

STANISŁAW ŚCIESZKA  
ANTONI JANKOWSKI  
INSTYTUT MECHANIZACJI GÓRNICtwo  
POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
GLIWICE

#### uwAGI O ZUŻYCIU WODOROWYM W HAMULCACH CIERNYCH

W referacie przedstawiono mechanizm zużycia wodorowego stali trącej się po kompozytowych materiałach ciernych. Zaproponowano środki dla ograniczenia intensywności tego rodzaju zużycia.

##### 1. Wprowadzenie

W wielu hamulcach charakteryzujących się okresowo wysokim obciążeniem termicznym elementów ciernych oraz w szeregu badań hamulcowych materiałów ciernych [1,4,5] występowało zjawisko przenoszenia materiału bieżni /najczęściej stali lub żeliwa/ na powierzchnię kompozytowych tworzyw ciernych. Zjawisko nametalizowania czyli tworzenia się narostów z materiału bieżni wywołuje zawsze niekorzystne zmiany w systemie tribologicznym, np: wzrost intensywności zużycia, iskrzenie, zmianę charakterystyki tarcia i inne. Zakłócenie funkcji systemu tribologicznego oddziałuje na cały węzeł cierny /hamulec/, powoduje obniżenie jego trwałości i niezawodności. Eliminacja metalizowania w tego typu parach ciernych jest możliwa poprzez poznanie jego mechanizmu i osiągnięcie zdolności sterowania procesami, które składają się na ten efekt końcowy. Prowadzone badania [4,5] wykazały, że jedną z przyczyn intensywnego metalizowania jest proces nawodowania powierzchni stali lub żeliwa i obniżenie własności mechanicznych warstwy przypowierzchniowej tych materiałów, a w następstwie tego przeniesienie zniszczonych mikroobjętości materiału metalowego na tworzywo cierne. Mechanizm przenoszenia może mieć charakter [5]:  
a/ mechanicznego nanoszenia, nalepiania i wgniatania w warstwę wierzchnią

tworzywa drobnych luźnych cząstek żelaza i tlenków, jedna na drugą, a następnie ich spiekania,

b/ odhezyjnego oddziaływania między narostem a nawodorowaną /odwęgloną/ warstwą stali, tworzenia i ścinania szpecieli pod powierzchnią stalowej bieźni.

Wpływ wodoru na własności metali a w szczególności stali jest znany [2], jednakże nie było wiadomo, jaki jest wpływ wodoru na własności systemu tribologicznego /stal - tworzywo/, brakowało także informacji o tym, że wodór w procesie tarcia może wydzielić się ze smaru lub tworzywa.

Proces zużycia wodorowego a raczej proces wzrostu intensywności zużycia, spowodowany obecnością wodoru w systemie tworzywo cierne - stal, można podzielić na trzy etapy:

- 1/ tribodestrukcja tworzywa ciernego i wydzielanie się produktów destrukcji, między innymi wodoru,
- 2/ adsorpcja i chemisorpcja wodoru na powierzchni stali,
- 3/ dyfuzja wodoru w warstwie wierzchniej stalowej bieźni, obniżenie jej własności mechanicznych oraz tworzenie narostów na tworzywie.

## 2. Tribodestrukcja tworzyw ciernych

W czasie tarcia tworzywa kompozytowego o lepiszczu żywicznym następuje jego mechaniczna i termiczna destrukcja oraz zachodzą reakcje termoutleniające aktywowane dynamicznymi obciążeniami. Wielkocząsteczkowe, organiczne lepiszcza w procesie tarcia pod wpływem działania wysokich temperatur i nacisków ulegają rozkładowi. Uważa się, że tzw. zużycie cieplne tworzywa obejmuje grupę zjawisk fizycznych i chemicznych oraz towarzyszących im wymuszeń mechanicznych, między innymi: odparowanie, topnienie, sublimację, pirolizę, kraking, utlenianie, eksplozję [3,5]. Kraking zachodzi w temperaturze około 673 K przy podwyższonym ciśnieniu i w jego rezultacie, w wyniku rozerwania międzycząsteczkowych wiązań molekularnych wyjściowych i syntezy powstałych rodników w nowe cząsteczki, powstają przede wszystkim produkty ciekłe. Piroliza zachodzi w temperaturze 973 + 1073 K przy normalnym ciśnieniu i charakteryzuje się dużymi ilościami produktów gazowych. Gazowe produkty organiczne, najczęściej związki typu  $CH_4$ , spalają się, stwarzając warunki do powstawania eksplozji i palenia się tworzywa.

Analiza chromatograficzna, termogravimetryczna i różnicowa analiza cieplna przyniosły cenne informacje o wpływie działania ciepła na materiały cierne. Dane te najbardziej dotyczą organicznych, wielkocząsteczkowych składników zawartych w tworzywie. Różnym zakresem temperatur można przypisać pewne charakterystyczne reakcje chemiczne i przemiany [3,4] i tak:

- a/ w zakresie 473 + 573 K następuje odparowanie wody zaadsorbowanej, luźno związanej i pochodzącej z reakcji polikondensacji oraz wydzielanie nadmiaru fenolu, krezoli i innych reagentów  $CH_2O$ . W procesie utleniania, przyspieszonym wysoką temperaturą i obecnością pary wodnej, następuje wydzielanie wodoru  $/Me+H_2O \rightarrow MeO+H_2/$ ;

- b/ w zakresie 673 + 723 K następuje rozkład i degradacja żywic na fenol, benzen, toluen, ksylen, krezol, tlenek węgla, a w wyniku wtórnego utleniania tych produktów powstaje wodór;
- c/ w zakresie 873 + 923 K wydziela się mieszanina  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , zachodzi skoksowanie żywic na pirowęgiel, pirografit i sadzę. Następnym etapem karbonizacji żywic w obecności  $H_2O$  jest utlenianie  $C+H_2O \rightarrow CO_2+2H_2$  i dalsze wydzielanie wodoru. Jak z tego widać procesowi tarcia, charakterystycznemu dla hamulców ciernych, towarzyszy wydzielanie się wodoru.

Można ograniczyć ilość wydzielających się gazowych, małocząsteczkowych produktów zużycia i wodoru, jako rezultatu ich wtórnych przemian, usuwając z tworzywa ciernego te składniki, które ulegają szybkiej destrukcji /np. kauczuk/ lub wprowadzając do tworzywa ciernego związki przyspieszające proces sieciowania w trakcie tarcia /np. 10 % chlorku chromu [4]/. Uzyskane w wyniku takiej modyfikacji nowe punkty równowagi między destrukcją i sieciowaniem w warunkach pracy hamulca są jedną z form podnoszenia trwałości tego węzła tarcia.

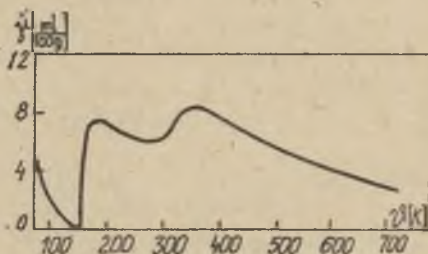
Jak wykazały badania tribologiczne [4,5], wprowadzenie do tworzywa ciernego tlenku miedzi /od 2 do 30 % wagowo/ zahamowuje proces nametalizowania przeciwpartnera [4], ponieważ wydzielający się wodór redukuje w wysokiej temperaturze tlenki miedzi do miedzi metalicznej. Zdolność miedzi do rozpuszczania wodoru jest nieznaczna, i tak 100 g miedzi w temperaturze 673 K i ciśnieniu atmosferycznym rozpuszcza tylko 0,006 mg wodoru. Tworzące się na powierzchni stali warstewki miedzi stają się barierą zatrzymującą proces adsorpcji i dyfuzji wodoru do stali [5]. Podobny efekt uzyskuje się wprowadzając do systemu tribologicznego proszek  $CaF_2$ . Wolny wodór w systemie tribologicznym wchodzi w reakcję z fluorem, tworząc związek fluorku wodoru HF, który jest trwały nawet w bardzo wysokiej temperaturze [4].

### 3. Adsorpcja i chemisorpcja wodoru na stali

Wodór adsorbuje się na powierzchni stali lub żeliwa w zależności od jej wypełnienia innymi substancjami. Zmiany warunków adsorpcji wodoru, np. w wyniku zmiany temperatury powierzchni i zmiany ilości wolnych na niej miejsc, decydują o ilości dyfundującego do stali wodoru i intensywności procesu zużycia wodorowego. Wiadomo, że maksimum adsorpcji wodoru na żelazie zachodzi w strefie około 343 K /rys.1/, tj. w strefie, gdzie zaczyna się desorpcja szeregu składników smaru, zanieczyszczeń organicznych, niskocząsteczkowych produktów destrukcji tworzyw; desorpcja kończy się w temperaturze około 400 K. Wodór zaś w dalszym ciągu adsorbuje się do temperatury około 700 K i wyższej. Dlatego w temperaturze do 400 K wodór adsorbuje się w małych ilościach na powierzchni stali, dopiero w temperaturze wyższej, gdy wzrasta ilość wolnych miejsc na powierzchni, wodór ma możliwość zajęcia dużej liczby adsorpcyjnych miejsc. W tych warunkach koncentracja wodoru w stali znacznie rośnie, wodór dostaje się



w zarodki pęknięć, jamy, granice międzykrystaliczne i inne defekty struktury stali. Objętość tych defektów zmienia się z uwagi na periodyczne deformowanie warstwy przypowierzchniowej w procesie tarcia.



Rys. 1. Izobara adsorpcji wodoru na proszku żelaza przy ciśnieniu 1047 [hPa] [4]

Jeżeli np. w takiej wewnętrznej jamie tworzy się wodór cząsteczkowy, to nie ma on możliwości wyjścia z powrotem, rozpieiera jamę, powstają wysokie naprężenia aż do zniszczenia mikroobjętości stali.

Adsorbowanie wodoru na powierzchni stali może zostać ograniczone przez wytworzone w czasie tarcia lub zewnętrzne pole elektrostatyczne.

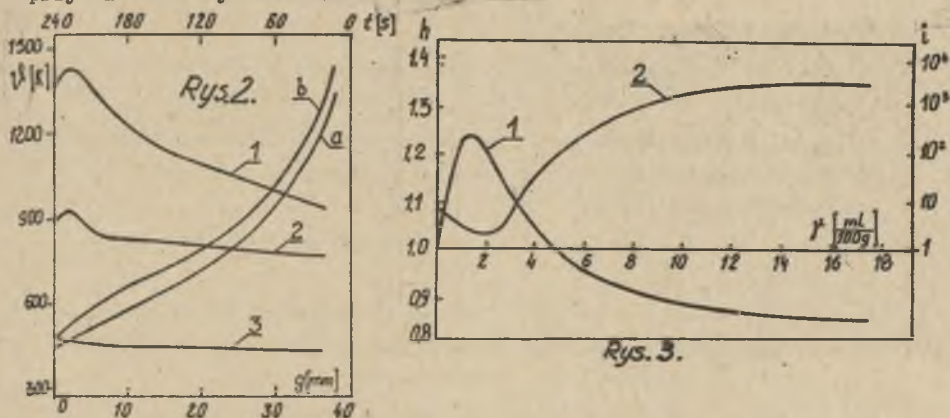
Elektryczny dodatni potencjał na próbce stalowej będzie odpychał dodatnie jony wodoru  $H^+$  i odwrotnie, ładunek ujemny będzie zwiększał adsorbację wodoru na stali i jego koncentrację w warstwie wierzchniej bieżni hamulca.

#### 4. Dyfuzja wodoru w stali i tworzenie narostów na tworzywie

Eksperymentalnie wykazano [4], że przy tarcu pary stal - tworzywo cierne ma miejsce znaczne nawodorowanie bieżni stalowej. Zawartość wodoru w stali rośnie 3 do 6 razy. Stwierdzono także, że w warstwach wierzchnich zawartość wodoru jest wyższa niż w całej objętości metalu [5]. Proces nawodorowania zależy od wielkości operacyjnych systemu tribologicznego: nacisku, prędkości ślizgania, pola temperatur i czasu. Bardzo intensywnemu nawodorowaniu ulegają warstwy metali położone na głębokości od około 0,3 do 3 mm [4]. Dyfuzja wodoru w bieżni hamulca powodowana jest przez: gradient stężenia wodoru, gradient naprężeń i temperatury. Dyfuzja wodoru odbywa się w stronę najwyższej temperatury, ale strefa największej koncentracji wodoru nie znajduje się na powierzchni tarcia. Ponieważ procesy hamowania odbywają się cyklicznie, rozdzielone okresami chłodzenia, to najwyższa średnia /w czasie/ temperatury znajduje się pod powierzchnią tarcia. Rozkład temperatury w warstwie wierzchniej w czasie chłodzenia przykładowo przedstawia rys. 2.

Dyfuzja wodoru w stali zależy od jej wewnętrznej struktury; ogólnie jest łatwiejsza w stalach ferrytycznych niż w stalach austenitycznych oraz w stalach odkształczanych na zimno niż w wyżarzanych. W zahartowanych...

słabo odpuszczanych stalach węglowych kruche pękanie może wystąpić nawet przy bardzo małych ilościach wodoru.



Rys. 2. Rozkład temperatury w czasie chłodzenia w funkcji odległości od powierzchni tarcia [4], t - czas chłodzenia, - temperatura, g - odległość od powierzchni tarcia, 1 - po 15s chłodzenia, 2 - po 80s chłodzenia, 3 - po 240s chłodzenia

Rys. 3. Przebieg zmian mikrotwardości i zużycia - w zależności od zawartości wodoru w warstwie wierzchniej stali 45 [4], 1 - zmiana względnej mikrotwardości, h, 2 - zmiana względnej intensywności zużycia, i.

Wprowadzenie do stali dodatków takich jak: chrom, tytan i wanał obniża przenikanie wodoru, a takich jak: siarkowódór, związki arsenu, selenu i antymonu zwiększa intensywność dyfuzji.

Dolna granica wpływu wodoru na obniżenie odporności na zużycie części maszyn znajduje się w przedziale zawartości wodoru od 1 do 2 ml na 100g metalu, dla stopów na bazie żelaza. Wskaźnik ten uwzględnia także wódór pochodzący z procesu metalurgicznego, którego ilość bardzo się waha i może dochodzić do 2 ml/100g. Tylko niektóre stale /z wytopu próżniowego/ zawierają znacznie mniejszą ilość wodoru, co prawdopodobnie jest jednym z czynników ich wysokiej odporności na zużycie. Wskutek nagrzewania podczas tarcia warstwy wierzchniej wódór dyfundując z rdzenia materiału do strefy nagrzania podwyższa jego koncentrację w tej strefie i zwiększa zużycie /rys. 3/. Przedstawione wyniki badań jednoznacznie uzależniają odporność na zużycie stali od zawartości wodoru w jej warstwie wierzchniej i potwierdzają tezę, że w parach ciernych, w których w wyniku tribochemicznych procesów następuje wydzielanie wodoru należy, w etapie konstruowania i doboru materiałów, uwzględnić możliwość wystąpienia eksploatacyjnego nawodorowania warstwy wierzchniej elementów systemu tribo logicznego i związane z tym zakłócenia pracy systemu.

## LITERATURA

- [1] Broś J., Ścieszka S.: The investigation of factors influencing dry friction in brakes. *Wear*, 41, 1977.
- [2] Karpenko G., Kripiakewicz R.: Wliwianie wodoroda na swojstwa stali. Izd. Metallurgizdat, Moskwa 1962.
- [3] Krasowski M.: Badania wpływu niektórych żywic i napełniaczy na własności cierno-zużyciowe tworzyw na klocki hamulców pojazdów szynowych. Rozprawa doktorska, Kraków 1977.
- [4] Poliakow A.A.: Sb. "Issledowanie wodorodnogo iznosa". Izd. Nauka, Moskwa 1977.
- [5] Ścieszka S.: Problemy hamowania maszyn wyciągowych. Studium ważniejszych zjawisk tribologicznych w parze ciernej tworzywo hamulcowe - stal. *ZN Pol.Śląskiej*. Z. 75, Gliwice 1976.
- [6] Weintraub M., Anderson A.: *Wear of Resin Asbestos Friction Materials*. *Advances in Polymer Friction and Wear*. Plenum Press. 1974.
- [7] Moron D., Bark L., Percival S.: Polymer changes during friction material performance. *Wear*, 41, 1977.

РАСХОД ВОДОРОДА ТОРМОЗНОЙ ДОРОЖКИ, КАК ПРИЧИНА  
МАЛОЙ ПРОЧНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ТОРМОЗОВ  
ПОДЪЕМНЫХ МАШИН

R e z y m e

В докладе представлен механизм расхода водорода стали трущейся по составных фрикционных материалах  
Были предложены средства для ограничения интенсивности такого рода расхода.

HYDROGEN WEAR OF BRAKING PATH  
AS A REASON OF LOW DURABILITY AND LOW OPERATION  
EFFICENCY OF HOIST BRAKES

S u m m a r y

The paper deals with work of hydrogen wear of steel on its rubbing against composite friction materials. Methods to limit intensity of such a type of wear have been also given.