

АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ ВУГЛЕЦЬМІСТКИХ ГАЗІВ ПРИ ТЕРТІ МЕТАЛІВ

Проведено аналіз джерел і причин синтезу вуглецьмістких газів: метану, оксиду і діоксиду вуглецю в процесі тертя металів в повітряному середовищі.

The sources and causes of carbon-content gases synthesis are analyzed: methan, carbon oxide and dioxide in the process of metal friction in air environment.

Вступ. В процесі тертя сталі по сталі встановлено [1-3] незалежне від складу і властивостей середовища: повітря, водні розчини, вуглеводневі рідини виділення вуглецьмістких газів: метану (CH_4), оксиду (CO) і діоксиду (CO_2) вуглецю. Сама поява в оточуючій атмосфері вказаних газів негативно впливає на процеси, які пов'язані із проявом парами тертя фрикційно-зносних властивостей: окиснення сталей і утворення захисних плівок [4], окрихчення поверхневого шару [5].

Утворення вуглецьмістких газів в різних середовищах свідчить про можливість існування одного джерела. Таким джерелом може бути вуглець, що міститься в сталі. Проте в стаціонарних умовах при кімнатній температурі по термодинамічним причинам неможливе самодовільне протікання реакцій синтезу газів CO , CO_2 , CH_4 . Внаслідок дуже високої енергії активації, утворення метану із вуглецю і водню не відбувається навіть в межах температур 700-800 К [5]. В процесі тертя виявлено [6, 7] зміну вмісту вуглецю в сталі, але при цьому вказується, що може спостерігатися як науглецьовування металевих поверхонь [6, 7], так і знеуглецьовування [6]. Причому поява на поверхні окалини, внаслідок окиснення металу активними компонентами оточуючого середовища, захищає сталь від збіднення вуглецем [8].

Таким чином, не дивлячись на важливість з триботехнічної точки зору процесів зв'язаних з утворенням в ході контактної взаємодії металевих поверхонь вуглецьмістких газів питання про джерела і причини протікання реакцій синтезу CO , CO_2 , CH_4 лишається відкритим і вимагає подальшого дослідження.

Методика досліджень. В якості робочого середовища було вибрано найбільш просте і контрольоване за складом – повітряне. Аналіз компонентного складу повітря проводився хроматографічно на приладі «Газохром-3101». В первісному повітряному середовищі вуглецьмістких газів не виявлено.

Для встановлення джерела виділення метану, оксиду і діоксиду вуглецю були виготовлені бінарні сплави на основі заліза із різним від 0,136 до 0,944 %мас. вмістом вуглецю. З виплавлених заготовок були виконані зразки – диски.

Триботехнічні випробування проводились на установці КИИГА-2 [9] на парі тертя три кулі-площина (диск). Кулі були виготовлені із сталі ШХ 15.

Результати досліджень та їх обґрунтування. Із представлених результатів досліджень (рис. 1) видно, що процес тертя ініціює реакції синтезу метану, оксиду та діоксиду вуглецю і відповідну зміну компонентного складу повітря. При цьому об'єм вуглецьмістких газів, що виділилися, із зростанням вмісту в зразках вуглецю зменшується.

Для трибохімічних реакцій залежно від зовнішніх умов, складу продуктів взаємодії характерна зміна кількості реагуючих речовин. Мірою кількості речовини твердого компонента, що приймає участь у хімічній взаємодії в процесі тертя при окиснювальному зношенні є величина зносу. Із зростанням вмісту в зразках вуглецю величина зносу значно знижується. Це впливає на об'єм вуглецьмістких газів, що виділилися, і кількість реагуючої речовини. З одного боку, більша величина зносу при низькому вмісті С в твердому тілі приводить до зростання абсолютної кількості вуглецю, що прореагував. З іншого боку, зниження зносу із підвищенням вмісту в зразках С не обумовлює пропорційного зменшення вуглецю, що приймає участь в трибохімічній реакції, так як його у відсотковому відношенні в твердому тілі, що прореагувало, стає більше.

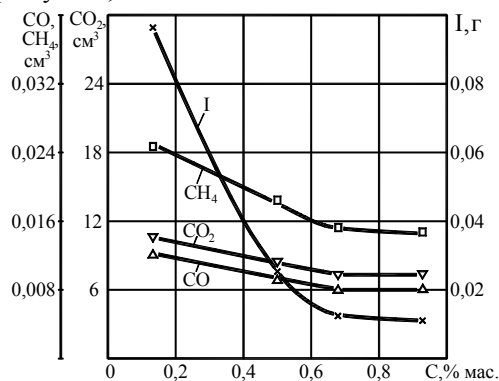


Рис. 1. Залежність об'єму вуглецьмістких газів, що виділилися при терті, та зносу від вмісту вуглецю в зразках

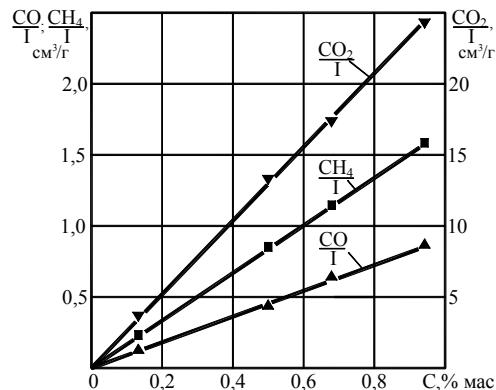


Рис. 2. Залежність співвідношення об'ємів виділених в ході тертя метану, оксиду та діоксиду вуглецю до величини зносу сплаву від вмісту вуглецю в зразках

Таким чином, абсолютні кількості вуглецьмістких газів, що виділилися, не дають уявлення про вплив вуглецю, який міститься в бінарному сплаві, на їх утворення. Для оцінки цього впливу, співставлення отриманих результатів необхідно привести об'єми газів CH_4 , CO , CO_2 до відносної величини – кількості виділеного газу на одиницю зношеного металу (рис. 2).

При одних і тих самих умовах випробування, однакової об'ємній температурі із збільшенням вмісту вуглецю в зразках спостерігається (рис. 2) пропорційне зростання об'єму синтезованих вуглецьмістких газів на одиницю зношеного металу. Це є свідченням того, що джерелом утворення метану, моно- і діоксиду вуглецю в процесі тертя є вуглець, що міститься в зразках.

Метан одержується в результаті взаємодії вуглецю з воднем. В процесі тертя активований метал поверхні реагує з водою, окиснюється і відбувається виділення водню. Хімізм процесу можна виразити рівнянням:



Водень в момент виділення реагує з вуглецем бінарного сплаву за схемою:



В процесі тертя може відбуватися синтез і більш важких вуглеводнів:



Проте, чим більше число стадій, які необхідні для утворення зв'язку C-C і синтезу таким чином певної молекули вуглеводню, тим менше вірогідність цього процесу [5]. Крім того, із зростанням числа атомів вуглецю в ланцюгу все більшого значення набуває розкладення утворених вуглеводнів.

Синтез моно- і діоксиду вуглецю відбувається в результаті взаємодії вуглецю, що міститься у зразку, із киснем:



В статичних умовах також можливе утворення вуглеводнів та оксидів вуглецю. Проте при звичайних температурах і тисках водень не взаємодіє з карбідом заліза. Він стає досить агресивним при температурах 473-573 К і тиску 30 МН/м² [10]. При цьому для протікання реакцій потрібні значні енергетичні затрати. Так, при температурі 1073-1373 К спостережна енергія активації складає 10кДж/моль [11]. Ефект зневуглецювання заліза газами, що містять кисень, відбувається при нагріванні, але для цього необхідна температура понад 973 К [4].

Умови протікання реакцій під впливом механічних напружень суттєво змінюються як при рівноважному, так і нерівноважному процесі [5, 12, 13]. Кінетичні параметри термічно активованих реакцій в рівноважних умовах описуються рівнянням Арреніуса. Для реакцій термічного розпаду енергія активації в рівнянні Арреніуса співпадає з енергією зв'язку U_0 [12]:

$$k = k_0 \exp(-U_0/RT), \quad (6)$$

де k – константа швидкості реакції, с⁻¹; k_0 – передекспоненціальний множник, по порядку величини близький до 10¹²-10¹³с⁻¹. В тому випадку, коли зв'язки механічно напружені замість U_0 можна підставити вираз для міцності пружнодеформованого зв'язку $U(f_U)$:

$$k_{fU} = k_{fU0} \exp(-(U(f_U))/RT) \quad (7)$$

Таким чином, при рівноважному процесі роль механічних напружень зводиться до зниження енергетичного бар'єру термічної реакції.

Основна особливість нерівноважного механізму [12] полягає в тому, що швидкість механохімічної реакції визначається швидкістю релаксації пружної енергії деформованих зв'язків $U_{\text{деф}}$ в теплоу:

$$\frac{d\tau}{d\tau} \sim \tau^* \frac{dU_{\text{деф}}}{d\tau}, \quad (8)$$

де τ^* – час знаходження зв'язків основного ланцюга матеріалу в коливально-збудженому стані.

Таким чином, суть нерівноважного механізму полягає в тому, що розсіювання накопиченої тілом пружної енергії меншої, ніж це потрібно для його руйнування, призводить до виникнення незрівноважено-збуджених станів, викликаючи хімічні перетворення.

Виходячи із співвідношень термодинаміки незворотніх процесів [5, 13], енергія, що розсіюється буде дорівнювати виробництву ентропії і при одночасному протіканні процесів деформації і хімічної взаємодії складає:

$$\Psi = T \frac{ds}{dt} = T \left(\frac{ds'}{dt} + \frac{ds''}{dt} \right) = nX + I\eta \geq 0 \quad (9)$$

Лівий складник – виробництво ентропії, яке викликане деформацією, «хімічною реакцією» утворення дислокацій. Тут X – узагальнена сила, n – узагальнений потік, що являє «дислокаційний струм». Правий складник – виробництво ентропії, яке викликане реакцією взаємодії матеріалу із середовищем, що описується перенапруженням η і щільністю струму корозії I . Вирази для n і I мають вид:

$$n = L_{11}A + L_{12}\eta; \quad (10)$$

$$I = L_{21}A + L_{22}\eta, \quad (11)$$

тобто процеси деформації і корозії не є взаємно незалежними, а спряжені між собою. Ступінь їх взаємного впливу регулюється перехресними коефіцієнтами, які зв'язані співвідношенням взаємності Онзагера:

$$L_{21} = L_{12}.$$

Якщо в системі протікає одна незалежна трибохімічна реакція JA , де J – швидкість реакції, A – хімічна спорідненість, тоді:

$$\Psi = JA + iX + I\eta \quad (12)$$

Приймаючи до уваги умову (9), отримаємо

$$JA < 0, \text{ якщо } (iX + I\eta) > JA \quad (13)$$

Рівняння (13) показують, що реакції з великою від'ємною спорідненістю, до яких відносяться процеси синтезу вуглецьмістких газів [14], можуть відбуватися за рахунок спряження з іншими процесами. Вказані явища, реалізація яких в стаціонарних умовах при кімнатній температурі за термодинамічними міркуваннями є неможливою, ми і спостерігаємо в ході тертя, коли відбувається трибохімічне утворення метану, оксиду і діоксиду вуглецю за рахунок зневугльцювання матеріалу контактуючої пари внаслідок особливостей умов протікання – виникнення нерівноважних станів, ефекту свіжої поверхні, каталітичного впливу заліза.

Процес зневугльцювання приповерхневих шарів матеріалу обумовлений перевищенням швидкості взаємодії вуглецю з активними компонентами середовища над швидкістю процесу окиснення заліза. В результаті дифузії вуглецю з прилеглої поверхневої шару до реакційної зони більш або менш товстий шар металу поступово збіднюється вуглецем аж до повного його зникнення, тобто утворення чистого фериту. Зневугльцювання призводить до зниження як реологічних властивостей сталі, що визначаються механізмами внутрішнього тертя, так і механічних. Прояв релаксаційного внутрішнього тертя, що визначає дисипативні реологічні характеристики металу, зв'язаний з процесами дифузії атомів впровадження (вуглець, азот) і їх взаємодією з дислокаціями [15]. Зменшення кількості атомів вуглецю (зневугльцювання) буде сприяти зниженню демпфуючих властивостей поверхні тертя, що разом із втратою матеріалом механічних властивостей призведе до підвищення пошкоджуваності трибоспряження.

Випробування, що були проведені на ряді чистих металів, які не містили вуглець, показали, що при терті зразків виконаних із свинцю, цинку, олова, кадмію та інших елементів, утворення вуглецьмістких газів не відбувається.

Висновки. 1. Із підвищенням вмісту вуглецю в металі при однакових зовнішніх умовах тертя відбувається пропорційне зростання об'єму синтезованих вуглецьмістких газів на одиницю зношеного металу.

2. Джерелом виділення вуглецьмістких газів при динамічному контактуванні поверхонь в повітряному середовищі є вуглець, що міститься в металі, а причиною – безпосередньо процес тертя.

3. Виділення вуглецьмістких газів пов'язане із зневугльцюванням матеріалу пари тертя, що може бути причиною погіршення зносостійкості трибоспряження і виникнення патологічних видів зношування.

Література

1. Гай А.П. О причине газовой выделений в процессе механического разрушения твердых тел / А.П. Гай, М.П.Глазунов, Л.Т. Журавлев // ДАН СССР. – 1984. – Т. 277, № 2. – С. 388-391.
2. Шевеля В.В. Трибохимия и реология износостойкости / В.В. Шевеля, В.П. Олександренко. – Хмельницький: ХНУ, 2006. – 278 с.
3. Олександренко В.П. Исследование закономерностей трибохимических реакций / В.П. Олександренко, В.П. Бемянский // Проблеми трибології. – 1996. – № 1. – С. 101-110.
4. Кубашевский О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: ИЛ, 1955. – 312 с.
5. Хайнике Г. Трибохимия / Хайнике Г.. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
6. Коган Ю.И. Изменение содержания углерода в процессе трения металлической пары / Ю.И. Коган, К.В. Савицкий // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1971. – № 2. – С. 67-69.
7. Старченко Ю.П. Особенности протекания тепловых явлений при трении стальных поверхностей / Ю.П. Старченко, В.М. Мовчун, А.В. Милецкий // Трение и износ. – 1989. – Т. 10, № 2. – С. 262-270.
8. Обезуглероживание стали без окисления и при образовании окалины / Л.П. Емельяненко, А.П. Зиньковская, А.И. Розов, Л.А. Шварцман // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1971. – № 3. – С. 77-79.
9. Аксенов А.Ф. Трение и изнашивание металлов в углеводородных жидкостях / Аксенов А.Ф. – М.: Машиностроение, 1977. – 152 с.
10. Климов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы / Климов И.Я. – М.: Машиностроение, 1967. – 468 с.
11. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций / Розовский А.Я. – М.: Химия, 1974. – 221 с.
12. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций / Бутягин П.Ю // Успехи химии. – 1971. – Т. 15, вып. 11. – С. 1935-1959.
13. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии / Гутман Э.М. – М.: Металлургия, 1981. – 271 с.
14. Кемпбел Дж. Современная общая химия / Кемпбел Дж. – М.: Мир, 1975. – Т. 2. – 479 с.
15. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах / Постников В.С. – М.: Металлургия, 1969. – 332 с.

Надійшла 6.3.2009 р.