

## ХИМИЯ

УДК 621.793.7

### МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ДЕТАЛЕЙ ПРИ ТРЕНИИ В ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

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

*Представлены результаты теоретических экспериментальных исследований механохимической модели механизма водородного изнашивания; установлены закономерности протекания трибохимических реакций; определены пути выделения, проникновения и взаимодействия водорода с металлами и сплавами при трении. Введено понятие о биохимическом взаимодействии, бактериальной коррозии и наводороживании металлов. Обоснована методика выбора материалов и методов защиты металлов от воздействия водорода. Предложены основные направления по созданию и выбору композиционных водородостойких сплавов.*

**Введение.** Всесторонние исследования систем металл – водород обусловлены уникальными свойствами водорода, который растворяется практически во всех металлах (за исключением золота и ртути), вызывая изменение их физических, механических и эксплуатационных характеристик. Предельная простота электронных свойств и малая масса атомов водорода делают системы водород – металл уникальными для изучения широкого класса проблем.

В большинстве случаев водород, локализованный в междоузлиях металлической матрицы и сравнительно слабо искажающий решетку, с точки зрения статистических свойств, реализует модель взаимодействующего «решеточного газа» [1, 2]. Это открывает возможность на основе изучения фазовых превращений в водородной подсистеме исследовать класс фазовых превращений, сопровождающихся изменением структуры матрицы. Большая подвижность водорода в металле делает эти системы уникальными для изучения диффузии атомов в твердых телах.

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, в другом – атомарным, и наоборот. Эта проблема существенна и с точки зрения создания метастабильных металлводородных систем, так как водород, введенный в металл, может радикально изменить свойства последнего.

**Методика проведения исследований.** Системы металл – водород могут служить моделью для изучения явлений диффузии в твердом теле. Установлено, что для этой системы характерны наибольшие изотопические эффекты и наименьшая энергия активации [2]. Коэффициент диффузии водорода в некоторых переходных металлах и сплавах при комнатной температуре превышает известные значения для равновесных твердотельных систем. Однако количественное описание фазового перехода  $\alpha - \alpha'$  водорода в металлах было дано совсем недавно. Соединения металл – водород служат моделью систем, в которых фазовый переход происходит благодаря силовому упругому взаимодействию. Искажения решетки от внедрения атома водорода создают распространяющееся поле деформаций, вызывают макроизменения как объема, так и постоянной решетки и обуславливают притягивающее взаимодействие.

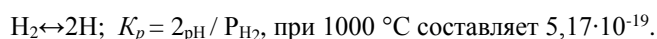
По характеру взаимодействия с водородом металлы можно разделить на следующие группы:

- 1) щелочные и щелочноземельные, образующие с водородом соленоидные гидриды, которые аналогичны соответствующим галоидам;
- 2) германий, мышьяк, сурьма, кремний. С ними водород образует гидриды, аналогичные углеводородам. К таким соединениям принадлежат  $AsH_3$ ,  $SiH_4$  и др.;
- 3) железо, хром, никель, медь, молибден, кобальт, платина, магний и алюминий, которые растворяют водород с образованием истинных растворов (эндотермические окклюдеры);
- 4) редкоземельные (Ti, Zr, Th, Hf, V, Nb, Ta, U), образующие с водородом псевдогидриды. Их также называют изотермическими поглотителями и экзотермическими окклюдерами.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Процесс проникновения водорода в металл состоит из нескольких этапов [3, 4]:

- 1) конденсация газообразного водорода на поверхности металла (физическая адсорбция);
- 2) диссоциация на поверхности молекул на отдельные атомы (активированная адсорбция, хемосорбция);
- 3) переход атомов через поверхность внутрь металла (растворение водорода в металле);
- 4) перенос атомов водорода с поверхности вглубь металла.

Если поверхность твердого тела соприкасается с газом, то концентрация газа на поверхности почти всегда выше, чем в газовой фазе. Это явление (адсорбция) связано с обрывом межатомных связей у атомов на поверхности металла. Природа связи с газами атомов металла, выходящих на поверхность, неодинакова. При низких температурах, когда кинетическая энергия молекул газа невелика, наблюдается физическая адсорбция. В этом случае каждая молекула газа удерживается на поверхности твердого тела вандерваальсовыми силами, которые имеют малые значения, и действие их распространяется на много слоев атомов. При повышенных температурах физической адсорбцией водорода на металлах можно пренебречь. В этих условиях происходит химическая адсорбция водорода, обусловленная образованием прочных химических связей между газом и поверхностными атомами, для чего необходимо сближение атомов и преодоление активационного барьера. Силы химических связей действуют на очень малом расстоянии, не превышающем размеров молекулы, поэтому хемосорбция всегда мономолекулярна, а условия протекания хемосорбции водорода зависят от природы металла, поэтому молекулярный водород, даже при высоких давлениях и температурах не проникает в металл. Необходима диссоциация его на атомы:  $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$ . Следовательно, концентрация растворенного водорода будет зависеть от парциального давления молекулярного водорода и степени его термической диссоциации, которая изменяется с температурой. Термическая диссоциация водорода при температурах до 1000 °С очень мала (константа диссоциации реакции):



Таким образом, насыщение металла водородом происходит не путем термической диссоциации молекулярного водорода в газовой фазе, а благодаря диссоциации водорода на поверхности металла и образованию различных химических комплексов в результате каталитического действия металла. Даже при сравнительно невысоких температурах (300...600 °С) наблюдается интенсивное насыщение и проникновение водорода в металл, поскольку скорость распада молекул водорода на атомы на поверхности намного превосходит скорость распада в газовой фазе, так как взаимодействие водорода с металлами и сплавами тесно связано с их электронным строением, электронной конфигурацией атомов, располагающихся в углах кристаллической решетки металла. При растворении водорода в металле изменяются энергетические условия в металлической матрице. Благодаря наличию протонного газа меняются эффективные радиусы ионов в узлах кристаллической решетки и зазоры между ними, а заряд ионов вследствие экранизации электронами становится намного меньше заряда протона.

Растворение газа в металлах происходит до тех пор, пока не установится его определенная концентрация, соответствующая состоянию равновесия с окружающей средой. Любое изменение внешних условий сопровождается газовой выделением или газопоглощением в зависимости от того, какой из этих процессов может вновь привести к равновесному состоянию. При электролитическом насыщении водород распределяется неравномерно, главным образом в поверхностном слое металла. При этом он концентрируется в стали по границам зерен, границам раздела карбид – матрица, в порах, во внутренних трещинах, около включений, создавая большие давления, поскольку при комнатной температуре растворимость водорода в кристаллической решетке железа незначительна. При высокотемпературном наводороживании дефекты кристаллической решетки не играют решающей роли в процессах адсорбции, определяющими факторами в этом случае являются электронная структура металлов и способность элементов и других фаз образовывать химические соединения с водородом. При сравнительно невысоких температурах, наоборот, дислокации и другие дефекты кристаллической решетки металла играют значительную роль при наводороживании. С увеличением содержания углерода в стали растет содержание карбидной фазы, в которой водород практически нерастворим и, соответственно, уменьшается количество ферритной составляющей, что приводит к снижению растворимости водорода при высокотемпературном наводороживании. Одновременно увеличиваются межфазовые поверхности раздела, в результате чего содержание водорода при электрохимическом насыщении возрастает. Растворимость водорода в металле меняется с изменением давления газа по закону квадратного корня, т.е. она прямо пропорциональна парциальному давлению атомарного водорода в газовой фазе. Процесс растворения водорода в эндотермических оклюдерах сопровождается значительным поглощением теплоты, что в соответствии с принципом Ле-Шателье указывает на увеличение растворимости с повышением температуры.

**Взаимодействие водорода с поверхностью металла в узлах трения технологического оборудования.** Известно, что трение создает условия для образования диффузионно-свободного водорода из смазочного материала, топлива, пластмассы, паров воды, полимеров и других материалов. К таким условиям следует отнести: давление и нагрев; скорость, способствующую интенсивному перемешиванию макро- и микрочастиц в зоне контакта; каталитическое действие оксидных пленок и самого металла на

химические превращения веществ в узлах трения; механохимические процессы, первичным актом которых является механокрекинг, приводящий к разрыву макромолекул; электризацию, способствующую притяжению частиц с разными зарядами, а также создающую поле сил; образование различных дефектов в поверхностном слое металла, что приводит к искажению или разрушению его решетки и повышает адсорбционную и реакционную способность; эффект электронной эмиссии, возникающий при механическом и тепловом воздействии на материал трущейся поверхности [14].

Поверхностный слой металла обладает весьма большой активностью. Каждый атом кристалла прочно связан с другими, окружающими его атомами по всем направлениям. У атомов, расположенных на поверхности, остаются свободные связи, наличие которых создает вблизи поверхности атомное (молекулярное) притяжение, т.е. поверхностные атомы обладают большой поверхностной энергией. При соприкосновении двух поверхностей эта энергия исчезает и выделяется в виде теплоты или затрачивается на подстройку в кристаллической решетке одного кристалла к другому. В результате взаимодействия ненасыщенных силовых полей поверхностного слоя металла с поверхностно-активными веществами культуральной жидкости и смазки происходит явление адсорбции и хемосорбции.

**Характер взаимодействия водорода с металлами и сплавами.** Первоначально адсорбция водородсодержащей среды на реальном конструкционном материале протекает на пассивированной поверхности (рис. 1, а), затем, после восстановления окисных пленок или их механического разрушения, – на металле. В результате этого поверхностная активность среды активизирует источники дислокаций (рис. 1, б), разрядка которых (рис. 1, в) приводит к возникновению ступенек – ювенильных поверхностей, служащих катализаторами диссоциации молекул адсорбированной среды (рис. 1, г). Образовавшийся во время диссоциации ионизированный водород в силу своей повышенной химической активности интенсивно проникает вглубь металла, превращаясь в атомы и молекулы. Стремясь покрыть всю поверхность тела в зоне соприкосновения с активной средой, они проникают в микродефекты (ультрамикроскопические трещины), мигрируя по их стенкам со скоростями, значительно превышающими скорость всасывания жидкости в зазор (рис. 1, д, е).

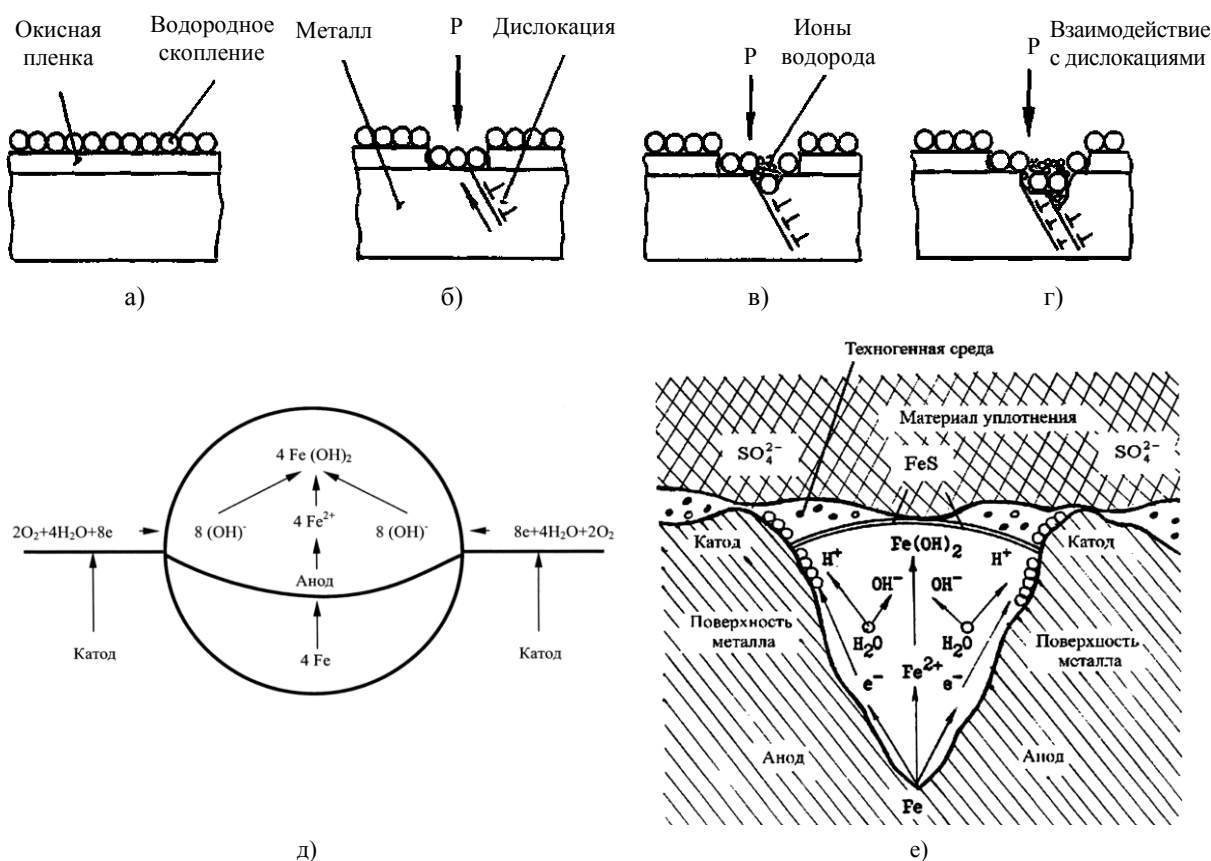


Рис. 1. Схема взаимодействия содержащегося в среде водорода с деформируемой поверхностью металла

Когда активные молекулы достигают мест, где ширина зазора равна размеру одной-двум молекулам (рис. 2), адсорбционный слой своим давлением стремится расклинить трещину для дальнейшего их продвижения. Проявляется адсорбционный эффект понижением прочности (эффект Ребиндера). Расклинива-

ющие давления раскрывают ультрамикротрещины, чем способствуют проникновению в поверхностный слой металла химически активных веществ, микроорганизмов и содержащегося в среде водорода.

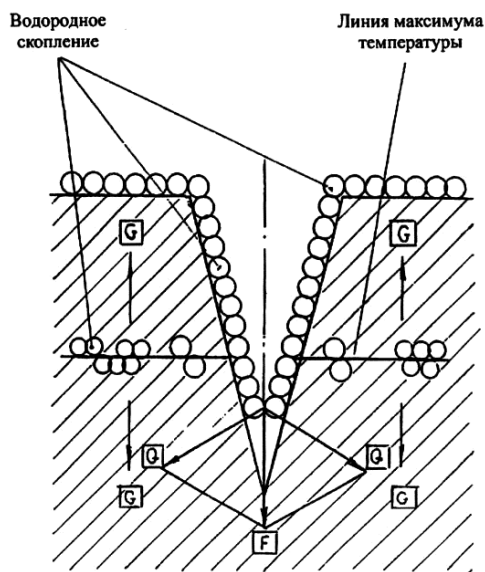


Рис. 2. Схема разрушения водородом поверхностного слоя деталей:

F – давление адсорбирующего слоя; Q – расклинивающие силы; G – концентрированное напряжение

Трение образует гидридофильную зону на стальной поверхности, которая также «впитывает» водород. Диффундирующий водород концентрируется на некоторой глубине от поверхности трения, где располагается максимум температуры при трении. Происходит накопление водорода в подповерхностном слое металла, что приводит к созданию концентрированных напряжений « $\sigma$ » и образованию множества ультрамикроскопических трещин. Многочисленные трещины, сливаясь, приводят к разрушению поверхностного слоя металла. Водород в металле при умеренных температурах в основном скапливается на границах раздела фаз, в полостях и трещинах, на зародышах трещин и кластерах вакансий, образованных объединениями дислокаций, или вакансий в процессе деформаций. Развитие дефектов в результате действия водорода и напряжений зависит от напряженно-деформированного состояния и свойств самого металла, особенностей процесса переноса водорода в развивающиеся дефекты, а также от его концентрации в этих областях.

**Особенности трибохимического взаимодействия поверхностей деталей с микробиологическими средами.** Техногенная среда (культуральная жидкость) производств микробиологического синтеза, попадая в зону фрикционного контакта, активно взаимодействует с рабочими поверхностями металла. В основе такого взаимодействия лежат биохимические и трибохимические процессы, способствующие ускорению деструкции продуктов биосинтеза и образованию активных частиц – радикалов, которые легко формируют новые химические соединения как между собой, так и с металлом поверхности. Процессы взаимодействия на поверхностях контакта биосреда – металл протекают при активном участии микроорганизмов, жизнедеятельность которых вызывает микробиологическую (бактериальную) коррозию металлов.

Как показывают исследования [4], влияние микроорганизмов на металл заключается в следующем:

- в процессе своего развития разрушают минеральные ингибиторы в среде, чем стимулируют коррозию металла;
- в процессе метаболизма с окружающей средой образуют агрессивные химические соединения;
- образуют микроцентры гальванической активности на контактирующих поверхностях;
- удаляют электроны с поверхности, образуя биохимически активные элементы. В благоприятных условиях бактерии быстро размножаются и приспосабливаются к изменяющимся физическим, химическим и биологическим условиям среды. Попадая на поверхности трения, они создают на деталях микроцентры коррозионной активности, вызывающие биоповреждения металла.

В соответствии с классификацией [1] обобщенный механизм биоповреждений микроорганизмами объединяет следующие этапы:

- перенос микроорганизмов на поверхности контактирующих изделий;
- адсорбция микроорганизмов на поверхностях;
- образование микроколоний и их рост до размеров, сопровождаемых появлением коррозионно-активных метаболических продуктов и локальным накоплением электролитов с избыточным содержанием гидроксония;
- накопление продуктов метаболизма, образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов на поверхности изделий;
- стимулирование процессов коррозионного разрушения металлов и старения полимеров;
- синергизм биоповреждений, происходящий как результат воздействия ряда факторов и взаимного стимулирования процессов разрушения (коррозии, старения, биоповреждений), а также развитие биоценоза.

Биоповреждаемость поверхностей трения деталей технологического оборудования при контакте с техногенной средой микробиологических производств, трибодеструкция органосоединений и полимеров под действием высоких микроконтактных давлений в сочетании с температурными градиентами определяют для всего комплекса вариантов триботехнических систем процессы изнашивания поверх-

ностного слоя деталей. Любое фрикционное взаимодействие сопровождается разрыхлением поверхностных слоев материалов, их разрушением или остаточным изменением формы поверхности тела, происходящих вследствие механического контактного воздействия. Явление изнашивания материалов в узлах трения настолько сложно и многообразно, что даже в конкретных условиях эксплуатации, определив основные причины, трудно установить и охарактеризовать все его оттенки. Практически всегда один основной механизм сопровождается проявлением других видов изнашивания.

При производстве белковых веществ происходящие на фрикционном контакте механические, физические и химические взаимодействия поверхностей усиливаются воздействием биохимически активной, коррозионной среды. Разрушение и рекомбинация молекул и структурных образований в зоне фрикционного контакта приводят к изменению свойств граничных поверхностных слоев деталей и их разрушению. Характер взаимодействия трущихся поверхностей предопределяется состоянием активных слоев покрытий, которое связано с протеканием разнообразных трибологических процессов разупрочнения: механических, тепловых, химических и адсорбционных.

Механические процессы разупрочнения при контактом взаимодействии зависят в первую очередь от упругопластической деформации материала микроконтактов, активируемой дополнительно тепловыми напряжениями. Этот вид разупрочнения обуславливает формирование дефектов, субструктуры различного уровня и повышение остаточных напряжений. Как правило, механическое разупрочнение структуры поверхностного слоя протекает одновременно с процессами разрушения, в большей или меньшей степени активируя их.

Тепловые процессы разупрочнения протекают под действием генерируемой при трении на микроконтактах теплоты. Этот вид разупрочнения связан с изменением физического состояния фаз гетерогенных материалов или их структуры и определяет вид механизма поверхностного разрушения. Химические процессы разупрочнения характеризуются образованием тонких пассивирующих пленок на поверхности трения в результате химического взаимодействия активного слоя с внешней средой. Этот вид разупрочнения характерен для всех режимов трения.

Адсорбционные процессы разупрочнения проявляются в результате физического взаимодействия материала с внешней жидкой средой. Происходит снижение твердости материала в его поверхностном слое. Деформация в значительной степени активируется в результате адсорбционного понижения прочности за счет эффекта Ребиндера. Адсорбированные из внешней среды атомы диффундируют в материал к формирующимся при разрыхлении микротрещинам.

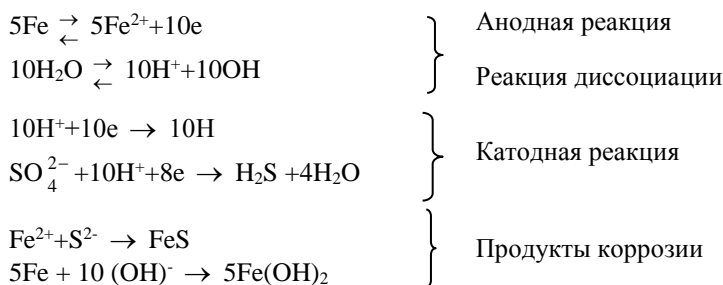
В результате реализации данных эффектов поверхностные слои получают меньшую твердость при сохранении исходной высокой пластичности, что предопределяет ускорение процессов структурного поверхностного разрыхления. При попадании техногенной среды белковых веществ на металл на пятне контакта происходит активное взаимодействие ее с поверхностным слоем. Возникают биокоррозионные реакции, скорость протекания которых во многом зависит от биохимического состава техногенной среды, активности микроорганизмов и продуктов их метаболизма. При производстве белковых веществ на фрикционном контакте металлических поверхностей протекают процессы разупрочнения, разрыхления и коррозионного разрушения активного слоя металла, приводящие к интенсивному изнашиванию трущихся деталей и их биоповреждаемости.

**Коррозионные процессы на пятне контакта металла с техногенной средой белковых веществ.** В состав техногенной среды белковых веществ (культуральной жидкости), получаемой путем микробиологического синтеза, входят не только химически активные вещества и их соединения, но и живые микроорганизмы. Водные растворы кислот, солей, различного рода катализаторы и химические соединения способствуют возникновению и протеканию на пятне контакта среды с металлом электрохимической коррозии. Содержащиеся в культуральной жидкости продукты биосинтеза помимо активации коррозионных процессов служат питательной средой различного рода микроорганизмов, которые в процессе своей жизнедеятельности вызывают микробиологическую (бактериальную) коррозию металлов. Причем электрохимическая и бактериальная коррозия инициируют друг друга, способствуя ускоренному разрушению поверхностного слоя металла.

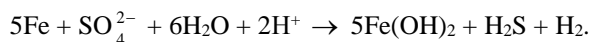
Известно, что в процессе жизнедеятельности микроорганизмы выделяют продукты метаболизма во внеклеточное пространство, т.е. в окружающую среду. При получении белковых веществ такими продуктами являются: моно- и диглицериды, высокомолекулярные вещества (гликопротеиды и полисахариды), моно- и дикарбоновые жирные кислоты, аминокислоты, нейтральные вещества и органические кислоты (кетоглутаровая, пировиноградная, лимонная, изолимонная, фумаровая, яблочная, янтарная, уксусная) [4]. Многокомпонентный кислотный состав техногенной среды белковых веществ определяет высокую коррозионную активность культуральной жидкости, а наличие в ней бактерий и микроорганизмов либо продуктов их метаболизма, взаимодействующих с металлом, вызывает протекание на поверхности контакта микробиологической коррозии. Биокоррозионные эффекты при участии микроорганизмов ана-

логичны другим видам коррозии, причем микроорганизмы могут воздействовать на металлы с высокой коррозионной стойкостью.

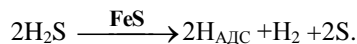
Для техногенных сред с включением сульфатов биокоррозионные процессы протекают при взаимной стимуляции на поверхности металла электрохимической и бактериальной коррозии под действием сульфатовосстанавливающих бактерий. Схема бактериальной коррозии металла при контакте с техногенной средой белковых веществ представляется следующим образом: взаимодействие микроорганизмов начинается с попадания их на поверхность металла; адсорбции их и формирования в застойных зонах (вмятины, царапины, трещины) симбиотических колоний. Находясь в анаэробных условиях, они начинают интенсивно размножаться, создавая тем самым микроцентры биохимической активности. Процесс биокоррозии стимулируется анодной реакцией при воздействии продуктов жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий *p. Desulfovibrio*. Продукты метаболизма бактерий разрыхляют окружающий слой металла, активируя анодное растворение железа. Анаэробная зона становится анодом, зона по краям – катодом. При анодном растворении образуется  $Fe^{2+}$ , на катоде же протекает процесс с восстановлением атомарного водорода:



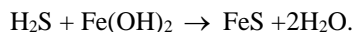
Или суммарно:



Образование на катоде водорода и серы приводит к образованию сероводорода, который при каталитическом разложении на сульфидной пленке разлагается с выделением водорода:



Сероводород, образующийся в анаэробных условиях, взаимодействует с гидроксидом железа, образуя сульфид железа:



**Заключение.** Образующийся сульфид железа способствует усилению процесса коррозии. Пленка сульфида превращается в  $Fe_3S_4$ :  $3FeS + S \rightarrow Fe_3S_4$ , что сопровождается большими поверхностными напряжениями, в результате которых она разрушается. В обнаженные (ювенильные) участки механической поверхности интенсивно адсорбирует химически активный водород, концентрируясь на некоторой глубине у максимума температуры. Вследствие значительных градиентов температуры и напряжений при трении создается высокая локальная концентрация водорода в поверхностном слое детали, что обуславливает проявление эффекта Ребиндера. Накопление водорода, появление локальных рыхлотов (выпучивания) в местах его концентрации и процесс трения приводят к водородному изнашиванию поверхностных слоев деталей узлов трения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Водород в металлах / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. – М.: Машиностроение, 1981. – Т. 2: Прикладные аспекты. – 430 с.
2. Справочник по триботехнике / под ред М. Хебды, А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 1989. – Т. 1: Теоретические основы. – 400 с.
3. Гельд, П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
4. Присевков, А.Ф. Технология формирования газотермических водородостойких покрытий / А.Ф. Присевков. – Минск: Технопринт, 2003. – 241 с.

Поступила 12.07.2008