

ХИМИЯ

УДК 621.891

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВОДОРОДНОГО ИЗНАШИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И НИТЕЙ

*д-р техн. наук, проф. В.К. ШЕЛЕГ, д-р техн. наук, проф. А.Ф. ПРИСЕВОК,
канд. техн. наук, доц. В.А. СМЁТКИН, канд. техн. наук, проф. Г.Я. БЕЛЯЕВ
(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований механизма водородного изнашивания. Показано, что при непрерывном скольжении жгута волокна по поверхности вращающегося ролика в зоне трения протекают трибохимические процессы распада углеводов замасливателя и полиэфирного волокна, в результате чего происходит наводороживание рабочих поверхностей деталей и их интенсивное разрушение. Определены пути выделения, проникновения и взаимодействия водорода с металлами и сплавами при трении. Обоснована методика выбора материалов и методов защиты металлов от воздействия водорода. Предложены основные направления по созданию и выбору композиционных водородостойких сплавов. Для хромированных поверхностей серийных деталей характерно протекание экзотермических процессов с активным внедрением водорода и выделением тепла; процессы же растворения водорода в никеле и его сплавах сопровождаются поглощением тепла и носят ярко выраженный эндотермический характер. Покрyтия из сплавов на основе никеля позволяют снизить интенсивность разрушения рабочих поверхностей деталей технологического оборудования химической промышленности.

Введение. Производство химических волокон является сложным автоматически непрерывным технологическим процессом, протекающим при воздействии химически активной среды, внешних нагрузках и повышенной температуре.

Опыт многолетних наблюдений и исследований, проводимых над технологическим оборудованием по производству полиэфирных волокон на Могилевском ПО «Химволокно», показал, что обеспечение программы выпуска и качества производимых материалов во многом зависит от износостойкости и шероховатости поверхностного слоя деталей (роликов) агрегата, формирующих на конечной стадии производства жгут волокна (рис. 1).

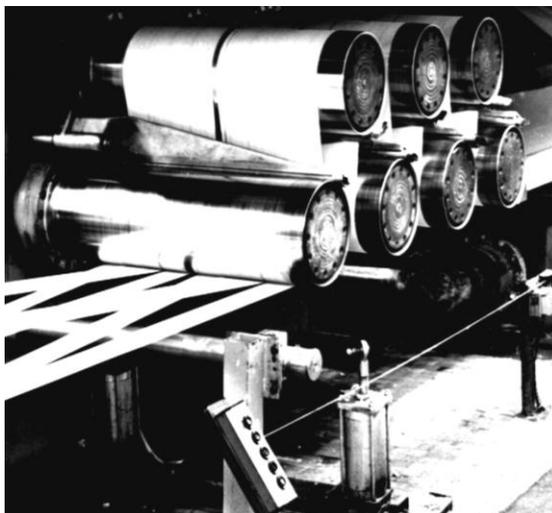


Рис. 1. Вытяжная машина штапельного агрегата с натяжными роликами и жгутом нитей

В зависимости от вида агрегата и размеров роликов жгут волокна скользит по поверхности вращающегося ролика с усилием натяжения от 8000 до 40 000 Н, со скоростью от 60 до 230 м/мин и более и температурой от 330 до 450 К. В зону трения подается химический замасливатель.

Подобные условия эксплуатации приводят к интенсивному изнашиванию деталей, что во многом предопределяет качество получаемых волокон (обрыв, ворсистость, прочность, химическую неоднородность и др.) и производительность агрегата. Замена дорогостоящих деталей связана с затратами на их изготовление, простоями, необходимостью содержания резервного агрегата и т.п., что снижает производительность химического оборудования в целом.

Цель и задачи исследования. Изучение взаимодействия водорода с поверхностью металла представляет одно из важных направлений в области исследований механохимических поверхностных явлений. Здесь особый интерес представляют два аспекта. С одной стороны, это источники выделения водорода, с другой – кинетика «входа» и «выхода» водорода в металлах, когда в одном случае состояние водорода является молекулярным, а в другом – атомарным, и наоборот. Эта проблема существенна и с точки зрения создания метастабильных металл-водородных систем, так как водород, введенный в металл, может радикально изменить свойства последнего.

Исходя из изложенного целью настоящей работы является выявление механизма изнашивания рабочих поверхностей деталей при производстве химических (полиэфирных) волокон и разработка методов повышения износостойкости этих деталей. При трении пары металл – полимер вследствие каталитических, электрохимических и других процессов происходит распад компонентов полимера и в зоне трения появляются разнообразные продукты износа: газообразные, жидкие, твердые [1]. Среди газообразных продуктов износа имеется водород. Появление водорода в зоне контакта при трении металлов с полимерными материалами и металлов в среде смазки обусловлено его присутствием как в полимерах, так и в смазочных материалах.

Многочисленные исследования свидетельствуют о влиянии водорода на физико-механические свойства металлов. Так, в работе [2] показано снижение твердости стали в результате проникновения водорода. Существенные изменения при наводороживании претерпевают пластические свойства стали [3], резко падает ее ударная вязкость [4].

Значительное ухудшение механических свойств в результате наводороживания приводит к возникновению так называемой водородной хрупкости стали. Обнаружено водородное охрупчивание нержавеющей сталей с чисто аустенитной структурой. Разрушение при этом происходит под действием напряжений, которые могут иметь как статический, так и циклический характер (в последнем случае наступает водородная усталость).

Наводороживание при соответствующем возрастании давления газообразного водорода во внутренних полостях металла может вызвать расслоение стали. Этот вид разрушения наблюдается и при отсутствии внешней нагрузки.

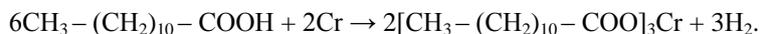
В отличие от известного явления – объемной водородной хрупкости в деталях машин, водородный износ имеет свои особенности:

- трение является одной из причин развития трибохимических реакций на поверхности и выделения водорода;
- поглощение водорода поверхностным слоем в результате резкого увеличения в нем скорости диффузии из-за деформирования и повышенной температуры;
- охрупчивание и диспергирование или полное разрушение поверхностного слоя стали.

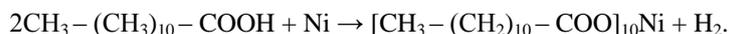
Выявлены следующие характерные черты водородного износа. Это явление связано с присутствием почти во всех органических веществах водорода, который может выделяться или из тел, образующих узел трения (полиэтилен, полиамиды, эфиры целлюлозы и т.д.), или из смазки, воды, топлива и других сред в процессе активированной трением реакции. Максимум адсорбции водорода на железе находится в зоне температур около 340 К, где начинается адсорбция ряда компонентов смазки [4].

Результаты исследований и их обсуждение. Анализ химических замасливателей (Лауракс-9 и Стеарокс-р), которые подаются в зону трения при формировании жгута волокна (см. рис. 1), показал, что причиной возникновения водорода является трибодеструкция отдельных компонентов замасливателей, и в первую очередь полиэтиленгликолевых эфиров лауриновой кислоты.

Образовавшаяся лауриновая кислота активно воздействует на поверхностные слои хромированных (серийных) деталей, выделяя свободный водород:



Химическая реакция при воздействии лауриновой кислоты на опытные детали, упрочненные самонапыляющимися сплавами на никелевой основе, протекает более пассивно:



Для подтверждения данного предположения были проведены следующие экспериментальные исследования. Серийные (хромированные) и опытные (упрочненные плазменным напылением самофлю-

сующимися сплавами типа ПГ-СР3 и ПГ-СР4 (ГОСТ 21448-75) образцы испытывались на установке, полностью моделирующей производственный процесс формирования жгута волокна.

После испытаний исследуемый образец снимали с установки трения, промывали и помещали в прибор, предназначенный для определения выделившегося из образца газа (рис. 2).

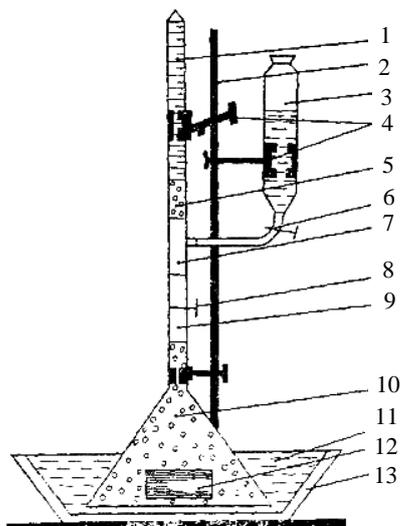


Рис. 2. Прибор для хранения наводороженных образцов и определения выделившихся из них газов:

- 1 – запаянная пипетка; 2 – металлический штатив;
- 3 – делительная воронка; 4 – держатели;
- 5 – прозрачная полимерная трубка; 6 – винтовой зажим № 1;
- 7 – тройник; 8 – винтовой зажим № 2; 9 – резиновые трубки;
- 10 – стеклянная воронка; 11 – спиртовой раствор;
- 12 – исследуемый образец; 13 – стеклянный сосуд

По истечении времени выдержки образца в приборе в верхней его части 1 собирался определенный объем газа. Этот газ подвергался дальнейшему хроматографированию. Анализ газов, выделившихся из исследуемых образцов, проводился газоадсорбционной хроматографией на хроматографе ХЛ-69.

Идентификация пика водорода на хроматограмме осуществлялась методом индивидуальных эталонных веществ [5], основанным на том, что введение в исследуемую смесь эталонного компонента приводило к увеличению высоты соответствующего пика по сравнению с высотой этого пика на хроматограмме, полученной до введения эталона. Результаты исследований представлены в таблице.

Результаты испытаний при трении хромированных и напыленных образцов на содержание в них водорода при трении со жгутом полиэфирного волокна

| № опыта | Продолжительность процесса трения, ч | Хромированные образцы | | | Напыленные образцы | | | Относительное содержание водорода, V_{xp}/V_n | Среднее относительное содержание водорода | Относительное содержание водорода, V/V' |
|---------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|--|---|-----------------------------------|--|---|---|---|
| | | общий объем газов, выделившихся из образца, V , мл | содержание водорода в газе, об. % | объем водорода в образце V_{xp} , мл/100 г | общий объем газов, выделившихся из образца, V' , мл | содержание водорода в газе, об. % | объем водорода в образце, V_n , мл/100 г | | | |
| 1 | 2,0 | 1,17 | 14 | 0,000187 | 0,11 | 3 | 0,0000030 | 62,3 | 4,6 | |
| 2 | 4,0 | 1,19 | 16 | 0,000249 | 0,20 | 6 | 0,0000040 | 62,2 | 2,7 | |
| 3 | 5,0 | 2,12 | 14 | 0,000290 | 0,08 | 5 | 0,0000050 | 58,0 | 2,8 | |
| 4 | 6,0 | 6,00 | 13 | 0,000274 | 0,13 | 4 | 0,0000050 | 54,8 | 3,2 | |
| 5 | 7,0 | 0,51 | 19 | 0,000110 | 0,07 | 3 | 0,0000020 | 55,0 | 6,3 | |
| 6 | 8,0 | 0,78 | 18 | 0,000160 | 0,07 | 3 | 0,000020 | 53,3 | 6,0 | |

Примечание. Среднее значение относительной износостойкости (V/V') равно 4,2, что согласуется с результатами производственных испытаний.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что продолжительность испытаний образцов на установке трения составила 2...8 ч, после чего они помещались в прибор (см. рис. 2) и выдерживались в течение пяти суток. Общее количество газов, выделившихся из хромированных (серийных) образцов, больше обще-

го количества газов, выделившихся из упрочненных (опытных) образцов, в 7...46 раз. Кроме того, из хромированных образцов и водорода выделяется больше, чем из упрочненных, примерно в 57,5 раза. Хроматограммы газов, выделившихся из исследуемых образцов, представлены на рисунке 3.

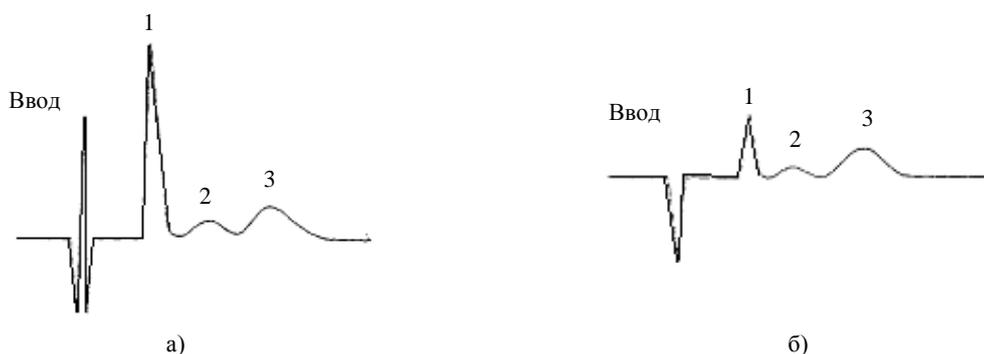


Рис. 3. Хроматограммы смеси газов, выделившихся из хромированных (а) и напыленных (б) образцов:
1 – водород; 2 – кислород; 3 – азот

Внедрение водорода в металл возможно в условиях взаимодействия поверхности металла с атомарным водородом, образующимся в момент выделения. Однако такое взаимодействие может быть следствием создания различных по своему характеру условий на границе металл – среда. Известно несколько таких условий, одним из которых является образование атомарного водорода и внедрение его в металл в результате химических реакций металлов с соединениями, имеющими в своем составе водород. Это условие наблюдается в процессе трения химического волокна и замазливателя с серийными деталями производственных агрегатов химической промышленности.

Адсорбированный на поверхности металла водород проникает в глубь металла, вспучивая его микрообъемы и ускоряя процессы разрушения (рис. 4, а). Иная картина наблюдается на деталях, упрочненных самофлюсующимися сплавами на никелевой основе (содержание никеля превышает 70 %). На рисунке 4, б показана поверхность детали, упрочненная сплавом ПГ-СРЗ, после длительного периода эксплуатации (в 3 раза превышающего срок службы серийных деталей). На поверхности виден характерный процесс пластического деформирования с практически отсутствующими следами водородного разрушения, что согласуется с данными таблицы.

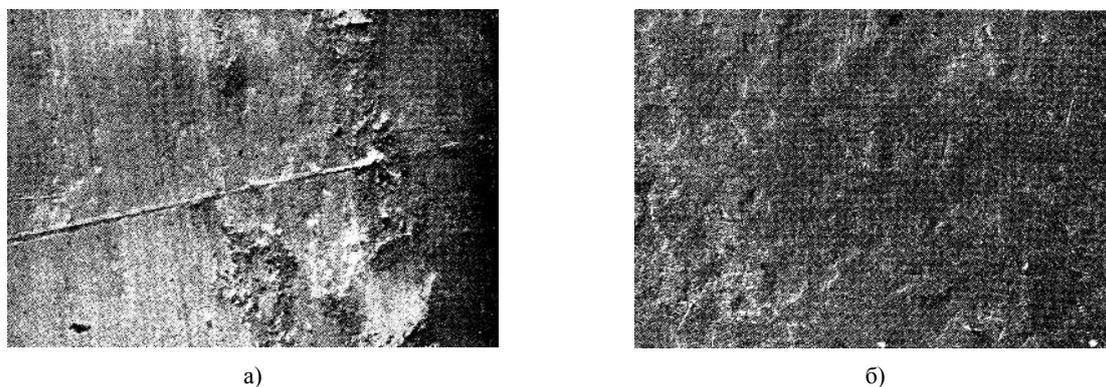


Рис. 4. Характер поверхности изнашивания деталей:
а – хромированных; б – напыленных × 4000

Для хрома характерно протекание экзотермических процессов с активным внедрением водорода и выделением тепла. Такие металлы принято называть «экзотермическими окклюдерами» (окклюзия – растворение газов в металлах). В то же время процесс растворения водорода в никеле сопровождается поглощением тепла и носит ярко выраженный эндотермический характер (никель относится к эндотермическим окклюдерам).

Экзотермические окклюдеры в большей степени, чем эндотермические, склонны к образованию гидридов. Количество поглощенного водорода в них равно сумме водорода, растворенного и пошедшего на образование хрупких металлоподобных гидридов. Для эндотермических окклюдеров количество поглощенного водорода практически равно количеству водорода, переходящему в твердый раствор.

Электронно-структурный анализ хромированных и напыленных образцов (см. рис. 4, а, б) показал, что для напыленных материалов поглощение водорода минимально и влияние его на характер разрушения практически неощутимо, в то время как на хромированной поверхности отчетливо видны участки вспучивания и разрушения.

Еще одной причиной, на наш взгляд, объясняющей меньшую склонность напыленных деталей к поглощению водорода по сравнению с хромированными, является высокая способность исследуемых сплавов к удержанию поверхностной защитной пленки в силу своей особой структуры, имеющей включения с интерметаллическими свойствами (сплавы не магнитны).

Проведенные исследования и полученные результаты позволили рекомендовать названные выше сплавы для упрочнения деталей (роликов) агрегатов штапельного производства Могилевского ПО «Хим-волокно» (см. рис. 1).

Длительные эксплуатационные испытания упрочненных деталей показали целесообразность выбранной технологии упрочнения новых и восстановления ранее изношенных (серийных) деталей. Опытная партия упрочненных роликов имела срок службы, в 3...4 раза больший хромированных.

На основании проведенных исследований и производственных испытаний можно сделать следующие **выводы**:

- при непрерывном скольжении жгута волокна по поверхности вращающегося ролика (при производстве химических волокон и нитей) в зоне трения протекают трибохимические процессы распада углеводородов замасливателя и полиэфирного волокна, в результате чего происходит наводороживание рабочих поверхностей деталей и их интенсивное разрушение;

- для хромированных поверхностей серийных деталей характерно протекание экзотермических процессов с активным внедрением водорода и выделением тепла;

- процессы же растворения водорода в никеле и его сплавах сопровождаются поглощением тепла и носят ярко выраженный эндотермический характер. В связи с этим покрытия из сплавов на основе никеля позволяют снизить интенсивность разрушения рабочих поверхностей деталей технологического оборудования химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Присевок, А.Ф. Теоретические и экспериментальные исследования механохимических процессов изнашивания деталей в химических и техногенных биокоррозионных средах / А.Ф. Присевок, Г.Я. Беляев // Теория и практика машиностроения. – 2006. – № 1. – С. 88 – 93.
2. Шелег, В.К. Исследование механохимических процессов водородного изнашивания деталей в химических и биокоррозионных техногенных средах / В.К. Шелег, А.Ф. Присевок, А.М. Гагасов // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф.: в 2-х ч.; ред.-кол.: С.А. Астапчик [и др.]. – Минск: Экоперспектива, 2007. – Ч. 1. – С. 48 – 55.
3. Создание композиционных водородостойких материалов: проблемы и пути решения / В.К. Шелег [и др.] // Сварка и родственные технологии: респ. межведомств. сб. науч. тр. – Минск: БГНПКПМ, 2006. – № 8. – С. 44 – 53.
4. Шелег, В.К. Водородостойкие защитные материалы для деталей трения машин и оборудования, работающих в техногенных водородосодержащих средах / В.К. Шелег, А.Ф. Присевок // Вестн. БНТУ. – 2007. – № 3. – С. 8.
5. Присевок, А.Ф. Технология формирования газотермических водородостойких покрытий: моногр. / А.Ф. Присевок. – Минск: УП «Технопринт», 2003. – 241 с.

Поступила 06.02.2009