

БИОКИНЕТИКА ВОДОРОДНОГО ИЗНАШИВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ УЗЛОВ ТРЕНИЯ МАШИН И МЕХАНИЗМОВ

А.В. Кудина,

доцент каф. стандартизации и метрологии БГАТУ, канд. техн. наук, доцент

Ю.Т. Антонишин,

доцент каф. моделирования и проектирования БГАТУ, канд. техн. наук, доцент

В.С. Ивашко,

зав. каф. технической эксплуатации автомобилей БНТУ, докт. техн. наук, профессор

При коррозионно-механическом изнашивании накопление дефектов в структуре трещущихся деталей, аномально высокое насыщение зоны трения продуктами износа и коррозии, химически активными радикалами и элементами при циклическом деформировании приводит к структурному разупрочнению, разрыхлению и разрушению поверхностного слоя деталей, их интенсивному износу. Протекание в зоне трения коррозионных процессов с выделением диффузионно-подвижного водорода способствует наводороживанию металла поверхностей, адсорбции водорода металлом и проникновению его внутрь материала, что вызывает зарождение и развитие водородного разрушения.

Ключевые слова: коррозионно-механическое изнашивание, биокоррозия, наводороживание, водородное растрескивание, разрушение.

With corrosion-mechanical wear, the accumulation of defects in the structure of rubbing parts, the abnormally high saturation of the friction zone by the products of wear and corrosion, chemically active radicals and elements during cyclic deformation leads to structural softening, loosening and destruction of the surface layer of the parts, and their intensive wear. The flow of corrosive processes in the friction zone with the release of diffusion-mobile hydrogen promotes hydrogenation of the metal surfaces, the adsorption of hydrogen by metal and its penetration into the material, which causes the initiation and development of hydrogen destruction.

Key words: corrosion-mechanical wear, biocorrosion, hydrogenation, hydrogen cracking, fracture.

Введение

Расширение и интенсификация производства, ужесточение режимов работы машин и технологического оборудования в промышленности и сельском хозяйстве привели в настоящее время к заметному увеличению случаев усиленного износа и разрушения, как рабочих поверхностей, так и основы деталей узлов трения машин и механизмов. Причиной этих явлений при контакте твердых тел, как правило, являются происходящие в зоне трения деформационно-механические, коррозионные и усталостные процессы изнашивания и разрушения, вызываемые физическими, физико-химическими и биологическими факторами окружающей контактной среды. Согласно кинетике изнашивания твердых тел, все механизмы изнашивания классифицируются на три вида: механический, молекулярно-механический и коррозионно-механический [1, 2], из которых последний требует более глубоких исследований по причине влияния на его процесс различного рода биологических факторов. Недостаток изученности этого процесса и роли в нем биологических факторов, в том числе и водорода, влияющих на металлы и другие материалы, не позволяют в полной мере решать вопросы коррозии

ионной повреждаемости, водородного изнашивания и растрескивания металлов, которые приводят к преждевременному разрушению и потере работоспособности деталей машин, их рабочих узлов и механизмов. Известно, что биологические факторы могут воздействовать на многие материалы очень специфически. Так, в процессе метаболизма микроорганизмы разрушают структуру материалов, создают агрессивные среды в результате накопления таких продуктов жизнедеятельности, как кислоты, щелочи, сульфиды, ионы агрессивных веществ и химических элементов, которые любую индифферентную обстановку могут сделать коррозионно опасной, а непосредственное участие в одной или более электрохимических реакций на поверхности корродируемого субстрата способствует началу или усилению биокоррозионных повреждений. Это происходит после определенного периода адаптации микроорганизмов. Продукты их жизнедеятельности повышают агрессивность среды и стимулируют процессы коррозии, а через некоторый промежуток времени, необходимый для образования в контактных зонах совокупности микроорганизмов (биоценоза), интенсифицируют процессы разрушения различных материалов. Поэтому процессы биоразрушений по своему механизму различны и зависят как

от биофактора, так и особенностей подверженного его действию объекта. В настоящее время математическое описание процессов изнашивания и разрушения материалов базируется, как правило, на одном из физических явлений, которое может быть основным. Однако в реальных узлах трения это явление практически не учитывает влияния биологических факторов, в том числе и водородного, приводящих к интенсивному износу и разрушению кинематических пар технологического оборудования, машин и механизмов. Поэтому чаще всего не происходит полного совпадения расчетных значений интенсивности изнашивания и разрушения с экспериментальными, полученными для реальных узлов трения. Все вышеизложенное свидетельствует о необходимости более глубокого исследования, изучения и понимания механизма коррозионно-механического изнашивания и тесно связанного с ним водородного разрушения металла стальных деталей в узлах трения с целью получения исходных данных для разработки новых материалов и методов защиты деталей от интенсивного износа и разрушения, которые увеличат их износостойкость и ресурс, а значит, повысят надежность машин и технологического оборудования в целом.

Целью данной работы является установление первопричины водородного разрушения и изнашивания металлов.

Основная часть

Известно [1-4], что все трущиеся поверхности деталей контактируют по единичным микровыступам, которые под воздействием приложенных давлений могут расплющиваться, взаимно внедряться и подвергаться различным физическим эффектам. Это приводит к обратимому или необратимому изменению рельефа контактных поверхностей. Дискретный характер контакта реальных твердых тел приводит к тому, что вблизи их поверхностей трения образуется область пространства с большим градиентом знакопеременных напряжений. Максимальные значения возникающих напряжений в этих местах превышают значения величин, рассчитанных по формулам Герца в 1,5-2,0 раза. Этому в определенной степени способствуют поверхностные загрязнения тел, трущихся в условиях атмосферного и производственного запыления, которые, как правило, представляют полидисперсные слои, состоящие из смазки, продуктов износа и заносимых в зону трения инородных частиц разного состава. В этих загрязнениях присутствуют следы смазки с повышенным содержанием поверхностноактивных веществ: атомов и молекул, как химически активных, так и биогенных элементов, свободных радикалов и веществ, пары влаги и др. Поэтому фрикционный контакт пар трения представляет собой своеобразную электрохимическую систему, что дает основание считать о неминуемом влиянии потенциалов этой системы на процессы трения и разрушения трущихся материалов [3]. Кроме того, в этой электрохимической системе зарождаются и протекают кор-

розионные микропроцессы, характеризующиеся разной степенью активности для каждого фрикционного контакта, но наиболее активны эти процессы в технологенной водородсодержащей среде.

Контактирование трибоповерхностей по микровыступам приводит к возникновению на пятнах контакта адгезионных процессов и образованию, так называемых, мостиков микросварки. В связи с тем, что при трении, атомы и молекулы поверхностного слоя находятся в неуравновешенном высокозергетическом состоянии, то они способны к активному взаимодействию с атомами материала выступов контролера, с молекулами газовой или жидкой окружающей среды, а также с находящимися в окружающей среде микроорганизмами. В первом случае адгезионные эффекты взаимодействия будут более значительными, чем во втором. С позиций кинетики трения и процессов изнашивания, определяющим является характер разрушения возникшей адгезионной связи на пятне контакта. Если происходит разрушение этих связей и мостиков микросварки, то повреждаемость микроконтакта осуществляется по усталостным механизмам при постоянном структурном разрыхлении активного слоя. Процесс трения в этом случае следует считать стационарным. Если же разрушение связи происходит на некоторой глубине материала, то изнашивание протекает катастрофически быстро по механизму формирования крупных частиц износа, деформирования и разрушения структуры материалов поверхностей трения, а процесс трения приобретает уже нестационарное развитие.

На фактических пятнах контакта поверхностей реализуются весьма высокие давления, сопоставимые с пределами текучести или даже прочности материалов. Эти силовые взаимодействия имеют периодический характер, причем допускается продолжительность соприкосновения микроконтактов от 10^{-7} до 15^{-5} с. Деформационно-адгезионные точечные взаимодействия обусловливают разогрев материала контактов на некоторой активной глубине и на трущейся поверхности. Сочетание высоких контактных давлений и температур с активной окружающей средой приводит к активации повреждения слоя с существенным изменением его физико-механических свойств. В первом случае активируются субструктурные эффекты и процессы фазовых переходов, происходит развитие дефектов кристаллической структуры (точечных, линейных, а также поверхностных), изменение ориентации зерен и макродефектов, формирование объемных несовершенств (скопление вакансий, полостей разрыва материала). В то же время изменяется фазовое строение, происходят полиморфные превращения, образование и растворение частиц химических соединений, диффузия элементов из одного тела в другое и т.п. Процессы второго направления отражают создание адсорбционных пленок и химических соединений из окружающей среды, формирование микрозон трибохимической и биохимической активности частиц материала, переносимого на поверх-

ность контртела [1, 3]. Здесь необходимо отметить роль биологического фактора, инициирующего в зоне трения биокоррозию и способствующего, при соответствующих условиях, образованию биогенного и атомарного водорода [4, 5]. Появление водорода в зоне трения влечет за собой целую цепь разрушающих структуру металла процессов: адсорбцию и поглощение его трибопроверхностями деталей, диффузию водорода в металл под действием градиентов температуры и механических напряжений в область максимального значения этих величин, разрыхление и разупрочнение структуры металла, зарождение суб- и микротрешин. Такие процессы приводят к наводороживанию металла и повышенному его изнашиванию [4-7]. Результаты исследований [8, 9], обобщение и анализ научно-технической информации по проблемам микробной коррозии, влиянию и взаимодействию микроорганизмов (биофакторов) с различными материалами и окружающей средой дают основание заключить, что разрушающие процессы в природе в большой степени связаны с жизнедеятельностью микроорганизмов, т.е. с процессами биокоррозии. Так, например, детали машин и оборудования для получения и переработки сельхозпродукции контактируют с растительными субстратами и почвенной биотой, которые, накапливаясь в микродефектах поверхности трущихся деталей, создают, так называемые, застойные зоны, благоприятные для образования колоний микроорганизмов. На пятне контакта биосреда-материал при всех благоприятных условиях происходит микробное образование колоний. В результате метаболизма, а также деструкции клеток, окружающее пространство заполняется активными радикалами и биогенными элементами, которые адсорбируются материалом и, проникая в подповерхностный слой, разрыхляют его путем разупрочнения межатомных и межкристаллических связей. Вместе с разрыхлением поверхности начинается интенсификация коррозионных процессов: создаются очаги коррозионного поражения, активизируются химические и электрохимические процессы, происходит деструкция и разрушение материалов. Изучение характера и причин интенсивного износа деталей рабочих органов машин, работающих в условиях сельскохозяйственного производства и контактирующих с техногенной биосредой, показало, что их поверхности под-

вергаются интенсивному разрыхлению и разрушению не только от коррозионных воздействий, но и ряда других физико-химических, биохимических, микробных и других воздействий, участвующих в процессах разрушения металлов. На рисунке 1 представлен соединительный шток транспортера выгрузки отходов животноводства (навоза), разрушенный техногенной бактериальной средой.

Хромотографические исследования структуры металла деталей, выработавших ресурс и демонтированных с узлов трения рабочих органов зерноуборочных, кормоуборочных, почвообрабатывающих машин и оборудования для уборки животноводческих ферм, показали [9], что в структуре образцов массовая доля водорода составила от 12×10^{-3} до $38 \times 10^{-3} \%$. Причем, в составе продуктов износа трущихся пар были обнаружены штаммы хемотрофных и литотрофных бактерий, способных в процессе метаболизма и деструкции клеток микроорганизмов выделять водород в активной форме (ионы и атомы), который способствует созданию агрессивной биокоррозионной среды. Установлено [3-6, 10-12], что водородосодержащая среда является одной из самых агрессивных сред, разрушающих металлы. Она может действовать на материалы, как при высоких температурах и давлениях, так и при нормальных, которые условно называют низкими температурами. При высоких температурах и давлениях водород вызывает водородную коррозию, при нормальных – оказывает избирательное воздействие на механические свойства напряженного металла конструкций. Водородное воздействие на металл приводит к водородному изнашиванию его поверхности, охрупчиванию и растрескиванию структуры. Результаты научно-исследовательских работ Д.Н. Гаркунова убедительно показывают, что присутствие водорода в зоне трения приводит к водородному изнашиванию контактных поверхностей твердых тел. Общеизвестно, что повышение содержания водорода в металле приводит к охрупчиванию все без исключения стали. Так, например, даже титан становится хрупким при содержании в нем водорода более 0,025 % мас. Природа водородной хрупкости металла определяется содержанием водорода, характером взаимодействия металлов и сплавов с водородом, состоянием водорода в металле, величиной напряжений.

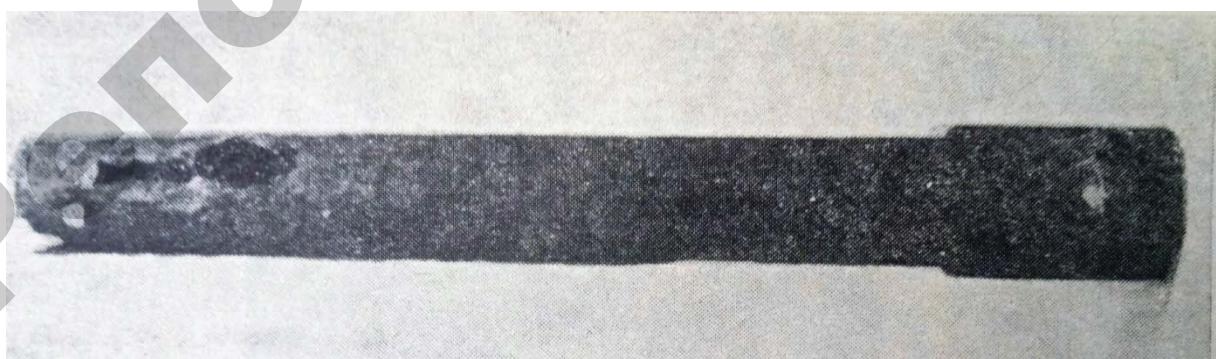


Рис. 1. Соединительный шток транспортера, разрушенный биокоррозией после 8-ми месяцев эксплуатации

Диссоциация в зоне трения молекул химически активных веществ и радикалов, образование атомарного водорода и биогенных элементов делают водородосодержащую техногенную среду в зоне трения весьма активной. По своей структуре биогенный и атомарный водород обладают необычайно высокой подвижностью, химической активностью и большой проникающей способностью. Он растворяется в окта- и тетрапорах кристаллической решетки металлов в ионизированном состоянии, накапливается в порах, микротрещинах и других дефектах структуры в молекулярной форме, вступает в химическое взаимодействие с различными элементами и фазами, имеющимися в металлах и сплавах, а также адсорбируется внутри металла на поверхностях микропустот, пор, микротрещин и т.п., чем способствует сегрегации несовершенств кристаллической решетки металлов, т.е. неоднородности и разрыхлению, как структуры, так и химсостава металла и сплавов. Распределение водорода в металлах, и особенно в сплавах, осуществляется неравномерно в поверхностных слоях, а наибольшая его концентрация, в зависимости от градиента температуры, наблюдается по границам зерен стали, раздела «карбид-матрица», в порах, во внутренних трещинах, около неметаллических включений и др., т.е. в дефектах структуры, что приводит к проникновению полей упругих напряжений [10-12]. Детали, разрыхляемые при изнашивании поверхности, становятся зоной повышенной химической активности, где интенсивно зарождаются и протекают сорбционные процессы, приводящие к поглощению металлом химически активных элементов, радикалов и водорода, выделившихся при коррозионных реакциях и метаболизме микроорганизмов. Адсорбция металлом водорода и биогенных элементов приводят к концентрации их в дефектах, как поверхностных слоев металла, так и в глубине его структуры. Известно, что локальная концентрация водорода в металле влечет за собой нарушение целостности его структуры: развитие процессов разупрочнения атомно-молекулярного строения кристаллов, изменение их свойств, наводороживание и водородное растрескивание металла. Схема разрушения водородом контактных металлоповерхностей представлена на рисунке 2. Процесс разрушения протекает следующим образом. Образовавшийся в результате биокоррозионно-механических процессов водород интенсивно адсорбируется металлоповерхностями [10], превращаясь в атомы и молекулы. Стремясь покрыть всю поверхность твердого тела, соприкасающуюся с активной средой, водород проникает в микродефекты структуры, мигрируя по их стенкам со скоростями, значительно превышающими скорости всасывания жидкости в микрозазоры. Когда активные молекулы достигают мест, где ширина зазора равняется размеру одной-двух молекул, адсорбционный слой своим давлением стремится расклинивать трещину для дальнейшего их продвижения. Проявляется адсорбционный эффект понижения прочности (эффект Ребиндера).

Расклинивающие давления раскрывают ультрамикротрещины, чем способствуют проникновению в металл химически активных веществ, микроорганизмов и водорода. Происходят процессы рыхления, разупрочнения и разрушения структуры металла.

Локальная концентрация водорода в металле влечет за собой нарушение целостности его структуры: развитие процессов разупрочнения атомно-молекулярного строения кристаллов, изменение их свойств, наводороживание и водородное растрескивание металла. Известно, что наводороживание характеризуется более высокой диффузионной подвижностью водорода и резким отрицательным влиянием поглощенного водорода на механические свойства металла. Вместе с тем, оно неразрывно связано с поверхностным разрыхлением и созданием линейных дефектов кристаллической решетки в слоях металла (дислокаций), подверженных в зоне трения воздействию коррозионных процессов и химических реакций. Накопление дислокаций и формирование растягивающих внутренних напряжений в структуре металла благоприятствует возникновению субмикро- и микроколлекторов, заполняющихся атомарным (диффузионно-подвижным) водородом. Кроме коллекторов, он попадает в ловушки внутренней структуры металла (вакансии, дислокации, области объемного растяжения кристаллической решетки), обусловленные полями внутренних локальных микронапряжений, что вызывает изменение свойств и структуры кристаллов [10-12].

Следовательно, при коррозионно-механическом механизме изнашивания накопление дефектов структуры стали в поверхностном слое, аномально высокое насыщение его продуктами трибохимических и биохимических превращений, активными радикалами и элементами приводит при циклическом деформировании к структурному разупрочнению

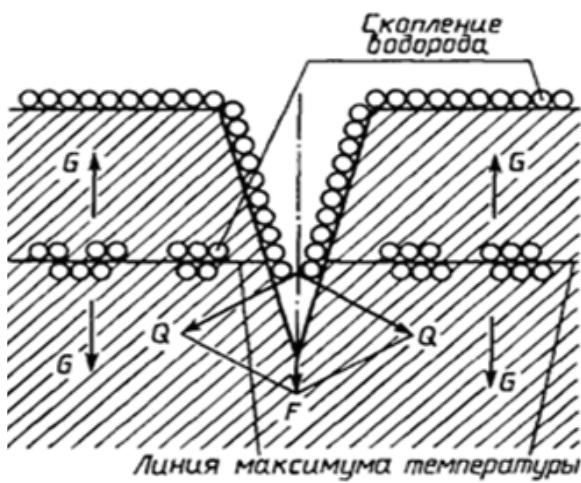


Рис. 2. Схема разрушения водородом контактных металлоповерхностей:
F – давление адсорбированного слоя, Па; Q – расклинивающие силы, Н; G – концентрированное напряжение, Па

нию, разрыхлению и разрушению поверхностного слоя детали, его интенсивному износу и проникновению агрессивных элементов внутрь основного металла. Протекание в зоне трения биокоррозионных процессов с выделением диффузионно-подвижного водорода способствует наводороживанию трущихся металловповерхностей, их окрупчиваюнию и адсорбции водорода металлом. Дальнейшее проникновение водорода и других агрессивных элементов внутрь металла, стимулирует расклинивание в структуре образующихся субмикротрешин, способствует созданию высоких внутренних напряжений и образованию кристаллизационных трещин, перерастающих в макротрешины. Затем следует водородное растрескивание и разрушение материалов.

Заключение

Результаты исследований процессов интенсивного износа трибоповерхностей деталей узлов машин и технологического оборудования при коррозионно-механическом механизме изнашивания показали, что этот вид разрушения следует рассматривать не только как процесс, протекающий в условиях коррозионного воздействия (электрохимических и химических реакций), но и биокоррозии (воздействия биологических факторов, т.е. микроорганизмов). Степень развития и скорость протекания коррозионных процессов в зоне трения во многом зависят от интенсивности коррозионных реакций, активности микроорганизмов и условий для их метаболизма. Коррозионно-деформационные процессы при таком изнашивании разрыхляют трущиеся металловповерхности, в дефектах которых адсорбируют химически активные вещества и элементы: водород, радикалы, метаболиты и пр., причем, эти элементы и вещества в силу своей необычайной активности и проникающей способности попадают в дефекты структуры основного металла, чем способствуют ухудшению его физико-механических характеристик.

Особую опасность при коррозионно-механическом механизме изнашивания представляет активный водород, выделяющийся в результате протекания в зоне трения трибомеханических и биокоррозионных реакций. Он появляется вследствие деструкции молекул химических водородосодержащих соединений и клеток микроорганизмов, находящихся в контактных точках трущихся поверхностей, а также в результате протекания в зоне трения химических реакций и биокоррозионных процессов. Активный водород проникает внутрь структуры металлов, концентрируется в ее дефектах, где преобразуется в газ, который, накапливаясь в ограниченном пространстве структуры металла, создает высокие внутренние напряжения, способствующие зарождению трещин и растрескиванию материалов.

На основании результатов исследований, процессы механизма коррозионно-механического изнашивания металлов следует рассматривать не только с позиций протекания в зоне трения разрушающих механических и коррозионных процессов, но и с учетом

биокоррозионных аспектов, а также биокинетики водородного изнашивания и разрушения материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивашко, В.С. Теоретические аспекты кинетики изнашивания поверхностей деталей машин и механизмов / В.С. Ивашко, В.В. Кураш, А.В. Кудина // Вестник Белорус. нац. технич. университета. – Мин.: БНТУ, 2005. – № 5. – С.59-63.
2. Гаркунов, Д.Н. Виды трения, изнашивания и эксплуатационные повреждения деталей машин / Д.Н. Гаркунов, П.И. Корник, Э.Д. Мельников // Ремонт, восстановление, модернизация. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – № 7. – С.43-49.
3. Трение, износ и смазка (Трибология и триботехника) /А.В. Чичинадзе [и др.]; под общ. ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.
4. Hedrik H.G., Reynolds R.J., Orum M.G. Microbiological corrosion of aircraft metal alloys. – Develop. Ind. Microbiol, 1996, 10. P. – 228-233.
5. Кондратьева, Е.Н. Молекулярный водород в метаболизме микроорганизмов / Е.Н. Кондратьева, И.Н. Гоготов. – М.: Наука, 1981. – С. 344.
6. Grabke H. J. Absorption and Diffusion of Hydrogen in Steels / H.J. Grabke E. E. Riecke // Materiali in Tehnologije. – 2000. – Vol. 34, N. 6. – P. 331 -343.
7. Гаркунов, Д.Н. Научные открытия в триботехнике. Эффект безызносности. Водородное изнашивание металлов / Д.Н. Гаркунов.– М.: МСХА, 2004. – 384 с.
8. Ивашко, В.С. Разрушение микроорганизмами материалов деталей машин и механизмов по производству и переработке сельхозпродукции / В.С. Ивашко, В.В. Кураш, А.В. Кудина // Агропанорама. – 2007. – №2 . – С. 36-40.
9. Кураш, В.В. Исследование наводороживания металловповерхностей деталей рабочих органов машин, агрегатов и сборочных единиц сельскохозяйственной техники / В.В.Кураш, Ю.В.Титов, А.В. Кудина // Агропанорама. – 2010. – № 3. – С. 39-42.
10. Кураш, В.В. Технологическое обеспечение формирования эксплуатационных свойств машин производств микробиологического синтеза: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.02.08; 05.02.04 / В.В. Кураш; БНТУ. – Мин., 1991. – 24 с.
11. Шелег, В.К. Водородостойкие защитные материалы для деталей трения машин и оборудования, работающих в техногенных водородосодержащих средах / В.К. Шелег, А.Ф. Присевок // Вестник Белорус. нац. технич. универ-та. – Мин.: БНТУ, 2007. – №3. – С. 15-22.
12. Гвоздев, А.Е. Кинетические особенности биокоррозии для легированных сталей / А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, Н.Б. Фомичева. – Тула: ТулГУ, 2004. – 600 с.

ПОСТУПИЛА В РЕДАКЦИЮ 23.03.2018