

УДК 67.02

В.А. Лебедев, канд. техн. наук, проф., **В.В. Иванов**, канд. техн. наук, доц.
Донской государственной технической университет, Россия
Тел.: (863)-2-738-360; E-mail. va.lebidev@yandex.ru

КЛАССИФИКАЦИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ ВИБРАЦИОННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В статье представлена классификация вибрационных механохимических покрытий; с позиций энергетического подхода раскрыта физико-химическая сущность их формирования в условиях вибрационной обработки свободными частицами рабочей среды; предложено энергетическое условие, позволяющее решать ряд оптимизационных технологических задач по обеспечению качества и эксплуатационных свойств поверхностных слоёв деталей в процессе вибрационной механохимической обработки.

Ключевые слова: *виброобработка, механохимия, термодинамическая система, зародыш, энергия, покрытие*

Введение

Развитие современной техники, создание машин и агрегатов требует разработки новых более эффективных технологических процессов, обеспечивающих качество, высокие эксплуатационные свойства и товарный вид выпускаемой продукции, способной конкурировать в условиях рыночной экономики. Одним из основных направлений решения этих задач является совершенствование способов отделки поверхности и нанесения покрытий. В числе наиболее эффективных и универсальных методов отделочной обработки, поверхностей деталей выделяется вибрационная обработка деталей реализуемая с использованием различных технологических сред при колебаниях различного спектра, и позволяющая осуществлять совместное воздействие на поверхностный слой детали механической энергии и химических процессов в различном их сочетании [1]. Вибрационная обработка обеспечивает изменение характеристик качества поверхностных слоёв обрабатываемых деталей с высокой производительностью при значительной экономии материальных, трудовых и энергетических ресурсов.

Анализ отечественной и зарубежной практики в области нанесения покрытий показал, что большинство разработок посвящено осаждению металлических покрытий или на изделие гальваническим методом. В последнее время химические процессы активируемые механическим воздействием стали предметом интенсивных исследований по причине перспективности применения их в различных отраслях машиностроения, поскольку обеспечивает создания новых нетрадиционных экологически чистых и менее затратных технологий по сравнению с существующими. Все эти работы являются исходной предпосылкой для обоснования механохимических процессов, протекающих при формировании вибрационных механохимических покрытий (ВиМХП), и выработки качественных, и количественных показателей оценки преимуществ предлагаемого метода нанесения покрытий, таких как производительность, внешний вид покрытия, коррозионная стойкость, антифрикционные свойства и др. Решение этих вопросов является актуальной задачей направленной на выбор оптимальной технологии нанесения покрытий, обеспечивающей требуемые параметры качества и эксплуатационных свойства поверхностного слоя при эффективных технико-экономических показателях процесса.

Основное содержание и результаты работы

Статья посвящена рассмотрению механохимической сущности и обоснованию основных закономерностей формирования ВиМХП с позиций энергетического подхода.

По способу образования, в основе которого лежит механизм формирования покрытия на поверхности металла, согласно[2] ВиМХП подразделяются на три основные группы:

Первая группа объединяет виды ВиМХП сформированные непосредственно на поверхности металла без взаимного проникновения материала покрытия в основной металл; связь покрытия с металлом происходит на основе механического сцепления.

Вторую группу представляют ВиМХП сформированные в результате взаимного структурного взаимодействия материала покрытия и металла детали, обеспечивая механохимическую связь между ними.

Третью группу составляют ВиМХП для которых сам металл является исходным материалом для покрытия в результате химического взаимодействия металла с химическими растворами на поверхности формируется соответствующее покрытие.

Отличительной особенностью ВиМХП от других способов нанесения покрытий как показано на Рис.1, является то, что их формирование происходит в условиях вибрационного, механического воздействия свободно движущихся частиц рабочей среды (металлических, фарфоровых, стеклянных сферических инденторов) на обрабатываемую поверхность. В результате динамического контакта частиц рабочей среды с поверхностью детали обеспечивается активация химических процессов протекающих в поверхностном слое при формировании покрытий, а также происходит изменение геометрических и физико-механических характеристик поверхностного слоя.

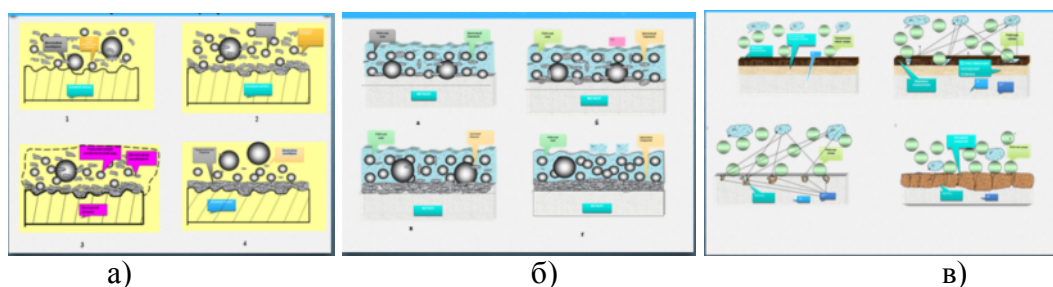


Рис. 1. Модели формирования основных видов вибрационных механохимических покрытий: первая группа (а), вторая группа (б), третья группа (в).

Из вышеприведённой классификации следует, что одни покрытия формируются путем механического сближения поверхности металла с покрываемым материалом, другие формируются в условиях химической реакции, а при наличии в граничном слое электростатических сил, процесс усложняется с образованием двойного электрического слоя, гидратацией, диффузией. Однако для всех ВиМХП, не зависимо от сложности химических процессов, механическая энергия неизменно остается главной активирующей силой. В результате вибрационного механического воздействия внешних сил происходит увеличение внутренней энергии системы, увеличивается энергия поступательного движения молекул, энергия внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп входящих в состав молекулы, энергия вращения электронов в атомах, энергия ядра атомов и другие виды энергии.

Первоисточником создания и роста покрытия являются зародыши, образуемые на базе локальных микрообъемов поверхностного слоя под воздействием химических реакций и механических внешних сил. В работе [3] показано, что с термодинамической точки зрения все элементарные акты механохимического процесса, протекающие в локальных микрообъемах поверхностного слоя, делятся на две характерные группы, отличающиеся кинетическими закономерностями. Первая группа элементарных актов атомно-молекулярных перегруппировок связаны с установлением связей и образованием зародышей и тем самым обуславливают накопления в локальном объеме поверхности скрытой энергии. Элементарные акты второй группы связаны с установлением и уничтожением связей, в результате чего происходит трансформация (превращение) необратимой механохимической энергии в тепловую, что проявляется в виде теплового эффекта. Таким образом, в соответствии с основным законом термодинамики – законом сохранения энергии при ее превращениях уравнение энергетического баланса вибрационного механохимического процесса образования зародыша на уровне локального микрообъема поверхностного слоя можно записать

$$A = \Delta U + q; \quad (1)$$

$$\Delta U = \Delta U_{мех} + \Delta U_{хим} + \Delta U_{хим} + \Delta U_{мех};$$

где $\Delta U_{мех}, \Delta U_{хим}$ - изменение механической и химической потенциальной составляющей внутренней энергии локального объема; $\Delta U_{мех}, \Delta U_{хим}$ - часть тепловой механической и химической энергии затрачиваемой на образование зародыша и повышающее его энергетическое состояние; q - часть тепловой энергии рассеиваемой в тело детали и окружающую среду.

Схема энергетического баланса вибрационного механохимического процесса представлена на рисунке 2.

Соотношение между составляющими энергетического баланса механохимического процесса при формировании ВиМХП могут быть самыми разнообразными и зависят от природы и структуры материала, а также условий, в которых протекает процесс нанесения покрытий. По величине этих соотношений можно судить о виде покрытия.

Рассматривая, сформировавшийся в процессе ВиМХО, зародыш как открытую термодинамическую систему, находящуюся, при установившихся механохимических условиях в соотношении локального равновесия, условие его образования можно представить в виде $\Delta U = U_s$, где $\Delta U, U_s$ - соответственно изменение мольной внутренней энергии системы и ее мольная энергия определяющая образование зародыша. Физический смысл этого условия заключается в том, что когда левая часть, соответствующая повышению внутренней энергии системы ΔU , достигнет правой U_s , оцениваемой фундаментальной энергетической характеристикой, процесс образования зародыша достигнет своего завершения (равновесия). Для оценки изменения внутренней энергии системы, определяющей образование локального зародыша в процессе ВиМХО, использовано фундаментальное уравнение Гиббса, записанное в локальной форме

$$\Delta U = T\Delta S + p\Delta V + \sum \mu_i \Delta w_i, \quad (2)$$

где T - абсолютная температура; p - давление; S, V, μ_i - мольные значения энтропии, объема и химического потенциала; w_i - мольная доля i -того компонента системы.

Рассмотрение каждого компонента в условиях ВиМХО, проведенное на основе методологического подхода, предложенного в работе [4] показало, что первое

слагаемое является мольным приращением связанной энергии ΔS , необратимый рост которой при любых неравновесных процессах постулируется вторым законом термодинамики. Согласно Больцмановской интерпретации изменение мольной энтропии описывается в виде $\Delta S = R \ln(W_2/W_1)$, где W_1, W_2 - термодинамические вероятности начального и конечного состояния системы. Если предположить, что производство энтропии в системе при ВиМХО оценивается продолжительностью механохимического процесса образования зародыша, то термодинамический вес системы можно оценить из соотношения

$$W_2/W_1 = t/t_0, \quad (3)$$

где t - время пребывания системы в состоянии механохимического воздействия; t_0 - период тепловых колебаний атомов.

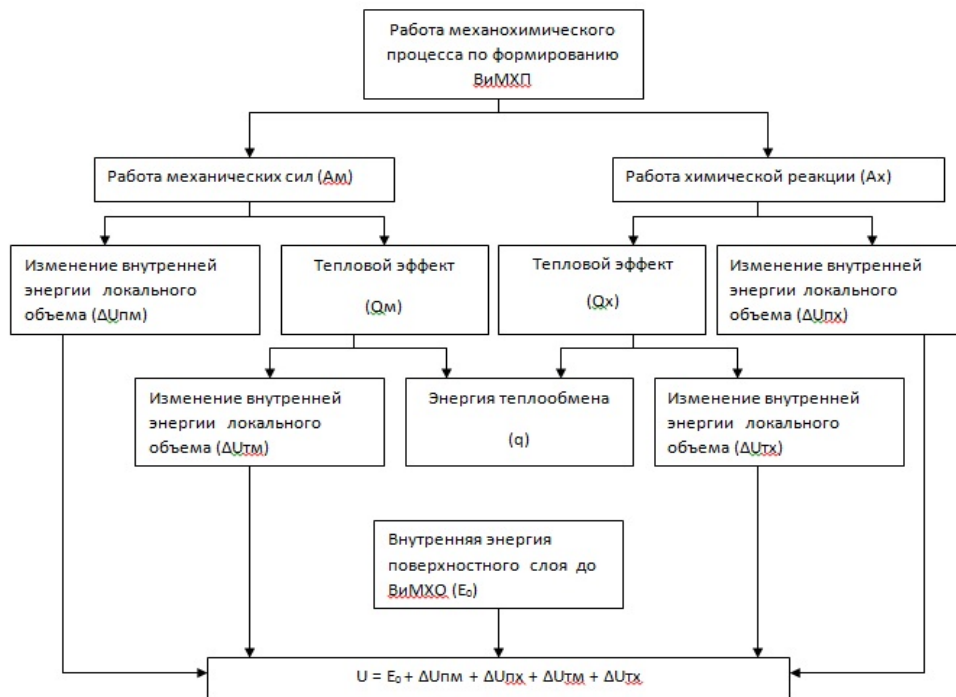


Рис. 2. Схема энергетического баланса ВиМХО

В уравнении (2) подразумевается, что система совершает работу против сил внешнего давления, поэтому элементарная работа pdv здесь является положительной. Из представленных на Рис1. моделей, а также энергетического баланса ВиМХО следует, что эффективность формирования покрытий этим способом обеспечивается за счёт вибрационного, механического воздействия свободно движущихся частиц рабочей среды на обрабатываемую поверхность. Силовое воздействие частиц приводит к повреждаемости кристаллических решёток окисных плёнок и тем самым способствует активации протекания химических процессов, а также к уплотнению покрытий, повышая их стойкость в условиях эксплуатации. Вклад механических сил в приращение внутренней энергии системы складывается из потенциальной энергии $E_{упр}$, обусловленной внешними и внутренними (остаточными) упругими напряжениями, и энергии $E_{пл}$, накопленной при пластической деформации, т. е. $pdV = \Delta E_{упр} + \Delta E_{пл}$. Изменение мольной потенциальной энергии, обусловленной упругими деформациями составляет

$$\Delta E_{упр} = V_m 10^{-6} \frac{\sigma^2}{2E}, \quad (4)$$

где V_m – молярный объем, мм³/моль; σ – эффективное напряжение, МПа; E – модуль упругости, МПа.

Упругая энергия не накапливается в материале с течением времени, поэтому текущее значение $E_{упр}$ является функцией мгновенного значения напряжений. Поскольку при ВиМХО воздействие частиц рабочей среды на поверхность с концентраторами напряжений в виде шероховатости носит динамический характер, то при обосновании эффективного напряжения в зоне локального контакта необходимо учитывать коэффициент динамичности n_d и коэффициент перегрузки k_n , т.е. $\sigma = \sigma_{ст} n_d k_n$, где $\sigma_{ст}$ – статическое напряжение. Кроме того, следует отметить экспериментально установленный факт, обосновывающий эффективность ВиМХО. Несмотря на то, что при упругих деформациях упругая энергия не накапливается в материале с течением времени, $E_{упр}$ не равна нулю, так как в этом случае имеют место микропластические деформации.

В отличие от $E_{упр}$ работа, затраченная на пластическую деформацию материала $E_{пл}$, с течением времени накапливается в материале, а переданная при этом системе механическая энергия равна мольной работе неупругих сил, которая эквивалентна площади под истинной кривой «напряжение – деформация»

$$\Delta E_{пл} = V_m 10^{-6} \sigma \Delta \varepsilon, \quad (5)$$

где Δ – относительное изменение пластической деформации системы за время пребывания системы в состоянии механохимического воздействия t .

Относительное изменение пластической деформации в процессе обработки динамическими методами поверхностного пластического деформирования свободными частицами (характеризующихся малой степенью деформации $\Delta \varepsilon \leq 0,3$), разновидностью которых является виброударная обработка, может быть оценено из соотношения $\Delta \varepsilon = d/D$, где d – диаметр пластического отпечатка, формируемый на поверхности при соударении частицы рабочей среды диаметром D .

Частичный переход энергии деформирования в тепло можно учесть при помощи коэффициента аккумуляции механической энергии $k_{ам}$, который показывает долю запасаемой энергии относительно всей затраченной работы ($k_{ам} = 0,2 : 0,3$). В этом случае

$$\Delta E_{пл} = k_{ам} V_m 10^{-6} \sigma d/D. \quad (6)$$

С учётом (4-6) получим

$$pdV = \Delta E_{упр} + \Delta E_{пл} = V_m 10^{-6} \frac{\sigma^2}{2E} + k_{ам} V_m 10^{-6} \sigma d/D = V_m 10^{-6} \left(\frac{\sigma^2}{2E} + k_{ам} \sigma d/D \right). \quad (7)$$

Анализ величины энергий, вносимых упругими силами и накопленными в результате пластической деформации, показывает, что первое слагаемое в (7) значительно меньше второго. Однако из этого не следует, что энергией упругих напряжений можно пренебречь. Предварительные экспериментальные исследования, положенные в основу моделирования процессов формирования основных групп вибрационных механохимических покрытий (Рис.1) показали, что для получения ВиМХП первой группы требуются значительные силовые воздействия частиц рабочей среды, обеспечивающие пластическую деформацию поверхностного слоя, в результате которой происходит внедрение микрочастиц материала покрытия в поверхность и как следствие образование покрытия. В этом случае энергией упругих напряжений можно

пренебречь и первое слагаемое в уравнении (7) не учитывать. При получении ВиМХП второй группы определяющая роль в их формировании должна принадлежать как упругим деформациям, так и пластическим. Первые активируют окисные плёнки, вторые уплотняют покрытие. Для формирования ВиМХП третьей группы механическую работу частиц рабочей среды вполне достаточно обеспечить на уровне упругих деформаций, так как образование покрытия осуществляется за счёт протекания химической реакции в поверхностном слое материала и задача механических сил активировать этот процесс. При проектировании технологии ВиМХО механическая составляющая процесса нанесения требуемого покрытия управляется выбором материала и размеров частиц рабочей среды.

Третье слагаемое в уравнении (2) имеющее размерность энергии характеризует вклад немеханических обратимых сил в накопление внутренней энергии системы, обусловленных в основном при ВиМХО протеканием в поверхностном слое материала химических и диффузионных процессов. Это слагаемое представлено в виде суммы членов, содержащих химические потенциалы компонентов, участвующих в формировании покрытия и описывающее в общем виде химическую работу, затрачиваемую на изменение состава системы :

$$A_{\text{хим}} = \sum \mu_i \Delta w_i \quad (8)$$

Если химическую работу рассматривать как работу собственно химической реакции, то в неравновесных химических реакциях - процессах, в которых одни химические формы вещества превращаются в другие, химические потенциалы определяют термодинамическое сродство – суммарную совокупность действующих химических сил, характеризующую стремление реакции к состоянию равновесия. В соответствии с методом Льюиса выражение, описывающее изменение химического потенциала имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (9)$$

где μ_i^0 - стандартный химический потенциал компонента системы; $\mu_i^0 = H/N_A$; H - энтальпия компонента ; N_A - число Авогадро; a_i - относительная активность компонента в системе; $a_i = \gamma_i c_i$; γ_i - коэффициент активности; c_i - концентрация компонента .

Из выражения (9) следует, что активность, также как и сам химический потенциал, является мерой тенденции компонента системы перейти в другую фазу. При этом химические потенциалы разделяются на две составляющие – постоянную (стандартную) (зависящую только от температуры) и переменную, так или иначе зависящую от концентрации вещества в системе. Вместе с тем в работе [4] показано, что как сами химические потенциалы так и стандартное сродство может быть представлено через стандартную энтальпию и стандартную энтропию реакции, т.е. через изменение энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 в химической реакции веществ, находящихся в стандартных состояниях. И то и другое изменения определяются, соответственно, парциальными (а для чистых веществ удельными) мольными энтальпиями и энтропиями участников реакции в стандартных состояниях. Это обстоятельство позволяет работу химической работы, протекающей в поверхностном слое при ВиМХО и затрачиваемой на повышение потенциальной внутренней энергии локального объёма, ответственного за образование зародыша ВиМХП выразить через изменение свободной энергии Гиббса ΔG^0 , кДж/моль

$$A_{\text{хим}} = -\Delta G^0 = -(\Delta H^0 - T\Delta S^0) \quad (10)$$

где $\Delta H^0 = \sum v_i H_i^0$; $\Delta S^0 = \sum v_i S_i^0$; v_i - стехиометрический коэффициент; H_i^0 -энтальпия моля компонента; S_i^0 -мольная энтропия компонента.

Соотношение энтальпийного и энтропийного членов в формуле (10) при разных температурах определяет влияние температуры на положение равновесия реакции. Очевидна противоположная направленность влияния энтальпийной и энтропийной составляющих на стандартное сродство, а, следовательно, и на направление химической реакции. С понижением температуры роль энтропийной составляющей существенно снижается.

С учетом уравнения Гиббса для оценки изменения внутренней энергии материала(2), Больцмановской интерпретации энтропии, известных из теории сопротивления материалов выражений для оценки энергий упругих и пластических деформаций, а также выражения (10), устанавливающего изменение свободной энергии в локальном микрообъеме в процессе химического взаимодействия компонентов покрытия, получена энергетическая модель образования зародышей при ВиМХО

$$T \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) + V_m 10^{-6} \left(\frac{\sigma^2}{2E} + k_d \sigma d / D \right) \Delta G^0 = W_0, \quad (11)$$

Энергетическая модель (11) учитывает вклад в процесс формирования ВиМХП поверхностного слоя повышения связанной энергии за счёт роста энтропии(первое слагаемое), увеличения энергии упруго-пластических искажений кристаллической решётки в результате механического воздействия частиц рабочей среды(второе слагаемое), изменения внутренней энергии покрытия и поверхностного слоя в результате химического взаимодействия материала поверхностного слоя с веществом применяемого для покрытия. Роль каждого из них в кинетике формирования вышеприведённых классификационных групп вибрационных механохимических покрытий различна. Основной вклад в процесс формирования ВиМХП первой группы вносит деформационное слагаемое, монотонно растущее со временем. Формирование ВиМХП второй группы – результат деформационного и химического слагаемых. При формировании ВиМХП третьей группы ведущая роль принадлежит химической составляющей модели.

С точки зрения классической теории термодинамики, работа, W которая необходима для перевода системы из метастабильного в стабильное состояние, в данном случае для образования зародыша, может быть определена из выражения

$$W_0 = W = \frac{1}{3} \pi d_0^3 \delta, \quad (12)$$

где d_0 - диаметр равновесного зародыша новой фазы; δ -поверхностное натяжение на границе фаз.

Совокупность зародышей, образованных на поверхности в процессе ВиМХО, формируют слой вибрационного механохимического покрытия толщиной $h = n d_0$. Для формирования многослойного покрытия кратного диаметру равновесного зародыша $n d_0 = n d_0$, где n - количество слоёв покрытия, величина затрачиваемой работы равна

$$W_0 = \frac{1}{3} \pi n^3 d_0^3 \delta. \quad (13)$$

На основе выражений (11), (13) технологическое условие, обеспечивающее получение покрытия в процессе ВиМХО на поверхности материала можно записать в виде

$$T \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) + V_m 10^{-6} \left(\frac{\sigma^2}{2E} + k_d \sigma d / D \right) \Delta G^0 = \frac{1}{3} \pi n^3 d_0^3 \delta. \quad (14)$$

Левая часть условия (14), представленная в виде функции времени, является кинетическим уравнением ВиМХО, которое при $t \ll t_n$, где t_n - продолжительность

обработки, описывает процесс роста внутренней энергии, формируемого покрытия. В момент времени $t = t_m$, когда пластическая деформация становится предельной для данного материала, т.е. $d = d_{\text{пр}}$, а активность компонентов системы достигает термодинамической константы равновесия K (согласно [5] $\prod_{i=1}^n (a_i)^{c_i} = K$), процесс образования вибрационного механохимического покрытия завершается. Выразив t_m получим обобщённую формулу для оценки продолжительности процесса ВиМХО, обеспечивающего нанесение ВиМХП на поверхностный слой материала

$$t_m = t_0 \exp \left[\frac{K_1 - K_m \exp \left(\frac{U^*}{RT} + \sigma_{\text{пр}} / \omega \right) + \Delta G^*}{K_1} \right], \text{ с.} \quad (15)$$

С учётом выше раскрытых особенностей ВиМХП, формула для оценки продолжительности процесса ВиМХО может быть уточнена.

Заключение

Полученная энергетическая модель (11) и технологическое условие (14) нанесения покрытий при вибрационной механохимической обработке позволяет на стадии технологической подготовки производства решить ряд оптимизационных технологических задач по обеспечению качества и эксплуатационных свойств поверхностных слоёв деталей.

Список литературы:

1. Бабичев А.П. Основы вибрационной технологии / А.П. Бабичев. - Ростов н/Д: ДГТУ, 2008. – 694 с. ISBN 978-5-7890-0472-2.
2. Иванов В.В. Вибрационные механохимические методы нанесения покрытий / В.В. Иванов. - Ростов н/Д: ДГТУ, 2007. – 162 с.
3. Лебедев В.А. Энергетические аспекты упрочнения деталей динамическими методами поверхностного пластического деформирования / В.А. Лебедев. – Ростов н/Д: ДГТУ, 2007. – 156 с. ISBN 978-7890-0429-6.
4. Ибатуллин И.Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоёв / И.Д. Ибатуллин. – Самара: СГТУ, 2008. – 387 с.
5. Кокотов Ю. А. Химический потенциал / Ю.А. Кокотов. - СПб.: Россельхозакадемия, 2010. – 412 с.

Надійшла до редакції 31.01.2013.

В.О. Лебедєв, В.В. Іванов

КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ЕНЕРГЕТИЧНА СУТНІСТЬ ФОРМУВАННЯ ВІБРАЦІЙНИХ МЕХАНОХІМІЧНИХ ПОКРИТТІВ

У статті представлена класифікація вібраційних механохімічних покриттів; з позицій енергетичного підходу розкрито фізико-хімічну сутність їх формування в умовах вібраційної обробки частками робочого середовища, які вільно рухаються; запропонована енергетична умова, що дозволяє вирішувати низку оптимізаційних технологічних завдань по забезпеченню якості та експлуатаційних властивостей поверхневих шарів деталей у процесі вібраційної механохімічної обробки.

Ключові слова: віброобробка, механохімія, термодинамічна система, зародок, енергія, покриття

V.A. Lebedev, V.V. Ivanov

CLASSIFICATION AND ESSENCE OF ENERGY OF FORMATION OF VIBRATION OF MECHANOCHEMICAL COATINGS

The article presents a classification of vibration mechanochemical coatings in terms of the energy approach the physico-chemical nature of their formation in the conditions of vibration treatment with moving particles of the working environment is considered. We proposed energy condition, allowing to solve a number of optimization technological problems to ensure the quality and maintenance of the properties of the surface layers of the parts in the process of vibration mechanical processing.

Key words: thermodynamic system, germ, energy, covering