработкой при 400-500 ^{0}С в цеолитах появляется регулярная структура пор размером от 3 до 9 А для различных типов цеолитов. Поверхность цеолитов полярна и адсорбция во многом зависит от ориентационного эффекта взаимодействия. Цеолиты бывают природные и синтетические, получаемые кристаллизацией исходных компонентов из раствора при температуре 100 ^{0}С. Величина активной поверхности цеолитов может достигать 1000 м^2/г, при насыпной плотности 0,7 г/см^3

В качестве основы полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола типа ЭД-5, а дисперсного наполнителя композиционного материала использовался порошок сухой смазки типа дисульфида молибдена состава MoS_2. Другим активным дисперсным компонентом использовался газопоглотитель - цеолиты типа геттер CaA и селикогель КСМ-6. Кроме того использовались широко известные дисперсные антифрикционные добавки углерода С и политетрафторэтилена (фторопласта Ф-4).

Материал композиции приготавливался путем смешения в определенной пропорции указанных выше (Табл. 1) компонентов, тщательно перемешивался в пасту, затем наносился на поверхность втулки испытательного узла трибосопряжения и выдерживался до высыхания пасты в течение 24 часов при нормальных условиях.

На одну из взаимодействующих поверхностей узла трения вала или втулки наносился слой полученного композиционного материала. Толщина покрытия составляла равномерный слой толщиной до ~ 0,5 мм. Затем узел трения вал – втулка с нанесен-

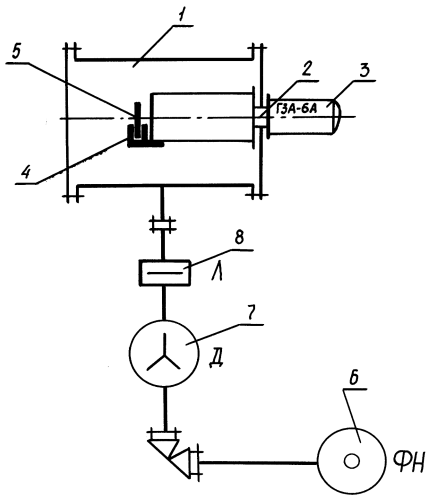
ным слоем композиции твердой смазки устанавливается в механизм, работающий в вакууме при его охлаждении теплопроводом с жидким азотом.

Триботехнические исследования полученных композиций твердой смазки на основе полимерной матрицы проводились в узлах трения в вакууме на специальной установке Рис. 1, позволяющей обеспечить вакуум до ~10^{-6} мм.рт.ст.

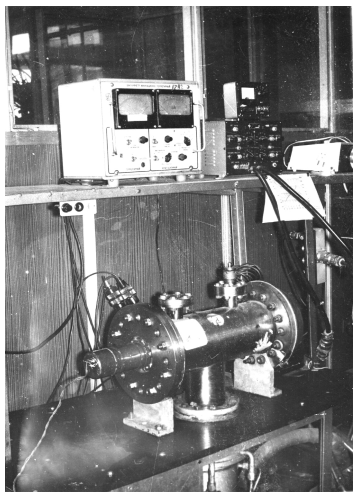
Установка Рис. 1,*а* состоит из вакуумной камеры 1, магнитного ввода вращения 2 и электродвигателя постоянного тока 3 типа ГЗА-6А, со стабильно регулируемой частотой вращения валика в пределах 50 ÷ 300 рад/с. Частота вращения вала электродвигателя измерялась тахометром на основе фотодатчика 4, состоящего из фотодиода ФД-2 и лампочки накаливания. Преобразованный ФД-2 фотосигнал фиксируется схемой триггера Шмидта и регистрируется с частотомером типа Ф-551А, считающий импульсы в течение 10 с. Фотодатчик 4 расположен внутри вакуумной камеры 1 и крепится к корпусу испытательной оснастки.

Испытательная оснастка (Рис. 2) состоит из корпуса 1, внутри которого на шарикоподшипниках 2 установлен испытуемый валик 3. Осевое смещение валика 3 ограничено крышками 4. Внутри корпуса 1 установлен груз 5, имеющий цилиндрическую полость 6, в которой с двух торцов груза 5 установлены стаканы 7 с рабочими 8 и промежуточными 9 втулками. Рабочие втулки 8 взаимодействуют с наружной поверхностью валика 3. На валик 3 устанавливают тахометрический диск 5 диаметром 80 мм, с радиальными щелями 0,5 х 20 мм для преобразования частоты вращения вала в частоту импульсов, т.е. измеряется непосредственно числах оборотов в минуту, поскольку число щелей на дисках кратно шести.

Коэффициент трения рассчитывается на базе полученных экспериментальных данных момента трения скольжения ос формуле:



(*а*)



(*б*)

Рис. 1. Схема установки (а) и внешний вид оснастки (б) для трибологических испытаний образцов композиционных покрытий твердых смазок.

$$f = \frac{2\,M_{тр}}{Nd},$$

где: $M_{тр}$ - момент трения скольжения, Н мм; N - радиальная нагрузка, Н; d - внутренний диаметр втулки, мм.

Средствами создания высокого вакуума (Рис. 1, а) являются механический насос 6 типа, РВН-20 и диффузионный насос Н-500 7 с азотной ловушкой 8, которая значительно снижает миграцию паров масла в рабочий объем.

Следует отметить, что при вакуумных трибологических исследованиях диффузионные методы откачки подучили наиболее широкое распространение. Существенным их недостатком является миграция паров масла и продуктов его крекинга в вакуумный объем. Однако эта миграция может быть уменьшена соответствующими азотными ловушками.

Для получения высокого вакуума до ~ 10^{-6} мм.рт.ст. в экспериментальных установках использовался диффузионный метод откачки. Для устранения влияния на результаты исследований узла трения миграция паров масла и продуктов его крекинга в рабочей вакуумной камере использовалась азотная ловушка, которая также охлаждала и узел трения до комнатной температуры.

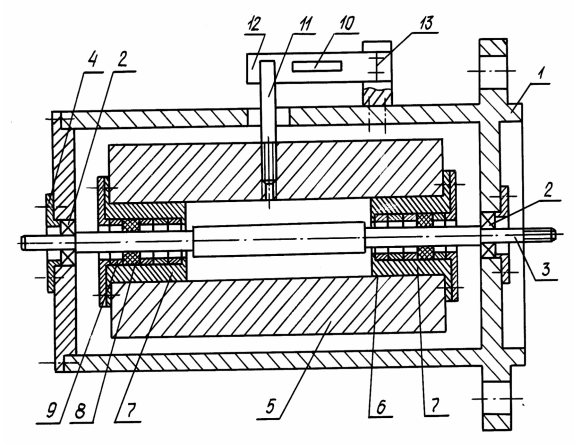


Рис. 2. Испытательная оснастка для исследования трибологических параметров материалов в вакууме.

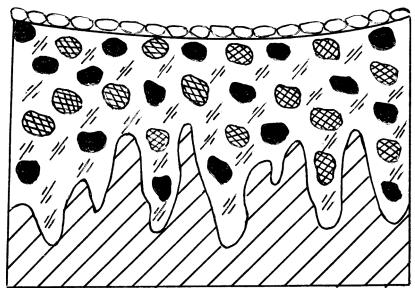
Трибологические исследования пар трения исполнительных устройств проводились на специальной высоковакуумной установке при удельной нагрузке P = 0,3 Н/мм^2 при скорости скольжения $\upsilon_{ск}$ = 0,3 м/с. Образцы исследуемые в вакууме в паре трения вал-втулка выполнялись в виде твердого смазочного композиционного покрытия на поверхности одного из элементов узла трения согласно рецептуры Табл. 1..

Результаты исследований и их обсуждение

При трении в вакууме исследовались основные параметры трибологических характеристик композиционных твердых смазочных материалов : коэффициент трения $f_{тр}$ и интенсивность их изнашивания J_h.

Рис. 3. Твердое смазочное покрытие на основе дисульфида молибдена и газопоглотителя на поверхности металла. Компоненты композита:

- дисульфид молибдена;
- гозопоглотитель - цеолит;
- эпоксидная смола ЭД-5;
- металл.



Экспериментальные исследования показали, что для снижения коэффициента трения $f_{тр}$ и износа материалов в условиях вакуума, целесообразно использовать твердые смазочные покрытия, в которых связующим является эпоксидная смола в сочетании с твердой или жидкой смазкой и добавкой порошка газопоглотителя. Такое покрытие Рис. 3 наносится на трущуюся поверхность, например, втулки. Наличие газопоглотителя в композиции образца способствует адсорбции остаточных газов в зоне трения и образованию приповерхностной плотной пленки из адсорбированных молекул газа. В динамическом режиме трения (скольжения) пленка газа создает на поверхности трения «молекулярную воздушную подушку», что в сочетании с твердой смазкой уменьшает коэффициент трения и интенсивность изнашивания поверхности.

На Рис. 4 представлены графики зависимости коэффициента трения $f_{тр}$ втулок с различными композиционными твердыми смазочными покрытиями в паре с валиками (контртелом) из стали стали 45. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве контртела валика из 12Х18Н10Т. Установлено, что наименьший коэффициент трения $f_{тр}$ имеют композиции на основе дисульфида молибдена MoS_2 в сочетании с геттером типа СаА, т.е. композиционного материала состава ЭС + MoS_2 + СаА.

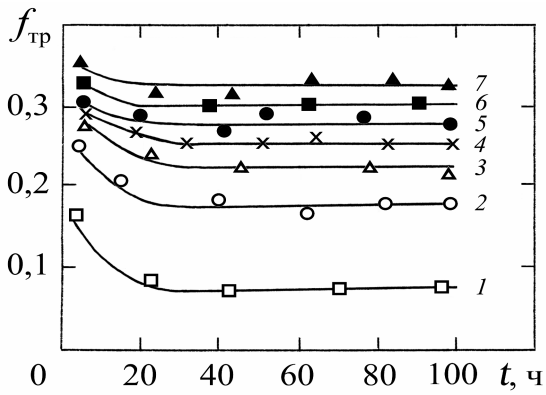


Рис. 4. Коэффициент трения $f_{тр}$ втулки с твердым смазочным покрытием в паре с валиком из стали 45 в процессе работы (обозначение кривых 1-7 соответствуют номерам образцов в Табл. 1)

На начальной стадии работы в вакууме пары трения полимерный композит - сталь наблюдаются повышенные значения параметров трибомеханических характеристик материала – коэффициента трения $f_{тр}$ и интенсивности его износа Рис. 4 и Рис. 5. В процессе работы трибосопряжения в его зоне трения формируется буферный квазижидкостной слой млекулярной рубашки за счет продуктов износа композита и наблюдается существенное снижение коэффицента трения $f_{тр}$ пары на 20-70 % относительно начального значения, а интенсивность износа J_h снижается до 10 % от первоначальной величины.

Полимерные композиции при одновременном наполнении цеолитом и графитом (ЭС + С + КСМ, ЭС + С + СаА) имеют достаточно высокий коэффициент трения $f_{тр}$ в вакууме, а на стальных валиках (для силикагеля КСМ-6) наблюдается образование коррозийного слоя эрозии (ржавчины $F_2O_3 \times H_2O$). Такое изменение происходит из-за способности циолита КСМ интенсивно адсорбировать не только газы, но и пары воды, находящиеся в вакуумной камере, что приводит к коррозии поверхностного слоя стального валика.

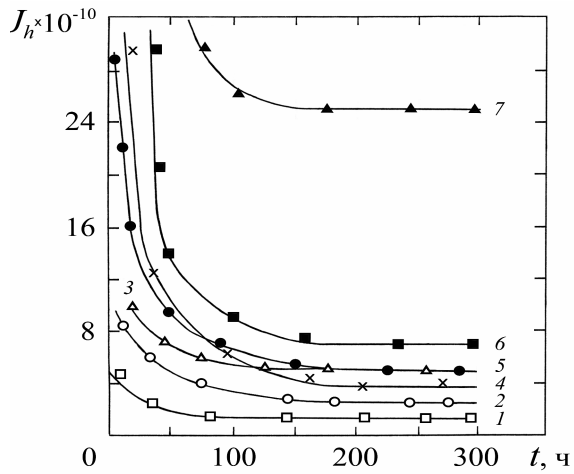


Рис. 5. Интенсивность изнашивания композиционных твердых смазочных покрытий на основе эпоксидной смолы с газопоглотителями СаА, КСМ и твердыми смазками MoS_2, С в паре трения с сталью 45 вм процессе работы (обозначение кривых 1-7 соответствуют номерам образцов в Табл. 1)

На Рис. 5 представлены графики зависимости интенсивности изнашивания J_h различных твердых смазочных покрытий с валиком из стали 45 (а также из стали 12Х18Н10Т) в функции времени. При этом валик также подвергается износу и интенсивность его износа зависит от состава образца композиции твердой смазки. Согласно Рис. 5 интенсивность износа J_h композиционных твердых смазочных покрытий на основе эпоксидной смолы с газопоглотителями типа СаА, селикогелем типа КСМ-6 и твердыми смазками MoS_2 в паре со сталью 45 имеет наименьшее значение. Установлено, что наименьший весовой износ имеют втулки с твердыми смазочными покрытиями состава ЭС + MoS_2 и ЭС + MoS_2 + СаА.

Наблюдаемое снижение взаимодействия поверхностей трения возникает за счет наличия буферного приповерхностного слоя молекул остаточных газов (давление в которых составляет более ~ 10^5 мм.рт.ст.) в виде «упругой воздушной подушки» связанной с заряженной поверхностью полимера композита.

Циалиты, находящиеся в составе композиционной твердой смазки и подвергающиеся также износу в зоне трения, выполняет роль регулятора в поставке и абсорбции молекул газов при создании молекулярного слоя газа «подушки» в зоне контакта поверхностей трения, что существенно снижает взаимодействие этих поверхностей к минимальному значению.

Оптимизация состава композита. Поскольку цеолиты в трибоконтакте как выделяют ранее поглощенные молекулы газов так и связывают их на поверхности в зоне контакта пары, то выполняют роль регулятора динамического постоянства активного слоя газовой воздушной подушки в зоне трения. В процессе износа твердого слоя композиционного материала возникают газовые продукты разложения молекулярных комплексов структуры полимерной матрицы, а также за счет механохимических реакций при взаимодействии в зоне трения, которые также участвуют в образовании упругого слоя буферного воздушного слоя - подушки. Охлаждение узла трения способствует проявлению эффекта квазижидкостного снижения взаимодействия трущихся поверхностей. Использование в качестве компонента наполнителя композиции твердосмазочных композитов цеолитоы также способствуют сохранению стабильного состояния металлической поверхности стали.

Включение в состав композиционного материала совместно с цеолитом СаА частиц полупроводящего порошка твердой смазки MoS_2 обеспечивает «оптимальные» обменные процессы зарядами в зоне трения (кривые 1 и 2, Рис. 4 и 5) и минимальные потери на преодоление латеральных сил при трении скольжения. Наряду с этим использование в качестве наполнителя фторопласта - 4 в виде порошка (кривая 4, Рис. 4 и 5) не улучшает триботехнические характеристики узла трения, поскольку нарушается динамическое равновесие быстро-протекающих динамических процессов обмена зарядами в при электризации в зоне трения из-за высоких значений величины и времени релаксации электретного состояния в диэлектрике фторпласта - 4.

При включении в состав композиционного диэлектрика порошка графита (как электропроводящего и хорошего антифрикционного материала) наблюдается подавление явления «квазижидкостного» трения (образец 8, Табл. 1; кривые 5 и 7 на Рис. 4, Рис. 5 и кривые 1,2 и 8 на Рис. 6). Поскольку углеродные частицы являются хорошим проводником электричества, то попадая в зону трения ускоряют процессы компенсации (рекомбинации активного состояния газовых частиц) зарядов в процессах электризации в зоне трения и, тем самым, подавляют условия образования буферной «молекулярной воздушной подушки». Это подтверждает выдвигаемое положение об доминирующем условии присутствия локальных электрических процессов в поле зарядов для образования «молекулярной воздушой подушки» *в зоне* трения (кривая 8 на Рис. 6).

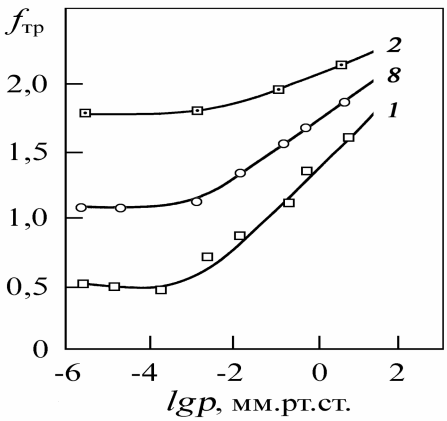


Рис. 6. Коэффициент трения $f_{тр}$ втулки с твердым смазочным покрытием в паре с валиком из стали 45 от значения величины давления p в вакуумной камере. Обозначение кривых 1, 2 и 8 соответствуют номерам образцов в Табл. 1

Таким образом, вал внутри втулки узла трения находится в центрированном состоянии или как бы в «подвешенном состоянии» на «молекулярной воздушной подушке». При повышении скорости скольжения (вращения вала) трущихся поверхностей также проявляется квазигидродинамический эффект, в результате которого приповерхностный слой молекул остаточных газов сжимается в приповерхностном буферном слое трибоконтакта втулка - контртело за счет повышенного давления в слое приповерхностного газа составляющего более 10^5 мм.рт.ст. (1 атм) относительно вакуума. Последнее усиливает эффект «подъема»

или центрирования вала вращения относительно втулки в результате появления квазигидродинамического эффекта.

На основании проведенных исследований трибологических характеристик пар трения исполнительных устройств показано, что для снижения коэффициента трения и износа в условиях вакуума целесообразно использовать твердые смазочные покрытия, в которых связующим является эпоксидная смола в сочетании с твердой смазкой и газопоглотителем. Такая смазка на основе дисульфида молибдена с цеолитом СаА имеет работоспособность до температур ~ 422 К при наименьших коэффициенте трения и износе.

Заключение

Установлено неизвестное ранее явление квазижидкостного трения в вакууме, заключающееся в том, что при трении двух поверхностей, на одну из которых нанесен слой композиционного материала, состоящего из газопоглотителя, сухой смазки и связующего, происходит резкое уменьшение коэффициента трения, которое достигается формированием полислоя молекул остаточных газов, давление которых превышает атмосферное, индуцированием положительного заряда на поверхности композиционного материала, упорядоченностью структуры композиционного материала и полислоя молекул адсорбированных газов. Это в целом уменьшает величину поверхностной энергии и адгезионные свойства взаимодействующих поверхностей, обеспечивает образование постоянного воздушного зазора между поверхностями трения, что позволяет рассматривать сухое трение в вакууме как квазижидкостное.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. № 1331045 СССР, С10М 125/26. Твердое смазочное покрытие/ *И.Ю. Григорьев, Е.Н. Ивашов, А.С. Кондратюк, Т.И. Кузнецова, М.И. Некрасов, С.В. Степанчиков.* – Приоритет от 06.09.85.
2. *Ивашов Е.Н., Некрасов М.И., Степанчиков С.В.* Исследование фрикционных характеристик твердосмазочных покрытий в вакууме. – В кн. Органические и полупроводниковые материалы. – Пермь: ПГУ, 1989, с. 175 – 181.
3. Патент РФ № 2014551, 5F16N 17/06. Способ уменьшения трения в вакууме. / *Ивашов Е.Н., Степанчиков С.В.* – Опубл. 15.06.94 // Б.И. № 18.
4. *Ивашов Е.Н.* Модели трения, изнашивания и газовыделения для вакуумного машиностроения. // Вестник машиностроения, № 12. – 1990, с. 17 – 20.
5. *Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П.* Адгезия твердых тел.- М.: Наука, 1977. - 280 с.
6. *Лучников А.П., Миронов В.С.* Закономерности формирования трибоэлектретного состояния в полимерных материалах. // Электрические поля и электретные свойства диэлектриков. - М.: МИЭМ, 1989, с. 81-90.
7. *Владыкина Т.Н., Топоров Ю.П., Лучников А.П.* Взаимосвязь процессов электризации и переноса материала при трении диэлектриков. // Трение и износ. - 1988, т. 9, № 3, с. 534-538.
8. *Зубов П.И., Петрова Т.С., Воронков В.А., Грозинская З.И.* // Механика полимеров. - 1969, № 3, с. 572-578.