

## **ВПЛИВ МЕРКАПТАНІВ БІОПАЛИВА НА ВОДНЕВЕ ЗНОШУВАННЯ ПОВЕРХОНЬ ТЕРТЯ**

Журавель Д.П., к.т.н.

Юдовинський В.Б., к.т.н.

Кюрчев С.В., к.т.н.

*Таврійський державний агротехнологічний університет*

Тел. (061) 42-13-54

**Анотація** - робота присвячена дослідженню впливу меркаптанів біопалива на водневе зношування поверхонь тертя.

**Ключові слова** – біодизель, біопаливо, водневе зношування, адсорбція водню.

*Постановка проблеми.* Подорожчання нафти на світовому ринку, а отже й продуктів її переробки ставить необхідність переходу на альтернативні види палив. Одним з таких видів палива є біопаливо. Це дозволить скоротити потребу нафтопродуктів не скорочуючи машинного парку й поліпшити екологічну ситуацію України.

Однак застосування нового виду палива не можливо без всебічного аналізу його фізико-хімічних властивостей і їхнього впливу на ефективність і надійність роботи, зокрема, паливної апаратури двигуна.

*Аналіз останніх досліджень.* Із всіх видів руйнування поверхонь при терті водневе зношування найбільше важко піддається вивченню, незважаючи на те, що воно виявляється у вузлах тертя машин різних галузей техніки й по широті прояву може бути порівнянне з абразивним зношуванням. Процеси, що відбуваються при водневому зношуванні, перебувають на стику таких галузей науки, як електрохімія, органічна хімія, каталіз, хімія полімерів і мастильних матеріалів, механохімія й ін. [1-5].

Водневе зношування залежить від концентрації водню в поверхневих шарах деталей трибоспряжень. Він виділяється з матеріалів пар тертя або з навколишнього середовища (мастильного матеріалу, палива, води й ін.) і прискорює зношування. Водневе зношування обумовлене наступними процесами, що відбуваються в зоні тертя:

інтенсивним виділенням водню при терті в результаті трибодеструкції матеріалів, які насичені воднем, що обумовлює безперервне надходження водню в поверхневий шар сталі або чавуну;

адсорбцією водню на поверхнях тертя;

дифузією водню в деформуємий шар сталі, швидкість якої визначається градієнтами температур і напруг, що створює ефект накопичення водню в процесі тертя;

особливим видом руйнування поверхні, пов'язаного з одночасним розвитком великої кількості зародків тріщин по всій зоні деформування й афектом накопичення водню, характерним для руйнування, що призводить до миттєвого утворення мілкодисперсного порошку матеріалу.

*Формулювання цілей статті.* Метою статті є встановлення впливу меркаптанів біопалива на водневе зношування поверхонь тертя різних матеріалів.

*Основна частина.* Область прояву водневого зношування досить велика. Практично всі тертьові поверхні сталевих і чавунних деталей містять підвищену кількість водню що в процесі роботи призводить до інтенсивності зношування. Наявність у повітрі парів води створює сприятливі умови для водневого зношування, не говорячи вже про розкладання в зоні контакту змащувального матеріалу, особливо це стосується біопалива.

Водневе зношування може бути викликано не тільки воднем, що утвориться при терті, але й воднем, що може утворитися при різних технологічних процесах – від плавки металів до різних електрохімічних процесів, при яких водень, що виділяється, дифундує в сталь. Наводнення сталевих виробів відбувається при електроосажденні кадмію, цинку, хрому й нікелю. Одним зі способів усунення наводнення при гальванічних покриттях є термообробка виробів при температурі 200 °С.

Для видалення окалини, продуктів корозії сталеві вироби піддають травленню в кислоті. Занурення сталі в розчин кислоти приводить до розчинення заліза на анодних ділянках і виділенню водню на катодних ділянках з одночасним проникненням водню в сталь. У результаті накопичення газоподібного водню на поверхні деталі можуть бути навіть спучування. Ступінь наводнення при травленні залежить від багатьох факторів:

стану сталі й особливо наявності в розчині навіть незначних кількостей (слідів) сірки, фосфору, миш'яку і т.д., які здатні сповільнювати реакції хімічної десорбції й, таким чином, збільшувати площу покриття воднем. Тому на практиці вибір інгібітору повинен бути ретельно продуманий, інакше можливе підвищення абсорбції водню.

При фосфатуванні водень накопичується в сталь. Необхідно регулювати у ванні вміст вільної кислоти й певних окисних агентів і тим самим знижувати кількість абсорбованого водню.

Водень, що проникнув у сталь, при терті буде поступово дифундувати в поверхню й викликати її зношування.

Розрізняють кілька видів водневого зношування. Б. А. Калачев ділить його на дві групи: зношування першого роду, обумовлене джерелами, які є у вихідному металі внаслідок підвищеного вмісту водню; зношування другого роду, обумовлене джерелами, які розвиваються в металі з підвищеним вмістом водню в процесі пластичної деформації. Зношування першого роду є оборотним і підсилюється з підвищенням швидкості деформації; зношування другого роду розвивається при малих швидкостях деформацій і може бути як оборотним, так і необоротним.

Теорії водневого зношування можна розділити на чотири групи.

1. Теорія тиску молекулярного водню, відповідно до якої зношування є результатом тиску молекулярного водню в макро- і мікропорожнинах, а також у тріщинах усередині металу. Тиск виникає в результаті молізації атомарного водню.

2. Адсорбційні гіпотези, що пояснюють зниження руйнівного напруження внаслідок зменшення поверхневої енергії усередині тріщин при адсорбції водню (водень діє на поверхнево-активні речовини).

3. Теорія взаємодії водню з решітками металу, де водень є різновидом дефекту, що знижує міцність когезійного металевого зв'язку.

4. Теорії, які засновані на взаємодії водню з дислокаціями, водень блокує дислокацію.

Для захисту металів від впливу водню при підвищених температурах і тисках рекомендуються наступні методи [3]:

введення в сталь сильних карбідоутворюючих елементів (хром, молибден, ванадій, ніобій і титан) для стабілізації карбідної складової й попередження зменшення вуглецю в сталі, відбувається своєрідна корозія сталі); футеровка сталі металами, що мають більш низьке проникнення водню (наприклад, мідь, срібло, алюміній, сталь 08X13, 12X18H10T и ін.).

Є речовини, малі добавки яких у метал сприяють проникненню в нього водню. Це можуть бути з'єднання сірки, сурми, миш'яку, селену, домішки сірководню й ін. Тому наявність зазначених речовин у сталі вкрай небажано.

Існують також інгібітори проникнення водню в метал. Багато полярних органічних сполук гальмують проникнення водню в метали при корозії й катодній поляризації. Так, дибензилсульфоксид при сильно негативних потенціалах катода відновлюється в дибензилсульфід і міцно адсорбується на поверхні металу. Механізм дії органічних інгібіторів проникнення водню полягає в тому, що при електролізі іони водню розряджаються на зовнішній поверхні адсорбованого шару органічних молекул, у результаті порушується безпосередній контакт іонів водню з поверхнею.

Водневе зношування являє собою еволюційний процес, спрямований на руйнування поверхонь тертя. Тертя створює умови для утворення дифузійно-здатного водню з мастильного матеріалу, палива, пластмаси, парів води й інших матеріалів. Далі тертя забезпечує адсорбцію водню на поверхню трибоспряження (сталевої або чавунної) шляхом створення ювенільних поверхонь. Тертя, завдяки деформації тонких поверхневих шарів, утворить гідридофільну зону на сталевій або чавунній поверхні деталі, що своєрідно «усмоктує» водень. У результаті тертя водень, що дифундує, концентрується на деякій глибині поверхні тертя, тобто в зоні високих температур. Глибина концентрації водню залежить від режимів тертя і матеріалів трибоспряжень.

Останнім етапом водневого зношування є своєрідне руйнування сталевих поверхні. Під нею одночасно утворюються численні тріщини, які, зливаючись, можуть миттєво перетворити поверхневі шари деталі в порошок. При водневому зкрихчуванні утвориться й розвивається тільки одна тріщина, що і приводить до руйнування деталі. Як бачимо, і тут є корінна відмінність водневого зношування від водневого зкрихчування.

При водневому зношуванні концентрація водню під поверхнею настільки велика, що ніяке інше джерело наводнення не може створити й десятої частки подібної концентрації.

На рис. 1 представлена залежність зміни відносної мікротвердості сталі від часу наводнення.

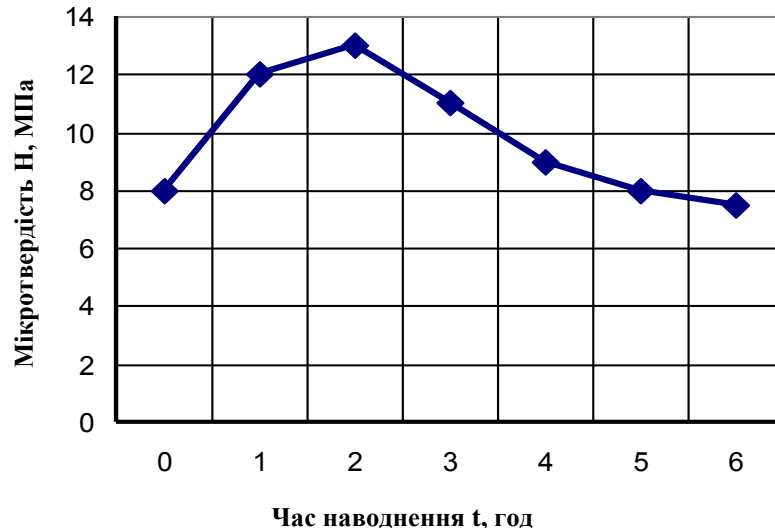


Рис. 1. Залежність зміни відносної твердості сталі від часу наводнення.

Мікротвердість збільшується в перший період (1,5 ч) наводнення, коли відбувається процес насичення сталі воднем, що супроводжується зміцненням поверхневого шару. Далі мікротвердість при наводненні падає й стає менше вихідної. Зменшення мікротвердості сталі при насиченні її воднем свідчить про розпушення її поверхневого шару, зниження зносостійкості.

Залежність кількості накопиченого водню в сталі від часу наводнення приведено на рис. 2.

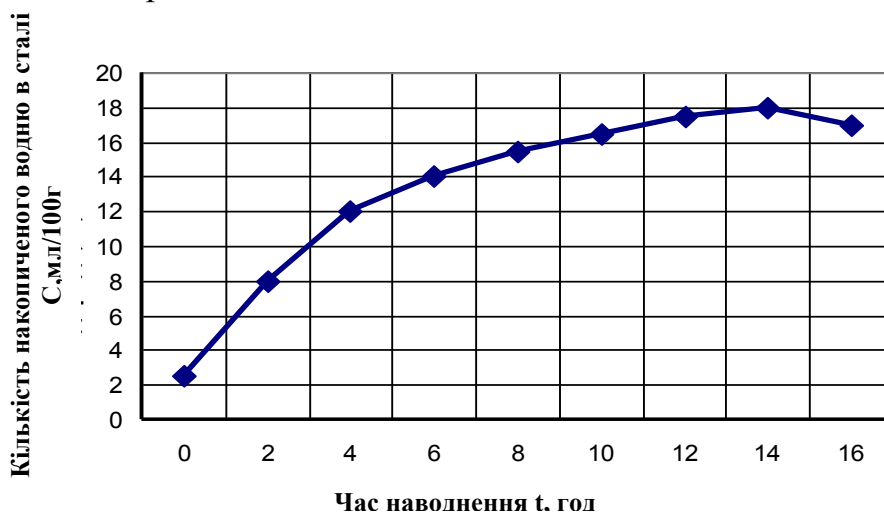


Рис. 2. Залежність кількості накопиченого водню в сталі від часу наводнення

Дослідження показали, що інтенсивність зношування при наводненні спочатку може зменшитися на незначну величину, а надалі збільшиться на

два порядки. Установлено також, що при наводненні значно зменшується навантаження до заїдання сталевих зразків при терті із бронзою рис. 3.

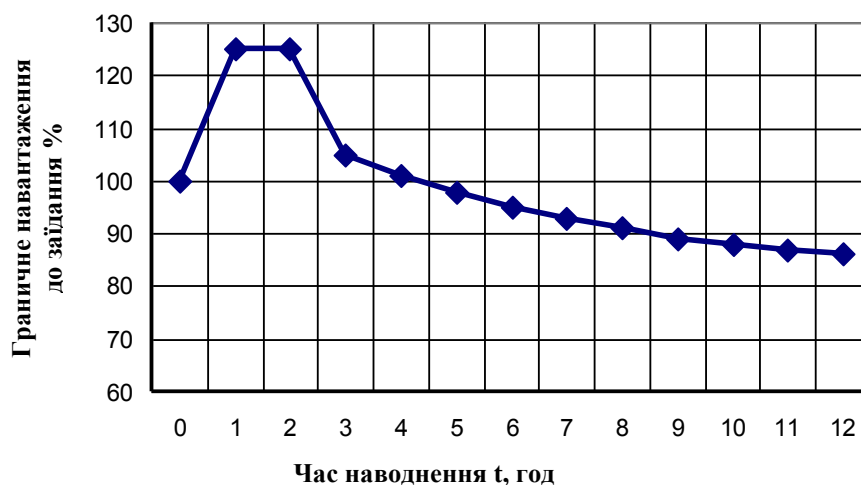


Рис. 3. Залежність граничного навантаження до заїдання від часу наводнення сталі

З наведеної залежності слідує, що найбільше падіння навантаження до заїдання відбувається після 4...5 годин наводнення.

Одним з основних факторів, що визначають формування гідридофільної зони, є структура металу і її зміни, що відбуваються при терті, а також хімічний склад металу. Зміни, що відбуваються в поверхневому шарі металу при терті, приводять до складних структурних перетворень і зростання дефектності, що впливає на поведінку водню в цій зоні.

Розчинність водню в металі залежить від щільності упаковки атомів в решітці металу. Чим більша щільність в упаковці атомів в решітці металу, тим вище її енергетичний рівень, тим більше може бути зв'язано водню у вигляді протонів. Тому розчинність водню в  $\gamma$ -залізі вище, чим в  $\alpha$ -залізі, дифузія – на оборот. Розчинність і поглинання водню мількозернистою сталлю вище, чим крупнозернистою, однак дифузія водню із збільшенням дисперсності структури значно зменшується. Розчинність водню в аустеніті більше ніж у фериті і значно більше чим у мартенситі. Швидкість дифузії водню в фериті більше чим швидкість дифузії в аустеніті. Цей факт пояснюється особливостями будови кристалічної решітки. Більш щільне розміщення атомів в гранецентрованій решітці аустеніту запобігає руху атомів водню. Низька розчинність водню в сталі зі структурою мартенситу полегшує молізацію водню в мікропустотах.

Поглинання водню сталлю залежить в основному від дефектності структури кристалічної решітки і наявності в ній колекторів, де міг би накопичуватись молекулярний водень, який обумовлює збільшення тиску, що в кінцевому випадку призводить до скрихчування сталі. Процесу дифузії посилять процеси розвитку дислокацій.

Встановлено, що вуглеводневі сталі 20,40,У8 і У12 зі структурою пластинчатого перліта мають малу воднепроникненість при високих температу-

рах  $375^{\circ}\text{C}$  і більше і високу – при низьких [2]. Хімічний склад також, як і структура сталі, впливає на дифузію водню в сталь, на його розчинність в решітці сталі і поглинання колекторами. На дифузію кожного елемента впливає присутність інших елементів. Пояснення цього полягає в тому, що одні елементи змінюють кристалічну решітку заліза, через яку проходять інші. Присутність одних елементів в сплаві, наприклад нікелю, збільшує проникненість, інших, наприклад міді – зменшує.

Хіміко-термічна обробка сталей також грає істотну роль в процесі наводнення. Так, наприклад, насичення стальної поверхні вуглецем(цементация) сприяє подальшому наводненню на 10% більше, чим у випадку борирування (насичення бором) [3]. Дифузія водню збільшується зі збільшенням кількісного складу вуглецю в сталі до 0,9%, а потім зменшується.

Більшість легуючих елементів в сталі незначно впливають на дифузію в ню водню. Енергія активації дифузії водню в нікелеву сталь 35НЗ, в якій налічується 3,25 % нікелю складає 75,6 кДж/моль, а в сталі 40Х, в якій налічується 0,89 % хрому, енергія активації складає 186,1 кДж/моль. Легуючі елементи, які утворюють хімічні з'єднання (гібриди) впливають на спроможність сталі поглинати водень. Наприклад, гідроутворюючі домішки титану, ніобія інших елементів утримують атомарний водень в стані твердої складової, сповільнюючи його десорбцію і з металу, тим самим сповільнюють перехід водню у молекулярну форму.

Слід розрізнити три випадки наводнення:

1. Наводнення металу з недеформованою решіткою;
2. Наводнення металу з деформованою решіткою (наклепаного);
3. Наводнення в процесі деформації металу.

Інтенсивність наводнення збільшується від першого до третього випадку.

Незначні деформації мало сприяють дифузії водню і подальшому водневому скрихчуванню. Значні деформації викликають розриви кристалічної решітки з утворенням дефектів у вигляді мікропустот у суцільному металі. На стінках таких дефектів відбувається молізація водню, що призводить до виникнення великих пружних сил, що призводить до руйнуванню металу.

Коли дифузійна рухливість водню мала, він здатний утримувати дислокації. Під впливом циклічних навантажень розподіл водню в металі збільшується в зоні максимальних напруг.

Крім температури, напруг і дефектів на накопичення водню впливає збільшення активної площі контактною поверхні. Це відбувається при пластичній деформації мікронерівностей металу й утворення додаткового числа активних центрів внаслідок виходу на поверхню дислокацій і вакансій, що полегшує процес дисоціації адсорбованого металом водню.

*Висновки.* Проведені дослідження впливу меркаптанів на поведінку поверхневих шарів різних металів показали, що:

1. Чисті метали (алюміній, мідь) дуже сильно підвержені впливу меркаптанів.

2. Аналогічний вплив меркаптанів спостерігається на сплави алюмінію й міді.
3. Із чавунів, найбільшу чутливість до меркаптанів, мають чавуни з феритною металевою основою.
4. Відсутність окисних плівок на поверхнях сталей запобігає розпаду вуглеводнів, з вільним виділенням водню.
5. Наявність хрому, у межах 1-3%, що є каталізатором водневого зкрихчування, підвищує чутливість хромистих сталей до меркаптанів.

#### Литература

1. *Поляков А.А.* Защита от водородного износа в узлах трения / *А.А.Поляков.* – М.: Машиностроение, 1980.-387с.
2. *Саблина З.А.* Состав и химическая мобильность моторных топлив / *З.А. Саблина.* – М.: Химия, 1972. – 360с.
3. *Гаркунов Д.Н.* - Триботехника / *Д.Н. Гаркунов.* – М.: Машиностроение, 1985.424 с.
4. *Хебда М.*- Справочник по триботехнике.- Т.1. Теоретические основы. / *М. Хебда, А.В. Чичинадзе* // – М.: Машиностроение, 1989. – 400 с.
5. *Хебда М.* - Справочник по триботехнике.- Т.2. Смазочные материалы техника смазки, опоры скольжения и качения / *М. Хебда, А.В.Чичинадзе.* - М.: Машиностроение, 1990. – 416 с.
6. *Журавель Д.П.*- Моделювання хіммотологічних та триботехнічних процесів в спряженнях тертя / *Д.П. Журавель, В.Б. Юдовінський* //Праці ТДАТА. – Мелітополь, 2007. – Вип.7. Том 3. – с.30-38.
7. *Дидур В.А.*- Особенности эксплуатации мобильной сельскохозяйственной техники при использовании биодизельного топлива / *В.А. Дидур, В.Т. Надькто, Д.П. Журавель* // Тракторы и сельхозмашины.- Москва, 2009. Вып 3.-с. 3-6

### **ВЛИЯНИЕ МЕРКАПТАНОВ БИОТОПЛИВА НА ВОДОРОДНОЕ ИЗНАШИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ**

**Журавель Д.П., Юдовинский В.Б., Кюрчев С.В.**

**Аннотация** - работа посвящена влиянию меркаптанов биотоплива на водородное изнашивание поверхностей трения.

### **INFLUENCE OF BIODIESEL MERCAPTAN ON THE HYDROGEN WEAR OF SURFACES FRICTION.**

**D. Zhuravel, V. Yudovinskiy, S. Kurchev**

#### *Summary*

**Work is devoted to influence of biodiesel mercuptan on the hydrogen wear of surfaces friction.**