



Особенности изнашивания железоуглеродистых сплавов в условиях действия активных сред

**Е.А. Памфилов**

д.т.н, профессор
кафедры «Оборудова-
ние лесного комплек-
са» БГТУ, заслужен-
ный деятель науки РФ

**С.В. Лукашов**

к.х.н,
доцент кафедры
«Химия» БГИТА

**С.В. Кузнецов**

к.х.н,
доцент кафедры
«Химия» БГУ

**Я.С. Прозоров**

аспирант, стар-
ший преподаватель
кафедры «Оборудо-
вание лесного
комплекса» БГИТА

Статья посвящена исследованию эксплуата-
ционных условий, механизмов и закономерностей
протекания процесса изнашивания поверхностей
деталей древесно-металлических узлов трения.
Сложный комплекс явлений в зоне фрикционного
контакта устанавливает коррозионно-механи-
ческий вид изнашивания как преобладающий. При
этом утверждается, что вклад химических фак-
торов зачастую не меньше механических.

Ключевые слова: механохимическое разруше-
ние, коррозионно-механическое изнашивание,
трибокоррозия, трибодеструкция, древесноме-
таллический узел трения, хелаты, металлоорга-
нические соединения, минеральные компоненты
древесины.

В настоящее время наблюдается расширение
использования для изготовления ряда деталей раз-
личных неметаллических материалов, в том числе
древесины или композитов на ее основе. Чаще все-
го при эксплуатации указанных деталей имеет ме-
сто фрикционный контакт древесных материалов
с различными железоуглеродистыми сплавами.

Также древеснометаллические пары трения
характерны для узлов деревообрабатывающего
оборудования, в частности, направляющих ленточ-
ных и рамных пил, древесных подшипников сколь-
жения и т.д. Недостаточная работоспособность

деталей, составляющих эти пары трения, в зна-
чительной степени обусловлена недостатком на-
дежных сведений о механизмах изнашивания, что
резко ограничивает возможности целесообразного
выбора методов повышения износостойкости. По-
этому выявление закономерностей изнашивания
функциональных поверхностей пары трения «же-
лезоуглеродистый сплав – древесный материал»
является актуальной задачей.

Анализ основных физико-химических явлений,
протекающих при эксплуатации рассматриваемых
узлов трения, показывает, что для указанных условий
изнашивания наиболее характерен коррозионно-
механический механизм, иначе называемый трибо-
коррозией [1, 2], который представляет собой про-
цесс поверхностного разрушения при совместном
действии механических нагрузок и химических ре-
акций. Для процессов трибокоррозии характерен эф-
фект совместного влияния (синергизм) механических
и химических явлений, результат проявления кото-
рых не может быть определен простым суммирова-
нием эффектов влияния отдельных составляющих.

Поэтому необходимо одновременное исследо-
вание как химических процессов, протекающих
в зоне фрикционного контактирования, так и ме-
ханических воздействий, обуславливающих по-
верхностное разрушение сталей и чугунов.

С химической точки зрения процесс их разру-
шения вызывается протеканием следующих про-



цессов. При этом следует учитывать, что на металлической поверхности изначально находится оксидная пленка. Она состоит из вюститита FeO , непосредственно примыкающего к металлу, далее следует магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 . Соотношение толщин оксидов: $Fe_3O_4 : Fe_2O_3$ близко к 100:10:1 [2].

Оксиды обычно твердые, хорошо сопротивляющиеся сжатию вещества, но они достаточно хрупкие. Они имеют кристаллическое строение, теплопроводны, являются электрическими изоляторами, а коэффициент их линейного расширения меньше, чем самого металла. Пленки оксидов способны пассивировать и защищать поверхности деталей от поверхностного разрушения.

Однако в результате химических воздействий защитная пленка разрушается, что интенсифицирует процесс механо-химического изнашивания.

На протекание процесса изнашивания существенное влияние оказывает то, что в зоне фрикционного взаимодействия с металлической поверхностью создаются условия для разложения древесины. При температуре 100...150 °C испаряется свободная влага, затем происходит разложение гемицеллюлоз (275...300 °C) и распад древесного волокна (около 400 °C), сопровождающийся выделением кислот, спиртов и смол [3, 4].

В результате на контактирующих поверхностях формируются адсорбированные слои химических соединений, образовавшихся при трибодеструкции древесины, в совокупности с полярными молекулами полимерных органических (свободных радикалов) и экстрактивных веществ. Из этих веществ наибольшее влияние на характер и интенсивность изнашивания оказывают вода, карбоновые кислоты и полифенольные соединения [5, 6].

Водный раствор, содержащий ионы H^+ и OH^- , а также растворенный кислород O_2 , активизирует процесс коррозии, который может быть выражен следующими уравнениями:

Анодный процесс:



Катодный процесс с водородной деполяризацией:



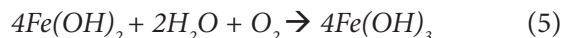
Катодный процесс с кислородной деполяризацией:



Ионы железа (II) связываются с гидроксид-ионами, образуя гидроксид железа(II), называемого белой ржавчиной:



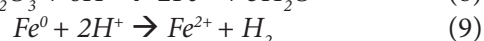
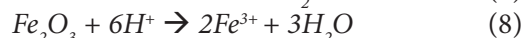
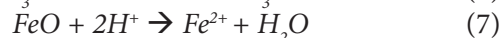
В результате на поверхности металла создается диффузионно-барьерный подслои. На внешней поверхности оксидной пленки, доступной растворенному кислороду, гидроксид железа(II) окисляется в гидроксид железа(III) $Fe(OH)_3$ (бурая ржавчина).



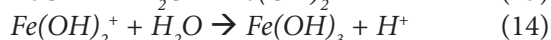
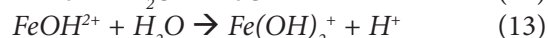
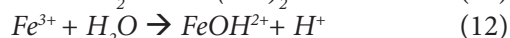
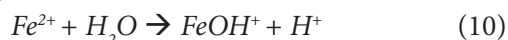
Таким образом, пленка ржавчины состоит из слоев гидроксидов железа, и ее состав может быть выражен общей формулой $nFe(OH)_2 \cdot mFe(OH)_3 \cdot qH_2O$, где n, m, q – целые числа. Ржавчина обладает плохим сцеплением с металлической поверхностью, мало защищает железо от коррозии и легко удаляется в результате механических воздействий в процессе эксплуатации.

Этот процесс усиливается коррозионным действием карбоновых кислот. Химическое взаимодействие металла с продуктами деструкции древесины интенсифицируется действием эксплуатационных локальных повышенных температур, поскольку при повышении температуры существенно возрастает скорость химических реакций. Реакции быстрее протекают в кислой среде, чем в щелочной или нейтральной.

При этом следует отметить, что значения pH пород древесины умеренных широт, наиболее часто используемых в рассматриваемых конструкциях, находятся в интервале от слабокислого до умеренно кислого (6,4...3,3). Наличие в составе перерабатываемого сырья коры дополнительно снижает кислотный потенциал. Поэтому образовавшиеся в процессе трибодеструкции древесины карбоновые кислоты (уксусная, муравьиная, пропионовая и некоторые другие) активно взаимодействуют с оксидной пленкой на изнашиваемой поверхности, растворяя ее. Протекающие при этом реакции, например уксусной кислоты с вюститом, магнетитом и железом, выглядят следующим образом.



Образующиеся ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} подвергаются гидролизу:

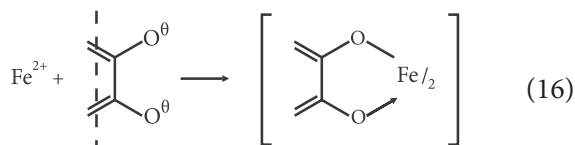
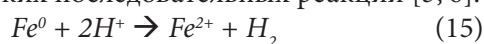


Кроме того, возрастание скорости коррозии металла по мере уменьшения pH обусловлено не только увеличением скорости выделения водорода, но и облегченным доступом кислорода к поверхности металла вследствие растворения поверхностного оксида и, следовательно, повышенной кислородной деполяризацией [6]. Катализаторами коррозионной активности могут быть также сульфаты и хлориды, имеющиеся в составе компонентов древесины. Также возможно образование на поверхности детали микрогальванических пар между структурными составляющими изнашиваемого материала, приводящих к межкристаллитной

коррозии. В зоне фрикционного контакта «древесина – сталь» отмечены явления электризации поверхностей с образованием пьезо- и трибо-зарядов и последующими токами нейтрализации и искровыми микро-разрядами [1, 6].

Высокую химическую активность при контакте с металлами проявляют и полифенолы (пирокатехин и пирогаллол) и их производные (главным образом танины), которые содержатся в древесине и коре ряда пород, хотя роль реакций железа с этими веществами в суммарном химическом износе значительно меньше кислотных реакций.

Полифенольные компоненты, имеющие смежные гидроксильные группы, способны к формированию с ионами металла стабильных веществ, называемых хелатами. Хелаты образуются в результате нескольких последовательных реакций [5, 6]:



Химическая активность древесного сырья определяется не только количеством органических кислот и полифенольных компонентов. Проведенные исследования, в которых сравнивались древесный экстракт и «синтетическая» смесь саналогичным уровнем кислотности и содержанием танинов, показали, что коррозионная активность древесного экстракта на порядок выше модельного раствора [9]. Отсюда можно сделать вывод, что химизм взаимодействия пары «древесина – сталь» протекает по более сложному механизму. Отметим, что ряд современных исследовательских работ [8, 9] указывает на то, что в зоне фрикционного контакта «древесина – сталь» присутствуют циклические металлоорганические соединения, образующиеся при взаимодействии гидроксидов железа с продуктами гидролиза целлюлозы.

Важным фактором, определяющим физико-химическую активность чистых неокисленных поверхностей металла, является наличие и непрерывная генерация в контактной области реакционных частиц – атомов, ионов и радикалов, образующихся при разрушении молекул древесины, внешней среды и материала детали. Процесс образования радикалов осуществляется: вследствие разрыва связей в молекуле среды свободными валентностями; в результате взаимодействия электронов, эмитируемых ювенильными поверхностями, с молекулами среды; термическим пиролизом и т. д.

Реакции взаимодействия агрессивной среды с ювенильной поверхностью во многом подобны

реакциям с оксидной пленкой, однако первые отличаются большей интенсивностью и, следовательно, повышенным разрушающим эффектом. В процессе взаимодействия ювенильной поверхности металла с древесиной наблюдается интенсивное протекание катодных процессов водородной и кислородной деполяризации, способствующих активации анодных процессов растворения металла и, соответственно, снижению износостойкости материала деталей узлов трения.

Наряду с рассмотренными выше, причиной износа поверхностей стальных деталей, контактирующих с древесиной, является также насыщение их поверхностных слоев такими газами, как водород, кислород, азот и др. Водород является наиболее агрессивным к металлам, поэтому наводороживание представляет особую опасность.

Установлены следующие основные источники наводороживания металлов [7, 8]:

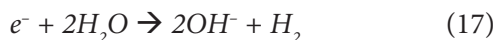
- «биографический» водород, содержащийся в материале заготовок в объеме 2...10 см³/100 г;
- газообразный водород в составе атмосферного воздуха;
- водород, выделяющийся при химических реакциях, происходящих в зоне трения. Источником его образования, а также ряда других газов, может быть частичный гидролиз полисахаридов древесины за счет паров воды и образующихся органических кислот при низкотемпературном разложении в некоторых условиях трения, преимущественно же при переработке сплавной древесины и древесины с длительным хранением и неправильным режимом сушки. При определенных условиях молекулы газообразного водорода адсорбируются на поверхности металла, диссоциируют на ионы и проникают в металл. Кроме того, водород в виде ионов H⁺ всегда присутствует в водном растворе, поэтому очевидно его наличие в слабокислом древесном соке.

Важную роль в процессе наводороживания играет экзoeлектронная эмиссия на ювенильной поверхности металла, которая приводит к тому, что электроны взаимодействуют с молекулами воды (или других водородсодержащих материалах) и разлагают их на кислород и водород благодаря туннельному эффекту. Возникновение туннельного эффекта связано с квантовыми свойствами частиц – с тем, что их движение имеет волновой характер. Благодаря этому эффекту химическая энергия, необходимая для протекания некоторых реакций (в том числе и выделения водорода), снижается на порядки.

Эмитированные из металла при трении электроны имеют первоначально избыточную энергию, которую они быстро теряют путем столкновения с молекулами воды, а затем гидратируются или



вступают в химическую реакцию с присутствующими акцепторами. В гидратированном состоянии электрон существует только одну миллисекунду, после чего молекула воды распадается на водород и гидроксильный ион:



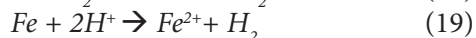
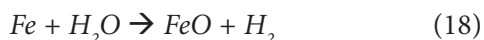
Обратная реакция практически никогда не идет самопроизвольно. Из большого числа окислительно-восстановительных реакций, идущих при трении различных материалов с выделением водорода, приведенная выше является наиболее производительной [9].

Кроме того, в хемосорбированных молекулах воды, находящихся в состоянии координационной связи с поверхностью оксидов, в результате деформации происходит ослабление связей –О–Н. При этом молекулы воды протонируются, а при повышенной температуре они даже могут потерять протон и превратиться в OH^- -группы. Протонизация молекулы воды повышает ее кислотность. Адсорбированные по координационному механизму протонизированные молекулы воды являются новыми центрами дальнейшей адсорбции воды по механизму образования водородных связей [6].

В результате диссоциации воды, кислот и некоторых других органических соединений на активных центрах дорожек трения, адсорбирующиеся ионы водорода скапливаются в местах выхода на поверхность дислокаций, межфазовых границ и неупорядоченных образований и частично молекулизируются. Соотношение молекул водорода и ионов может составлять приблизительно 2 : 1 [9].

Наводороживание металлической поверхности деталей узлов трения может происходить не только за счет действия ионов водорода, выделяющегося при диссоциации различных веществ, но и в результате сложных химических реакций, в которых принимают участие компоненты древесины и продукты ее разложения (органические кислоты, углеводороды, спирты, альдегиды и др.). Исследования пары трения «древесина–сталь» выявили следующий состав образовавшихся неконденсировавшихся газов, %: H_2 – 4,2...6, CH_4 – 2, CO – 70...72, CO_2 – 20 [7].

Образование водорода может происходить в результате непосредственного химического взаимодействия воды с активированным металлом поверхности. Химическую сущность процессов можно выразить такими схемами:



Следствием фрикционного взаимодействия стали с древесиной является образование углеродосодержащих газов CO , CO_2 , CH_4 и обезуглероживание структурных составляющих поверхности древесно-металлических узлов трения с выделени-

ем газообразного водорода в образце. При обезуглероживании стали, учитывая, что углерод связан в карбиды, происходят реакции окисления:



В результате диффузии углерода из поверхностного слоя к реакционной зоне слой металла постепенно обедняется углеродом вплоть до полного его отсутствия, то есть возникновения слоя феррита.

Обезуглероживание твердого раствора сталей способствует повышению износа. Кроме того, свежее образованный в процессе трения гидроксид железа может адсорбировать растворенный в воде оксид углерода(II), что будет способствовать интенсификации коррозионного процесса под слоем вторичных структур [6].

При повышенных температурах могут протекать химические реакции, основанные на термическом разложении углеводородов или на процессах конверсии углеводородов и оксид углерода(II), в результате чего образуется водород.

Существует ряд особенностей взаимодействия водорода со сталью, связанных с характером внешнего воздействия и двумя формами существования водорода в металле. Первая диффузионно-активная форма – водород в виде иона растворен в решетке металла, и вторая – молекулярная форма, здесь водород находится в молекулярном состоянии в дефектах кристаллической решетки. Оклюзия водорода в металл возможна для обеих форм.

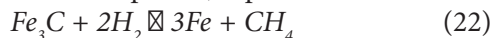
Диффузионно-активная форма при растворении обратима и достигает равновесного значения концентрации для данных условий. Молекулярная форма оказывает охрупчивающее действие на сталь и некоторые другие металлы. Переход от растворенной формы к молекулярной зависит от дефектности стали, температуры и особенно сильно от процесса деформирования. Предельная концентрация молекулярной формы зависит от дефектности металла и может достигать пороговой концентрации, вызывающей разрушение.

Абсорбированный металлом водород может в нем находиться в различных состояниях: образовывать с металлом твердые растворы, сегрегироваться на несовершенствах кристаллической решетки, абсорбироваться на микронесплошностях и скапливаться в них в молекулярной форме, вступать во взаимодействие с металлом и вторичными фазами, то есть образовывать гидриды.

Среди многочисленных теорий, объясняющих водородное изнашивание, можно выделить четыре наиболее часто привлекаемые при анализе экспериментальных данных – теорию внутреннего давления, теорию декогезии, теорию внутренней адсорбции, теорию повышенного давления гидридов. Эти механизмы в значительной мере перекры-

ваются, и, кроме того, предполагается, что может существовать и ряд других.

Кроме того, при высоких температурах возможно не только кислородное, но и водородное обезуглероживание поверхности деталей. При водородировании стали свободный водород вступает в реакцию гидрирования с карбидами Fe_3C . Вследствие этой реакции, начинающейся при температуре 240...330 °С, происходит превращение цементита Fe_3C в мелкодисперсный феррит с образованием метана, который скапливается в дефектных местах границ зерен.



Образовавшийся метан не способен диффундировать через решетку металла, поэтому образует раковины внутри металла, что приводит к его растрескиванию.

Анализ всех трибохимических реакций, приводящих к обезуглероживанию поверхности, показывает, что их массовая доля в износе, в зависимости от pH среды и содержания кислорода, составляет нескольких процентов. Однако роль обезуглероживания в активации процессов изнашивания может быть не менее значительна, чем окисление основы – железа, поскольку уменьшение содержания в металле углерода приводит к снижению его как прочностных, так и реологических свойств, что будет способствовать падению износостойкости узла трения.

Механическая составляющая износа во фрикционном контакте между древесным сырьем и металлическими поверхностями деталей узлов трения обусловлена рядом факторов.

Во-первых, попаданием в зону контакта частиц минеральных компонентов из состава почвы с недостаточно очищенной обрабатываемой древесиной. Попадающие частицы почвы обладают зачастую высокой твердостью: глинозем (оксид алюминия) – 9 единиц Мооса, кремнезем (диоксид кремния) – 7 единиц Мооса, что превышает твердость поверхности металла детали.

Во-вторых, попаданием абразивных частиц в контактную зону древесно-металлического сопряжения из окружающей среды, например из воздуха, в 1 м³ которого содержится от 0,04 до 5 г пыли, на 60...80 % состоящей из взвешенных частиц минералов – кварц, корунд, оксиды и диоксиды кремния, соединений алюминия, кальция и других элементов.

В-третьих, вовлечением диспергированных частиц износа в зону контакта. Частицы износа металлической поверхности деталей в основном состоят из оксидов железа. При твердости функциональных поверхностей деталей около 370 HV твердость вюстита составляет 320 HV, магнетита – 460 HV, гематита – 1030 HV.

В-четвертых, свой вклад вносят естественные минеральные компоненты древесины, в первую

очередь кремнезем. Однако содержание неорганических включений (SiO_2 , K_2O , Na_2O , MgO , CaO и др.) в древесине пород умеренных широт, используемых для получения древесных деталей, мало, и поэтому их влияние на износ незначительно.

Синергетическая компонента износа определяется взаимовлиянием механических и химических факторов и играет основополагающую роль в суммарном износе (рис. 1). В рамках синергетического компонента выделяют индуцированное коррозией изнашивание и индуцированную изнашиванием коррозию.

Индуцированное коррозией изнашивание объясняется значительным повышением интенсивности изнашивания металлических поверхностей древесно-металлических узлов трения за счет последствий химических реакций в зоне трения. Во-первых, продукты химических реакций в большинстве случаев оказываются менее прочными, чем основной металл, на котором они образуются, и имеют относительно слабую адгезию к основному металлу. Во-вторых, химические взаимодействия наиболее вероятны в зонах разнообразных дефектов металла, что приводит к развитию таких дефектов и неравномерному разрушению или растворению поверхностного слоя в отдельных микрообъемах и, соответственно, уменьшению механической прочности («разрыхлению») всей поверхности. Увеличение скорости образования и удаления частиц износа и снижение прочностных свойств поверхности обуславливает индуцированное коррозией изнашивание.

Индуцированная изнашиванием коррозия объясняется повышением интенсивности химических процессов в условиях приложения переменной механической нагрузки, что может быть объяснено рядом причин. Во-первых, механическое удаление образующихся продуктов химических реакций при трении приводит к постоянной регенерации химического потенциала поверхности и замедлению процесса пассивации. На изменение потенциала влияет пластическая деформация, обусловленная наличием, движением и выходом на поверхность дислокаций. Таким образом, поверхность трения работает в условиях импульсного колебания химического потенциала. Во-вторых, процесс трения способствует резкому снижению энергии активации – избыточной энергии, которой должны обладать молекулы или атомы, чтобы их взаимодействие могло привести к образованию нового вещества. Для трибохимических процессов накопителем избыточной энергии является материал поверхности трения, а ее источником – подводимая механиче-



Рис. 1. Факторы, определяющие механизм и интенсивность протекания коррозионно-механического изнашивания в древесно-металлических узлах трения

ская энергия. Так, для термохимической реакции окисления железа энергия активации составляет порядка 51...63 кДж/моль, тогда как для трибохимической – только 0,7 кДж/моль [9].

Проведенный анализ закономерностей и уточнение возможных механизмов изнашивания деталей древесно-металлических узлов трения позволяет определить подходы к обоснованию наиболее перспективных технологических методов их упрочнения, сформулировать требования к выбору способов повышения износостойкости и теоретически обосновать структурно-фазовый состав и физико-химические свойства поверхностного слоя рассмотренных деталей, что позволит существенно повысить долговечность деревообрабатывающего оборудования и инструмента.

Литература

1. Зотов Г.А. Повышение стойкости дереворежущего инструмента [Текст] / Г.А. Зотов, Е.А. Памфилов. – М.: Экология, 1991. – 304 с.
2. Сорокин Г.М. Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов [Текст] / Г.М. Сорокин, А.П. Ефремов, Л.С. Саакян - М.: Нефть и газ, 2002 - 424 с.
3. Porankiewicz, B. Factors influencing steel tool wear when milling wood [Текст] / B. Porankiewicz, J. San-

dak, C. Tanaka // Wood Science & Technology. - 2005 - № 39(3). - P. 225-234.

4. Zelinka S.L. The effect of tannins and pH on the corrosion of steel in wood extracts [Электронный ресурс] / S.L. Zelinka, D.S. Stone // Электронная библиотека издательства Wiley - Режим доступа: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.201005845/>. – Загл. с экрана.

5. Памфилов Е.А. Особенности изнашивания железоуглеродистых сплавов при фрикционном контактировании с древесиной / Е.А. Памфилов, С.В. Лукашов, Я.С. Прозоров // Трение и смазка в машинах и механизмах. – М., 2012. – Номер 6. – С. 3-9.

6. Памфилов Е.А. Модель механохимического разрушения деталей оборудования для производства технологической стружки / Е.А. Памфилов, С.В. Лукашов, Я.С. Прозоров // Лесной журнал. – Архангельск, 2012. – Номер 5. – С. 108-116.

7. Памфилов Е.А. К вопросу о механизме изнашивания дереворежущего инструмента [Текст] / Е.А. Памфилов, М.Н. Петренко // Изв. вузов Лесной журнал, 1978 г. №3, С.148-150.

8. Касаткин Г.Н. Водород в конструкционных сталях [Текст] / Г.Н. Касаткин - М: Интермет Инжиниринг, 2003. - 336 с: ил.

9. Шевеля В.В. Трибохимия и реология износостойкости: [Монография] / В.В. Шевеля. В.П. Олександренко. – Хмельницкий: ХНУ, 2006. 278 с.