

УДК 539.538+539.87

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. А. ПОЛЯКОВ, И. В. КРАГЕЛЬСКИЙ, Д. Н. ГАРКУНОВ

О ВОДОРОДНОМ ИЗНОСЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 IV 1970)

В течение ряда лет нас интересовали причины таких, казалось, не связанных между собой явлений, как перенос твердой стали на мягкие сплавы — баббит и бронзу и перенос чугуна на пластмассу в тормозных узлах. Проведенное исследование переноса стали на сопряженную поверхность трения бронзы позволило установить, что перенос происходит в результате наводораживания, охрупчивания и разрушения слоя стальной поверхности водородом, выделившимся из смазки при трении. Такой специфический вид износа удалось воспроизвести на образцах в лабораторных условиях⁽¹⁾. Во всех других перечисленных случаях переноса роль водорода как причины, вызывающей разрушение при трении, до сих пор не рассматривалась.

Как известно, водород входит в молекулы смазки, пластмассы, целлюлозы — практически всех органических веществ. Реакционная способность органических веществ в большой мере связана с перемещением атомов водорода. В коррозионном процессе, в процессе трибохимического разложения и окисления смазки, пластмассы или целлюлозы может происходить выделение водорода.

Известно, что коррозия может возникать не только в электролитах, но и в диэлектриках. Л. Г. Гиндин⁽²⁾, исследуя коррозию металлов в жидкых диэлектриках, установил, что нет оснований для противопоставления в коррозионном смысле электролитов диэлектрикам. Он считает, что в коррозионных процессах в диэлектриках преобладает электрохимический механизм. Большинство жидкостей, применяемых в качестве смазок и рабочих тел в гидросистемах машин, является диэлектриками. К коррозионно-активным диэлектрикам относится значительное количество присадок и примесей, содержащихся в смазочных маслах, примеси соединений серы в жидком топливе, спирты, амины. В чистых углеводородах коррозии не наблюдается, но может происходить трибохимическое разложение и окисление самого углеводорода с выделением водорода. Для этого случая характерно протекание «термодинамически запрещенных» реакций, идущих благодаря локальному образованию плазмы в процессе трения⁽³⁾.

В наводораживании решающее значение имеет скорость процесса. Г. В. Карпенко и Р. И. Крипякевич считают, что наводораживание поверхности находится в прямой зависимости от скорости коррозии с водородной деполяризацией⁽⁴⁾.

Скорость анодной электрохимической реакции растворения металла может возрастать на несколько порядков вследствие пластической деформации металла⁽⁵⁾.

Проведенные нами эксперименты по сравнению скоростей растворения пластиночек из меди и медных сплавов в глицерине при трении и без трения позволили установить, что при трении скорость анодного растворения (а, следовательно, и выделения водорода) возрастает на четыре порядка по сравнению с растворением в состоянии покоя.

В реальных условиях эксплуатации узлов трения из материалов медный сплав — сталь такое ускоренное растворение может приводить к двум противоположным по своему значению результатам:

1. Наводораживание и охрупчивание поверхности сопряженной стальной детали.

2. Образование особой защитной пленки, обогащенной медью, обладающей высокой износостойкостью, получившее название избирательного переноса (⁶). Это явление имеет место лишь на некоторых бронзах после их селективного растворения с поверхности. В этом случае коррозия еще вначале прекращается полностью, прекращается износ и резко сокращаются силы трения.

Наводораживание, охрупчивание и перенос стали может возникать и в таких сочетаниях материалов как бabbitt—сталь, широко применяемых в подшипниках. Защитной пленки здесь не возникает. В качестве примера можно привести случаи переноса стали коленчатого вала компрессора на баббитовый подшипник. Перенос возник в процессе приработки подшипника, после изготовления компрессора, на масле, содержащем коррозионно-активные присадки, предназначенные для ускорения приработки. После разрушения поверхностного слоя стали частицы стали распределялись по поверхности баббита, подобно тому как наблюдалось на подшипниках керосиновых насосов (¹). На фото (рис. 1) приведен шлиф по поперечному сечению баббитового слоя с внедрившимися частицами стали (при 400-кратном увеличении).

Перенос металла в узлах трения чугун — пластмасса, широко применяемых в тормозных устройствах, детально освещен в литературе и является предметом изучения (см., например, (⁷)).

Нами обнаружено повышенное содержание водорода по сравнению с исходным в поверхностном слое образца из стали, испытанного на машине МФТ-1 в паре с образцом из пластмассы марки «22». Образцы испытывались при нагрузке 15 кГ/см² в течение 12 мин., при ступенчатом увеличении оборотов (и температуры) с 300 до 3000 об/мин. через каждые 3 мин. Перенос стали на пластмассу начался при 800° при 1000 об/мин. Выше температура не поднималась. Образец из пластмассы представлял собой цилиндр с внутренним диаметром 20 мм и наружным 28 мм. Этот цилиндр торцом контактировал со стальным образцом из листовой стали толщиной 0,2 мм.

При этом получены следующие данные о содержании водорода в стальном образце (в см³ на 100 г металла)

№ испытаний	1	2	3	4
До испытания	2,1	2,3	2,0	2,0
После испытания	6,5	5,6	5,5	6,9

Проявление восстанавливающего действия водорода при сухом трении пластмассы со сталью было обнаружено В. А. Белым и Б. И. Купчиновым при испытании образцов из полиамида с закисью меди в качестве наполнителя. В процессе трения на машине МИ пластмассы со сталью происходило восстановление закиси меди до меди (⁶). Поставщиком водорода здесь являлись, по-видимому, полярные группы — NH, находящиеся в полиамиде как в связанном, так и в свободном состоянии.

Существенно, что в деструктивных процессах, идущих в результате теплового воздействия, как отмечается в литературе (⁸), разрыв происходит в основном по связям функциональных групп с радикалом. В деструктивных процессах при трении этот разрыв смещается в сторону дегидро-

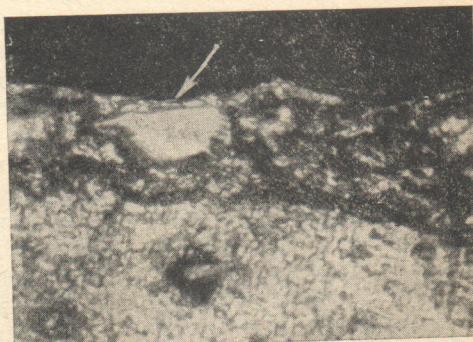


Рис. 1. Частица стали на поверхности баббитового слоя вкладыша — показана стрелкой. 400 ×

генизации. Б. Долежел считает, что механическое напряжение приводит к ослаблению валентных сил, связывающих атомы в молекуле и снижению энергетического барьера реакции окисления⁽⁸⁾.

Влияние водорода на поверхности может быть и не таким катастрофическим, как в случае разрушения слоя стали и его переноса. В тех случаях, когда диффузия водорода в глубь металла почему-либо заторможена, при диспергировании поверхности должно проявиться охрупчиванию еще неотрнгнутых частиц и ускорение образования новых ослабленных частиц. Масштабный фактор (малость сечения частиц) здесь действует в сторону усиления разрушения. Рассмотрим этот процесс применительно к такому явлению как изнашивание мягким материалом твердого. Если твердый материал образует непрочную пленку окисла, то механизм износа сводится к окислению и разрушению окисла, если же окисная пленка прочна, может идти процесс усталостного разрушения «слабых мест»⁽⁹⁾. Согласно концепции усталостной природы износа изнашивание происходит в результате накопления дефектов и образования трещин при циклическом нагружении. Присутствие на поверхности адсорбированного водорода, выделившегося, например, из смазки, может резко ускорить процесс разрушения твердого материала по сравнению с мягким, так как мягкий (бронза, бabbitt и т. д.) не охрупчивается или мало охрупчивается. Внешне поверхность стали, изношенная вследствие выделения водорода, мало чем будет отличаться от обычной изношенной поверхности.

Возможен еще один вид износа в результате выделения водорода: реакция восстановления окисла. Химическое восстановление окисла при трении приводит к его физическому разрушению как твердого тела. Если деталь или покрытие детали состоит из окисла, то водород разрушит эту деталь или покрытие. Так, по нашему мнению, происходит износ твердых рубиновых опор мягкой хлопчатобумажной нитью, наблюдавшийся в ткацком производстве: окись алюминия в рубине восстанавливается водородом, выделяющимся из нити (целлюлоза) при трении.

В заключение отметим, что выделение водорода при трении и вызываемый им износ поверхностей составляет звено в единой цепи физико-химического взаимодействия среды и материала в процессе контакта при трении. Это позволяет объединить рассмотренные виды износа одним термином — водородный износ. Изучение природы этого явления позволяет подойти к установлению способов его предупреждения.

Государственный научно-исследовательский
институт машиноведения
Москва

Поступило
27 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Поляков, Д. Н. Гаркунов, Физ.-хим. мех. матер., 5, № 2, 1969.
² Л. Г. Гиндин, ДАН, 73, № 3 (1950). ³ Г. Хайнке, Колл. журн., 31, № 4 (1969). ⁴ Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич, Влияние водорода на свойства стали, 1962. ⁵ Г. В. Карпенко, Физ.-хим. мех. матер., 3, № 5 (1967). ⁶ Д. Н. Гаркунов, И. В. Крагельский, А. А. Поляков, Избирательный перенос в узлах трения, 1969. ⁷ В. С. Манцев, В. А. Ширяев и др., Зав. лаб., № 8 (1969).
⁸ Б. Долежел, Коррозия пластических материалов и резин, 1964 ⁹ И. В. Кагельский, Трение и износ, Изд. 2-е, 1968.