

Ганзюк А.Л.

Хмельницький НДЕКЦ МВС

ВПЛИВ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ І ХІМІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА НА ІНТЕНСИВНІСТЬ ФРЕТИНГ-КОРОЗІЇ

Трибохімія фретинг-корозії металів визначається, як хімічною активністю пари тертя, так і властивостями зовнішнього середовища. У той же час залишається не в повній мірі зрозумілим питання, що є первинним: попереднє окислення фрикційного контакту, схильного до вібрації, з подальшим відділенням оксидів чи первісне механічне відділення металевих частинок у вигляді високодисперсного порошку з подальшим його окисленням.

Роль зазначених хімічного і механічного факторів можна визначити, змінюючи склад зовнішнього газового середовища. Так, при зміні в газовому середовищі парціального тиску кисню є можливість оцінити роль корозійного чинника, а проводячи дослідження в середовищі вуглекислого газу, гальмуючого окислювальні процеси, можна контролювати внесок механічного фактора у пошкодженні фрикційного контакту. Потребує подальшого з'ясування питання ролі хімічної та електрохімічної корозії металів в умовах фретингу.

Досліджувався вплив адсорбційної здатності і хімічної активності газового середовища на інтенсивність фретинг-корозії армко-заліза і сталі 45 у нормалізованому стані. У якості газових середовищ використовувалися повітря, кисень і вуглекислий газ. Перед кожним дослідом газову камеру експериментальної установки очищали від повітря продуванням відповідним газом, після чого встановлювався його потік з невеликим надлишковим тиском.

Досліджувалися однойменні пари тертя в кільцевому контакті при коливному русі торця втулки навколо власної осі щодо торця нерухомого

циліндра, знос якого служив показником фретінгостойкості сполучення. Результати досліджень представлені на рис. 1.

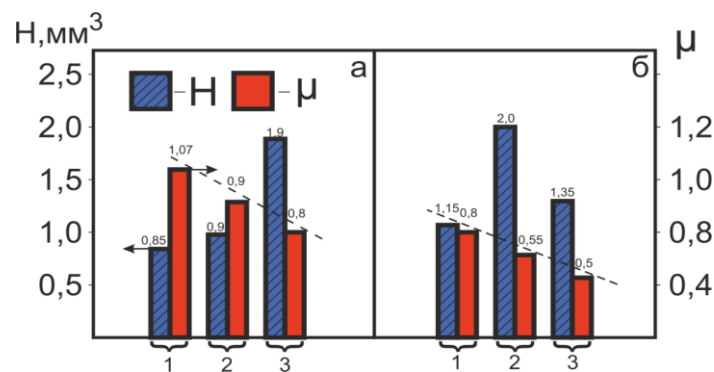


Рис.1. Гістограми об'ємного фретинг-зношування (H) і коефіцієнта тертя (μ) при випробуванні армко-заліза (а) і сталі 45 (б) в різних газових середовищах:

1 – повітря; 2 – кисень; 3 – вуглекислий газ ($P = 60$ МПа; $A = 50$ мкм;

$N = 25 \cdot 10^4$ циклів; $f = 25$ Гц)

З отриманих експериментальних даних можна зробити наступні висновки:

1. Обидва матеріали, які досліджувались в середовищі кисню зношуються більше, ніж в повітряному середовищі, причому такий приріст зношування супроводжується зниженням коефіцієнта тертя. Сталь 45 з трьох газових середовищ показала в середовищі кисню максимальне зношування при відносно низькому коефіцієнті тертя (рис. 1, б).

2. У порівнянні з повітрям більш високе фретинг-зношування матеріалів спостерігалось і в середовищі вуглекислого газу. В цьому середовищі армко-залізо показало максимальну втрату ваги (більшу, ніж в кисні) при найменшому коефіцієнті тертя. Зростання фретинг-зношування армко-заліза при зміні складу газового середовища супроводжувався зниженням коефіцієнта тертя (рис. 1, а).

3. Незважаючи на меншу міцність (див. табл. 1), армко-залізо в окисних середовищах (повітря, кисень) зношувалося менше сталі при більш високому коефіцієнті тертя. У той же час в середовищі вуглекислого газу (гальмуючого окислювальні процеси) і зношування, і коефіцієнт тертя

армко-заліза значно перевищували подібні показники для сталі.

Менше зношування армко-заліза в порівнянні зі сталлю в окислювальних середовищах (повітря, кисень) пояснюється, з одного боку, більшою схильністю армко-заліза до схоплювання з взаємним перенесенням металу з однієї поверхні на іншу, а з іншого – більш високою корозійною активністю сталі 45. Дійсно, для хімічно малоактивного армко-заліза збільшення в газовому середовищі вмісту кисню лише ненабагато підвищує зношування. У той же час для хімічно активної сталі 45 роль газового середовища, яке сильно окислює, стає домінуючою в руйнуванні фрикційного контакту. Цей факт суперечить абразивній теорії фретинг-зношування, згідно з якою зношування більш м'яких металів повинно бути вище, ніж твердих [1].

З огляду на те, що природа продуктів фретинг-корозії в обох випадках однакова (оксиди заліза), ступінь прояву їх абразивної дії з підвищенням вмісту кисню у зовнішньому середовищі повинна зростати, що не підтверджується експериментом: зношування армко-заліза в середовищі кисню менше зношування сталі, хоча коефіцієнт тертя у випадку сталі нижче. Це говорить про те, що крім окислювальних процесів при фретинг-корозії отримують розвиток і інші види корозії. При накопиченні в зоні фрикційного контакту достатньої кількості оксидів, насичених адсорбованою вологою і киснем повітря, процес починає набувати характер електрохімічної корозії [1]. З огляду на нейтральність середовища, процес повинен йти з кисневою деполяризацією переважно при катодному контролі [2]. Наявність у сталі катодних домішок (цементит) збільшує швидкість електрохімічної корозії, що і проявляється в більш інтенсивному зношуванні сталі в порівнянні з армко-залізом (особливо, в середовищі кисню). Якщо тертя відбувається в чисто окислювальному режимі, надлишок кисню повинен сприяти пасивації поверхонь зі зниженням зношування, а в режимі електрохімічної корозії, коли контролюючим фактором є катодний процес, підвищення в зоні тертя концентрації катодного деполяризатора (кисню) підсилює корозійне зношування.

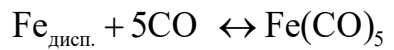
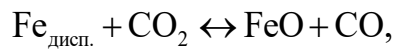
Рентгенографічні дослідження показали, що в продуктах фретинг-

зношування заліза в повітряному середовищі поряд з оксидами γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ і α - Fe_2O_3 присутні гідроокиси типу γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (або γ - FeOOH). Оксиди в високодисперсному стані є активними каталізаторами, добре адсорбують вологу і кисень, що сприяє прискоренню електрохімічної корозії з утворенням корозійних продуктів типу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [3].

Можливо, в умовах вологого середовища і вільного доступу кисню окиснення протікає з більш високою швидкістю, з утворенням α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (або α - FeOOH), а при обмеженому доступі кисню окиснювання протікає повільніше і закінчується утворенням γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (γ - FeOOH). Оксиди на початковій стадії, які структурно пов'язані з металом сполучених поверхонь, мають відмінності від продуктів фретингу, що виходять із зони тертя. У продуктах зношування поряд зі звичайними оксидами виявляються сполуки, які мають електрохімічну природу.

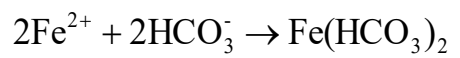
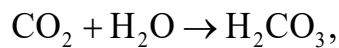
Підвищене зношування сталі і аномально високе зношування армкозаліза в середовищі вуглекислого газу, при мінімальних значеннях коефіцієнта тертя, пов'язані з утворенням в зоні тертя хімічних сполук, які перешкоджають адгезії і схоплюванню з взаємним перенесенням металу, а самі трибо-хімічні реакції в цьому середовищі, мабуть, активізують руйнування фрикційного контакту.

Фазовий рентгеноструктурний аналіз після випробувань в середовищі CO_2 показав в продуктах фретинг-корозії, крім оксидів (γ - Fe_2O_3 , α - Fe_2O_3) і гідроокисах γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, наявність карбонілу $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Хімічний аналіз дозволив також встановити освіту гідрокарбонатів типу $\text{Fe}(\text{CO})_{12}$ і наявність значної кількості води (до 15%). Високодисперсні оксиди, будучи каталізатором, є активними для реакції гідратації, при якій розірвані хімічні зв'язки насичуються або за рахунок ОН-груп (після дисоціації адсорбованих молекул H_2O), або ці зв'язки притягують воду в молекулярній формі [3], забезпечуючи підвищений вміст води в продуктах фретингу. Високодисперсне (або аморфізоване) залізо в середовищі CO_2 окислюється відповідно до двох етапів [4]:



Надалі можлива взаємодія пентакарбонілу заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ з оксидами, в результаті чого утворюються його похідні типу $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

У середовищі CO_2 руйнування фрикційного контакту може сприяти утворенню і подальшої дисоціації вугільної кислоти H_2CO_3 , в результаті чого утворюються гідрокарбонати:



Виникнення в зоні тертя при фретинг-корозії радикальних форм хемосорбції (наприклад, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) є наслідком процесів гетерогенного каталізу, які свідчать про формування в умовах вібрації на поверхнях тертя і в прошарку продуктів фретинг-корозії великої кількості адсорбційних центрів [5]. Таким чином, утворення в середовищі CO_2 карбонілов і гідрокарбонатів, що володіють підвищеною схильністю до гідратації, з одного боку, сприяє видаленню продуктів корозії із зони тертя, а з іншого – корозійні процеси ускладнюють захоплення, що супроводжується взаємними перенесенням металу з однієї поверхні контакту на іншу. В таких умовах, незважаючи на істотний знос, відбувається зниження коефіцієнта тертя.

Література:

1. Голего Н. Л., Алябьев А. Я., Шевеля В. В. Фретинг-коррозия металлов. К. : Техніка, 1974. 272 с.
2. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М. : Металлургия, 1976, 472 с.
3. Кисильов В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М. : Наука, 1970. 399 с.
4. Олександренко В. П. Аналіз утворення вуглецьмістких газів при терті металів. Вісн. Хмельниц. нац. ун-ту. Техн. науки. 2009. № 2. С. 55-57.
5. Реми Г. Курс неорганической химии. М. : Мир, т. 1, 2. 1963.