

УДК 531.44(045)

О.І. Богданович, канд. техн. наук
С.О. Пузік, канд. техн. наук

ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ МЕХАНОХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ СТАЛІ ШХ15 У СЕРЕДОВИЩІ АВІАЦІЙНОГО ПАЛИВА РТ ТА АВІАЦІЙНОГО МАСТИЛА АМГ-10

¹НАУ, Центр сертифікації підприємств і служб із забезпечення авіаційними паливно-мастильними матеріалами, e-mail: fapmobil@nau.edu.ua

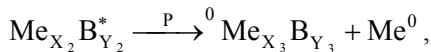
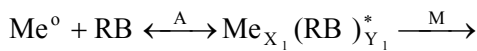
²НАУ, Навчально-науковий центр «Державний музей авіації»

Наведено методику оцінки енергії активації другої стадії трибологічної реакції – механохімічного модифікування E^m – та результати застосування цієї методики на прикладі проведених трибокінетичних випробувань сталі ШХ15 у вуглеводневих середовищах – авіаційному паливі РТ та авіаційному мастилі АМГ-10.

Вступ

Енергія активації – це кількість енергії, необхідна для ініціювання процесу, тобто це енергетичний бар'єр, після подолання якого починається і відбувається процес (реакція).

Кінетична (фізико-хімічна) модель нормального механохімічного зносу розглядає тертя як узагальнену трибологічну реакцію (ТР), що найбільш повно описує така схема реакції:



де Me° – ювенільна поверхня металу; RB – мастильний матеріал, що бере участь у ТР; R – вуглеводневий радикал присадки; B – активний компонент присадки; $\text{Me}_{X_1}(\text{RB})_{Y_1}^*$ – трибоадсорбційний комплекс, що утвориться в результаті трибоадсорбції мастильного матеріалу (RB) на ювенільну поверхню металу (Me°); $\text{Me}_{X_2}\text{B}_{Y_2}^*$ – модифіковані (вторинні) структури, активні стосовно стадії поверхневого руйнування (P); $\text{Me}_{X_3}\text{B}_{Y_3}$ – комплекс руйнування (продукт зносу) і по суті продукт ТР.

У найпростішому випадку можна розглядати тільки вплив активного компонента мастильного матеріалу – присадки.

Трибоадсорбційний комплекс є активним стосовно наступної стадії механохімічного модифікування. Парціальні коефіцієнти компонентів X_i , Y_i є аналогами стехіометричних коефіцієнтів в істинно хімічній реакції.

Мета роботи – визначити енергію активації другої стадії ТР – механохімічного модифікування на підставі раніше проведених трибокінетичних зносних випробувань сталі ШХ15 у середовищі авіаційного палива РТ та авіаційного мастила АМГ-10.

Постановка задачі

Кінетична модель дозволила розробити розрахунково-експериментальну методику оцінки кінетичних і енергетико-активаційних характеристик зносостійкості і сумісності матеріалів трибоспряжень [1], відмінною рисою якої є проведення звичайних зносних (трибологічних) моделюючих випробувань при двох чи більше термостатованих режимах, побудові графіків залежності логарифма кількісного критерію оцінки зносу (перший порядок) чи зворотної залежності (другий порядок) від тривалості випробувань. Лінійні залежності підтверджують передбачуваний порядок N досліджуваної стадії, графічно встановлюють константи швидкостей K цих стадій, що дорівнюють тангенсам кутів нахилу прямих до осі абсцис, а також дозволяють розрахувати зазначені кінетичні характеристики аналітично, тобто за формулами.

Експериментальна частина

Випробування для оцінювання зазначених кінетичних і енергетико-активаційних характеристик проводили на машині тертя УПС-01, що є подальшою модифікацією машини тертя «КІИГА-2», схема контакту якої три кулі-площина. Обидва твердофазні елементи трибоспряження були виготовлені зі сталі ШХ15 (ГОСТ 801-78). Як рідку фазу використовували вуглеводневі рідини: авіаційне паливо РТ (ГОСТ 16564-71) та авіаційне гідравлічне мастило АМГ-10 (ГОСТ 6794-75).

Випробування проводили при швидкості ковзання $V_k=1,22$ м/с і надлишковому тиску $p_n=78,48$ кПа, при стаціонарному та нестаціонарному станах системи тертя, що створювали зміною осьового навантаження P .

Значення P , що відповідають кожному стану, встановили експериментально, за трьома параметрами:

– зовнішнім виглядом твердофазних елементів трибоспряження, включаючи спостереження за допомогою інструментального мікроскопа МІМ-7 і скануючого електронного мікроаналізатора Camscan 4DV (сліди пошкодженості);
 – геометричною формою плям зносу (коло або еліпс);

– значення величин зносу.

При цьому діапазон нормального механохімічного зносу відповідає діапазону стаціонарного стану системи тертя або діапазону структурної пристосованості матеріалів під час тертя.

Кінетичні характеристики другої стадії ТР механохімічного модифікування оцінювали за відносною площею вторинних структур (ВС):

$$\delta = S_{bc} / S_k \cdot 100\%, \quad (1)$$

де S_{bc} – частина площі контакту, зайнята ВС:

$$S_{bc} = S_k - \frac{\Delta V_{cp}}{\Delta t K^p h_{bc}};$$

S_k – повна площа контакту, яка дорівнює сумі площ плям зносу трьох куль:

$$S_k = S_1 + S_2 + S_3;$$

ΔV_{cp} – інтервал середніх значень сумарних об'ємів зносу трьох куль відповідних двом значенням інтервалу Δt : V_{cpi-t_i} і $V_{cpi-1-t_i}$:

$$\Delta V_{cp} = V_{cpi-t} - V_{cpi-1-t};$$

K^p – константа швидкості зносу (поверхневого руйнування) III стадії ТР; h_{bc} – товщина ВС чи товщина механохімічного модифікування, величина змінна.

Зі збільшенням тривалості випробувань t товщина h_{bc} зменшується.

У теперішній час оцінити h_{bc} якимось способом з досить задовільною для розрахунку кінетичних і енергетико-активаційних характеристик точністю не є можливим.

Тому h_{bc} необхідні для розрахунку S_{bc} , а потім і відносної площі ВС.

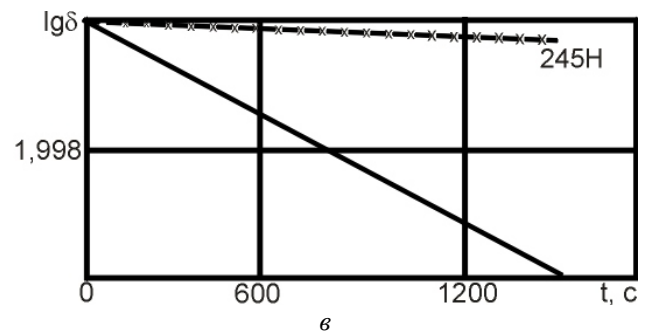
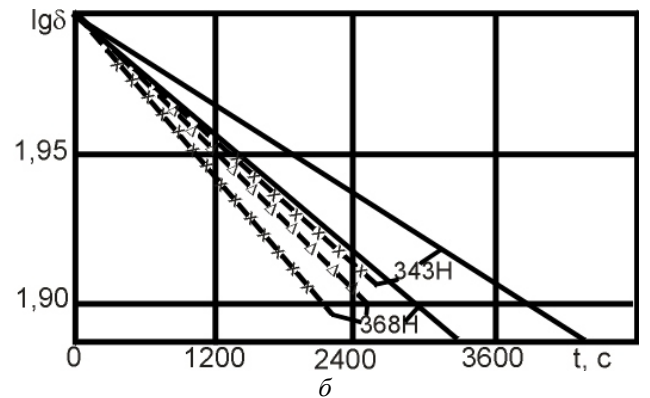
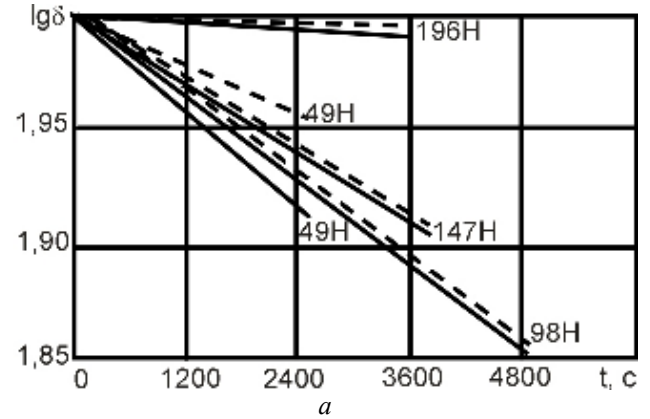
Відносну площу δ вибирали таким чином, щоб дотримувалася вказана умова: зменшення h_{bc} зі збільшенням t – перший порядок другої стадії ТР-механохімічного модифікування, оскільки трибохімічні (трибокінетичні) реакції мінеральних та жирних мастил, як правило, мають перший порядок [1; 2].

При цьому до початку тертя твердофазні елементи трибоспряжень покриті окисними плівками, що з відомим ступенем умовності можна вважати окисні плівки в початковий момент часу $t=0$ ВС.

Звідси випливає рівність $S_{bc}=S_k$, оскільки в початковий момент часу окисними плівками покрита вся площа твердофазних елементів, а з рівняння (1) випливає $\delta = 100\%$, тобто початкова точка кінетичних графіків при $t = 0$ завжди відома.

Результати розрахунку

За результатами трибокінетичних випробувань розраховували S_{bc} і δ (табл. 1, 2), а потім будували графік залежності $\lg \delta = f(t)$ (див. рисунок), розрахувавши порядок другої стадії ТР – механохімічного модифікування.



Залежність логарифма відносної площі δ ВС від тривалості випробувань t в авіаційному паливі РТ (а) і авіаційному мастилі АМГ-10 (б, в) при $P=245$ Н:
 --- $T_1=313^0\text{K}$; — $T_2=333^0\text{K}$; -x-x-x- $T_4=363^0\text{K}$;
 -Δ-Δ-Δ- $T_3=348^0\text{K}$

Лінійні залежності $\lg \delta$ від t підтвердили перший порядок модифікування, графічно встановили константи швидкості цієї стадії K^M , а також дозволили розрахувати зазначені кінетичні характеристики N^M , K^M і енергію активації механохімічного модифікування E^M аналітично (табл. 1, 2).

**Кінетичні й енергетико-активаційні характеристики
механохімічного модифікування сталі ШХ15
в авіаційному паливі РТ**

Осьове навантаження $P, Н$	Температура, $T, К$	Час випробувань, $t \cdot 10^3$	Площа ВС $S_{вс}, мм^2$	Відносна площа ВС $\delta, \%$	Порядок модифікування N^M	Константа швидкості модифікування $K^M \cdot 10^4, c^{-1}$	Середнє значення $K^M \cdot 10^4 c^{-1}$	Значення K^M , які встановлені графічно	Коефіцієнти варіації оцінки $K^M, W \%$	Енергія активації модифікування $E^M, кДж/моль$
196	313	0,9	1,701	99,267	0,63	0,0818	0,0809	$tg 175,5^\circ = -0,0787$	5,0	19,53
		1,2	1,902	99,036		0,0777				
		1,5	2,179	98,780		0,0863				
		1,8	2,434	98,549		0,0779				
	333	0,9	1,894	98,92	1,08	0,1207	0,127	$tg 183^\circ = -0,1228$	9,1	
		1,5	2,519	98,091		0,1403				
		1,8	2,962	97,732		0,120				
147	313	2,4	1,844	88,277	0,82	0,5073	0,5451	$tg 151,5^\circ = -0,5430$	10,2	1,354
		3,0	1,902	85,630		0,6092				
		3,6	1,949	82,557		0,5189				
	333	1,8	2,104	90,688	0,79	0,5426	0,5624	$tg 150,5^\circ = -0,5658$	7,0	
		2,1	2,130	89,239		0,5367				
		2,4	2,269	87,627		0,6079				
98	313	2,4	1,542	84,910	0,95	0,6801	0,6435	$tg 147^\circ = -0,6494$	4,5	0,921
		3,0	1,584	81,740		0,634				
		3,6	1,607	78,795		0,611				
		4,2	1,711	75,789		0,6115				
	333	2,4	1,675	84,551	0,84	0,6976	0,6572	$tg 146,5^\circ = -0,6619$	6,6	
		3,0	1,815	80,776		0,6436				
		3,6	1,965	77,967		0,5898				
		4,2	2,133	74,909		0,6668				
49	313	1,2	0,989	94,988	1,08	0,4284	0,4304	$tg 156,5^\circ = -0,4348$	2,6	25,71
		1,8	1,193	92,50		0,4423				
		2,4	1,441	90,195		0,4204				
	333	0,9	1,039	93,141	1,20	0,7892	0,7791	$tg 141^\circ = -0,7813$	3,4	
		1,2	1,150	90,90		0,811				
		1,5	1,365	88,845		0,7628				
		1,8	1,570	86,860		0,7623				
						0,7529				

Таблиця 2

**Кінетичні й енергетико-активаційні характеристики
механохімічного модифікування сталі ШХ15
в авіаційному мастилі АМГ-10**

Осьове навантаження P , Н	Температура, T , К	Час випробувань, $t \cdot 10^3$	Площа ВС $S_{BC}, \text{мм}^2$	Відносна площа ВС δ , %	Порядок модифікування N^M	Константа швидкості модифікування $K \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	Середнє значення $K \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	Значення K^M , які встановлені графічно	Коефіцієнти варіації оцінки $K^M, W\%$	Енергія активації модифікування E^M , кДж/моль							
245	333	0,6	1,112	99,996	-	0,0067	0,0070	$\text{tg } 179,5^\circ = 0,0087$	6,4	141,0							
		0,9	1,294	99,994		0,0067											
		1,2	1,474	99,992		0,0068											
		1,5	1,658	99,990		0,0068											
		1,8	1,847	99,988		0,0069											
	363	0,6	0,946	99,734	0,81	0,4440	0,4969	$\text{tg } 155^\circ = -0,4663$	7,3								
		0,9	1,126	99,579		0,5182											
		1,2	1,320	99,445		0,4478											
		1,5	1,561	99,313		0,4441											
		1,8	1,809	99,166		0,4938											
343	333	2,4	2,562	98,60	1,20	0,5876	0,5918	$\text{tg } 149,5^\circ = -0,5890$	1,6	7,986							
		3,0	2,703	98,250		0,5928											
		3,6	2,819	97,894		0,6045											
		4,2	2,947	97,553		0,5821											
	363	0,9	1,695	99,284	0,83	0,7980	0,7511	$\text{tg } 142,5^\circ = -0,7673$	7,2								
		1,2	1,879	99,075		0,7042											
		1,5	2,070	98,866		0,7044											
		1,8	2,332	98,629		0,7976											
		368	333	0,6		1,458					99,568	1,31	0,7219	0,7491	$\text{tg } 143^\circ = -0,7536$	6,2	8,759
				1,2		1,720					99,089		0,8039				
1,8	2,049			98,662	0,7198												
2,4	2,468			98,245	0,7051												
3,0	2,966			97,778	0,7950												
348	0,6		1,263	99,491	0,66	0,8508	0,8586	$\text{tg } 139,5^\circ = -0,8541$	6,3	10,99							
	0,9	1,574	99,234	0,8609													
	1,2	1,813	98,976	0,8701													
	1,5	2,338	98,723	0,8527													
363	363	0,3	1,257	99,605	1,11	0,9832	1,0045	$\text{tg } 135^\circ = -1,0$	8,0	9,826							
		0,45	1,583	99,559		0,9813											
		0,6	1,977	99,416		0,9579											
		0,75	2,478	99,249		1,1185											
		0,9	3,043	99,103		0,9817											

Виняток становили значення N^M при осьовому навантаженні $P=245$ Н і температурі $T_2=333$ °К, що не вдалося розрахувати через порівняно високі значення δ , які мало змінюються зі збільшенням тривалості випробувань (значення δ після максимальної тривалості $t=1800$ с дорівнює 99,988%, що становить зміну $\Delta\delta=0,012\%$ порівняно з початковим значенням $\delta=100\%$). У цьому випадку порядок модифікування не має фізичного змісту:
 $N^M=127$.

Висновки

1. Розраховані значення кінетичних характеристик і енергії активації другої стадії ТР-механохімічного модифікування (N^M , K^M , E^M) підтвердили конструктивність і адекватність розробленої раніше кінетичної моделі нормального механохімічного зношування [1]. Ці самі значення (N^M , K^M , E^M) підтвердили адекватність запропонованої в цій роботі формули розрахунку площі вторинних структур S_{bc} і розрахунково-експериментальної методики оцінки кінетичних характеристик другої стадії ТР.
2. Установлена мінімальність значень енергії активації механохімічного модифікування E^M у діапазоні нормального механохімічного зношування, що відповідає діапазону СП матеріалів трибоспряжень, характеризує енергетико-активаційну природу СП.
3. Розраховані значення E^M показали, що одержання більш зносостійких ВС потребує

більших енергетичних затрат, тобто більшої енергії активації механохімічного модифікування E^M , а утворення ВС в умовах пошкоджуваності потребує набагато більшої E^M , ніж в діапазоні СП, тобто енергетично пояснює причину виникнення пошкоджуваності.

4. Відношення енергії активації зносу E^P встановлених в діапазоні СП до енергії активації механохімічного модифікування E^M , встановлених в цьому самому діапазоні, характеризує енергетичну ефективність матеріалів трибоспряження, тобто це співвідношення енергетичних затрат на знос (поверхневе руйнування) та утворення ВС.

5. Розраховані значення E^M двох вуглеводневих рідин (РТ та АМГ-10) доповнили енергетико-активаційний матричний критерій оцінки сумісництва матеріалів трибоспряжень [1; 3].

Література

1. Богданович А.И. Кинетические и энергетико-активационные характеристики износостойкости и совместимости материалов трибоспряжений: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – К., 1987. – 20 с.
2. Летин А.С. Ресурс жидких смазочных материалов// Триботехника – машиностроению: Тез. докл. II Всесоюз. науч.- техн. конф., Пушино-на-Оке, нояб. 1983 г. – М., 1983. – 33 с.
3. Бершадский Л.И., Богданович А.И., Назаренко П.В. Энергетико-активационный матричный критерий совместимости// Триботехника – машиностроению: Тез. докл. III моск. науч.- техн. конф., 2–4 сент. 1987 г. – М., 1987. – С. 67–68.

Стаття надійшла до редакції 20.09.05.

А.И. Богданович, С.А. Пузик

Определение энергии активации механохимического модифицирования стали ШХ15 в среде авиационного топлива РТ и авиационного масла АМГ-10

Приведены методика оценки энергии активации второй стадии трибологической реакции – механохимического модифицирования E^M – и результаты применения этой методики на примере проведенных трибокинетических испытаний стали ШХ15 в углеводородных средах – авиационном топливе РТ и авиационном масле АМГ-10.

A. I. Bogdanovych, S.A. Puzik

Estimation of activation energy of mechanical modification of steel ШХ15 in fuel РТ and aviation oil АМГ-10

Estimation method of activation energy of the second stage of triboreaction of mechanical-chemical modification E^m has been presented. Results of method application illustrate on preliminary conducted tribo-kinetic tested of steel ШХ15 in aviation fuel РТ and aviation oil АМГ-10.