

УДК 621.891.8

А.Ф. Присевок

ИЗНАШИВАНИЕ ДЕТАЛЕЙ ПАР ТРЕНИЯ В ТЕХНОГЕННЫХ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Актуальность исследований влияния водорода на физико-механические и эксплуатационные свойства деталей настолько очевидна, что этой проблемой в настоящее время занимаются во всем мире, так как области проявления водородного износа обширны. Практически все трущиеся поверхности деталей из стали, чугуна, титана и других металлических материалов содержат повышенное количество водорода, а это в конечном итоге в любой период эксплуатации скажется на сроке их службы.

1. Источники наводороживания металлов и сплавов

Известно, что контактное взаимодействие трущихся тел есть сложный энергетический процесс, когда в зоне контакта развиваются механо-химические и физико-химические явления, имеющие свой энергетический баланс. Трение фрикционной пары трибологической системы является диссипативным процессом и сопровождается возникновением высоких локальных и объемных температур, протеканием каталитических, электрохимических и других процессов, которые приводят к изменению физико-механических и прочностных свойств сопряженных поверхностей, т.е. протекает комплекс явлений, приводящий к возникновению контактных сил, характеризующихся полем сил.

Если в условиях трения возникшая температура превышает критическую температуру распада компонентов техногенной среды (химического волокна, полимера, смазки, продуктов биосинтеза), то в зоне контакта появляются разнообразные продукты износа: газообразные, жидкие, твердые [1, 2], которые содержат значительное количество водорода. Установлены [3-4] три основных источника наводороживания металлов (рис. 1):

- первый источник, когда водород присутствует в качестве одного (или единственного) из компонентов газовой фазы. Происходит адсорбция молекул водорода H_2

на поверхности, их диссоциация и поглощение металлом в виде растворенных атомов [H] (рис. 1,а);

- второй источник – водород присутствует в растворе в виде ионов H^+ (гидратированных), например, в кислотных средах. В этом случае (рис. 1,б) в результате захвата электронов происходит образование атомов водорода, которые могут легко

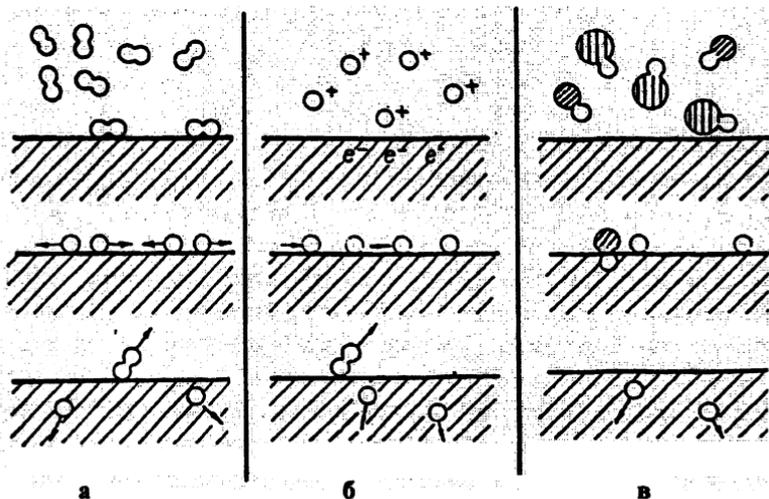


Рис. 1. Схематическое изображение источников наводороживания: а - газообразные молекулы H_2 адсорбируются на поверхности металла, диссоциируют и проникают в металл; б - ионы водорода соединяются с электронами на поверхности металла и образуют [H]; в - водородосодержащие молекулы реагируют на поверхности металла с образованием [H].

объединиться, формируя молекулы H_2 , удаляющиеся в виде пузырьков газа, либо проникать в металл в виде [H];

- третий источник наводороживания связан с химической реакцией, при которой водородосодержащие молекулы взаимодействуют с металлом с освобождением водорода, который затем может проникать в металл в виде [H] (рис. 1,в).

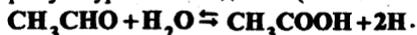
При производстве химических волокон, продуктов биосинтеза и медпрепаратов причинами выделений водорода являются все три источника, так как в одних случаях появления водорода связано со способностью микроорганизмов использовать для обмена веществ (метаболизма) широкий круг органических и минеральных водородосодержащих соединений; в других случаях, на начальном этапе технологии производства полиэфирных волокон, осуществляются чисто химические операции (синтез мономеров, полимеризация и др.), в которых водород существует в виде H^+ ; в

ряде случаев источником выделения водорода являются механохимические и адсорбционные явления, протекающие в зоне трения полимера (полиэфирных волокон) с химическим замазливателем и рабочей поверхности металла. Главную роль при этом играет трение, которое являясь катализатором, обеспечивает работу всей системы, комбинируя механические процессы с химическими и физическими. Особый интерес при этом представляет малоизученный биохимический путь выделения водорода при получении продуктов микробиологического производства.

Обобщение и анализ работы, характера и причин износа деталей, работающих в водородосодержащих средах, выявление источников наводороживания металлов и сплавов, установление состояния водорода в металлах и характер его взаимодействия с ними, определение мест протекания важнейших водородных процессов и видов воздействия водорода на металлы и сплавы, установление водородного изнашивания, как самостоятельного вида разрушения металлов при трении в зависимости от динамики распределения концентрации водорода в поверхностных и приповерхностных слоях деталей трения позволили теоретически обосновать и экспериментально подтвердить существование еще одного важного источника выделения водорода и объяснить механизм его протекания и взаимодействия с металлами и сплавами. К числу известных трех основных источников наводороживания металлов и сплавов, когда водород присутствует: в компонентах газовой среды, в ионном (гидратированном) состоянии кислотных сред, в химических реакциях нами установлен еще один важный источник выделения водорода – биогенный водород [5], появление которого связано со способностью микроорганизмов использовать для обмена веществ (метаболизма) широкий круг органических и минеральных соединений, которыми насыщена техногенная среда химических, нефтехимических и микробиологических производств. Такая способность обусловлена наличием у микроорганизмов большого разнообразия ферментов, участвующих в энергетическом обмене. К ним относятся дегидрогеназы и цитохромная система, являющиеся переносчиками водорода:



или на примере культуральной жидкости (аминокислоты):



Основные фазы выделения биогенного водорода в техногенную среду белковых веществ выражаются биохимическими реакциями, протекающими в процессе обмена веществ и энергии (ассимиляция и диссимиляция) микроорганизмов.

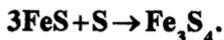
Таким образом, накопление водорода, появление локальных рыхлот (вспучивания) в местах его концентрации и процесс трения приводят к водородному изнашиванию поверхностных слоев деталей узлов трения, а изыскание эффективных путей повышения износостойкости деталей, подверженных воздействию химически и

микробиологически активных (техногенных) сред, требует анализа явлений и процессов, происходящих при трении и изнашивании во всех слоях трибосистемы. При этом осуществляется трансформирование подсистем, приводящее трибосистему в наиболее адаптивное энергетическое и структурное состояние, то есть происходит ее структурная приспособляемость. Сопротивление изнашиванию определяется напряженно-деформированным состоянием рабочего поверхностного слоя детали. Он представляет собой: 1) адсорбированный слой техногенной среды или смазочного материала; 2) слой вторичных структур, составляющих продукты химического взаимодействия при трении наиболее термодинамически активных элементов основного материала и внешней среды, 3) подповерхностный слой, характеризующийся деформированной структурой с большим количеством дефектов; 4) основной материал защитного покрытия.

Таким образом, при механохимическом и водородном изнашивании процесс разрушения поверхностного слоя в основном определяется протеканием трибохимических реакций, характер и скорость протекания которых зависят от слоя вторичных структур. Это положение является важным при выборе материалов и методов для формирования защитных водородостойких покрытий.

Практика эксплуатации технологического оборудования производства белково-витаминных концентратов (БВК) показала, что рабочая среда (культуральная жидкость) способствует активной электрохимической и биохимической коррозии рабочих поверхностей деталей с интенсивным выделением атомарного водорода. Результаты биохимических исследований и анализ процесса биосинтеза микроорганизмов на углеводородосодержащем сырье позволили представить механизм биокоррозии следующим образом. Взаимодействие микроорганизмов начинается с попадания их на поверхность металла, адсорбции (при трении) в зоне контакта и формирования в местах дефектов симбиотических колоний. Находясь в анаэробных условиях, т.е. без свободного молекулярного кислорода, они начинают интенсивно размножаться, создавая микроцентры биохимической активности, в которых процесс биокоррозии стимулируется анодной реакцией при воздействии продуктов жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий. Продукты метаболизма бактерий разрыхляют энергетически активные участки металла, образуя в них вздутия и активируя анодное растворение железа. Анаэробная зона становится анодом, зона по краям – катодом. При анодном растворении образуется Fe^{2+} , на катоде протекает процесс восстановления атомарного водорода. Образующийся в анаэробных условиях сероводород взаимодействует с железом, образуя сульфид железа и свободный атомарный водород:





Сульфид железа способствует усилению процесса коррозии. Пленка сульфида превращается в Fe_3S_4 , что сопровождается большими поверхностными напряжениями, в результате которых она разрушается. В обнаженные (ювенильные) участки металлической 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 проявления эффекта Ребиндера.

2. Процесс проникновения водорода в металл

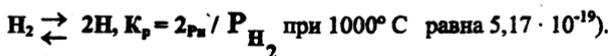
Схематично этот процесс представляют состоящим из нескольких этапов [6,7]: 1) конденсация газообразного водорода на поверхности металла (физическая адсорбция); 2) диссоциация на поверхности молекул на отдельные атомы (активированная адсорбция, хемосорбция); 3) переход атомов через поверхность внутрь металла (растворение водорода в металле); 4) перенос атомов водорода с поверхности в глубь металла.

Если поверхность твердого тела соприкасается с газом, то концентрации 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, не одинакова. При низких температурах, когда кинетическая энергия молекул газа невелика, наблюдается физическая адсорбция. В этом случае каждая молекула газа удерживается на поверхности твердого тела ван-дерваальсовыми 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 связей между газом и поверхностными атомами. Для этого необходимо сближение атомов и преодоление активационного барьера. Силы химических связей действуют на очень малом расстоянии, не превышающем размеров молекулы, поэтому хемосорбция всегда мономолекулярна [3]. Очевидно, что условия протекания хемосорбции водорода зависят от природы металла.

Как известно [2,3,5], молекулярный водород даже при высоких давлениях и температурах не проникает в металл. Необходима диссоциация его на атомы:

$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$. Следовательно, концентрация растворенного водорода будет зависеть от парциального давления молекулярного водорода и степени его термической диссо-

циации, которая изменяется с температурой. Термическая диссоциация водорода при температурах до 1000°C очень мала (констант 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 ($300 - 600^{\circ}\text{C}$) наблюдается интенсивное насыщение и проникновение водорода в металл, поскольку скорость распада молекул водорода на атомы на поверхности намного превосходит скорость распада в газовой фазе.

Поэтому, взаимодействие водорода с металлами и сплавами тесно связано с их электронным строением, с электронной конфигурацией атомов, располагающихся в узлах 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, в связи с чем растворимость водорода, как и других газов, в металлах зависит: а) от структуры кристаллической решетки металла; б) размера и химической активности атомов газа; в) наличия примесей, дефектов решетки и т.п. При этом растворенный газ может образовать с металлом растворы внедрения и замещения, химические соединения. 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 [3]. Так, напри-

мер, насыщение деформированного металла водородом приводит к его сегрегации у дислокаций и других дефектных мест кристаллической решетки. При этом количество растворенного водорода, связанное с дефектами решетки, может во много раз превышать его количество в межузлиях кристаллической решетки. Между растворенными атомами водорода и дислокациями при сравнительно низких температурах могут быть взаимодействия разного рода: химическое, электрическое и упругое, но при высоких температурах атмосфера Коттрелла термодинамически неустойчива, и концентрация примесных атомов по всему объему металла выравнивается.

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 окклюдерах сопровождается значительным поглощением теплоты, что в соответствии с принципом Ле-Шателье указывает на увеличение растворимости с повышением температуры. Растворимость водорода экспоненциально зависит от температуры, но данные различных авторов по этому вопросу существенно различаются [6,7].

Наиболее распространенным механизмом переноса водорода является диффузия в кристаллической решетке. Механизм диффузии водорода в металлах подчиняется тем же закономерностям, что и механизм диффузии примесей в твердых растворах внедрения, т.е. зависит от размеров атомов, параметров строения и плотности кристаллической решетки металлов и т.д. Вследствие малости размеров атомов водород очень быстро диффундирует в большинстве металлов, особенно в металлах с объемно-центрированной структурой. Однако существуют материалы, где процесс диффузии протекает слишком медленно по сравнению с растрескиванием металлов. Такие наблюдения вызвали интерес к альтернативным механизмам переноса водорода. Среди таких механизмов особое место занимает движение водорода с дислокациями в форме атмосферы Коттрелла [2]. Этот механизм был впервые предложен Бастиеном и Азоу [8]. Перенос водорода здесь может происходить с гораздо большей скоростью, чем при объемной диффузии, поскольку, объединяясь с дислокациями, атомы [H] приобретают тенденцию к ориентированному (а не к беспорядочному) перемещению, часто направленному к стокам дислокаций в материале.

3. Состояние водорода в металлах

Во многих исследованиях отмечается, что водород растворяется в кристаллической решетке металла в атомарном состоянии. Диаметр атома водорода обычно принимается равным примерно 0,1 нм. Отсюда, исходя из геометрической модели упаковки шаров, считается, что водород образует с металлом твердые растворы внедрения. При растворении водорода в металле (твердом или жидком) молекулы его диссоциируют на атомы, а последние – на протоны и коллективизированные электроны.

П.В. Гельд, Р.А. Рябов [10] и др. отмечают, что стабильное существование электронейтральных атомов водорода в решетке исключено в связи с наличием в металлическом кристалле силовых полей, которые не являются насыщенными или локализованными. Атом водорода в металле находится в том же состоянии, что и атом самого металла, электрон атома водорода обобществляется с другими, создающими электронный газ.

В последние годы представление об ионизации водорода несколько изменилось. Было высказано предположение, что при растворении атомы водорода полностью не ионизируют и сохраняют электронную оболочку, что существование свободного протона в электронном газе сомнительно, он частично экранируется электронами, в результате чего и сохраняется своеобразная электронная оболочка. Она не является одноэлектронным облаком, как у свободного атома водорода, и представляет собой некоторое сгущение внешних электронов, которое увлекается протоном при его движении в металле.

4. Места протекания важнейших водородных процессов

В микроструктуре металлов есть много мест, где присутствие водорода может быть определяющим с точки зрения разрушения. К их числу относится сама решетка, граница зерен, а также растворенные элементы, некогерентные и когерентные выделения, полости и дислокации. В наиболее крупном масштабе водород диффундирует к местам максимального трехосного напряжения вблизи вершин трещин. В условиях пластического раскрытия трещины такие напряжения возникают очень близко от ее вершины. Во всей пластической зоне у вершины трещины водород может накапливаться в любом из мест (рис. 2). Перенос в пластической зоне вполне может происходить преимущественно путем диффузии, особенно в сталях, поскольку размеры таких зон часто малы в условиях роста трещин при высокой прочности. Однако по имеющимся данным нельзя исключить и возможность дислокационного переноса водорода. В других материалах, где коэффициенты диффузии водорода малы, дислокационный транспорт наиболее вероятен [1,9].

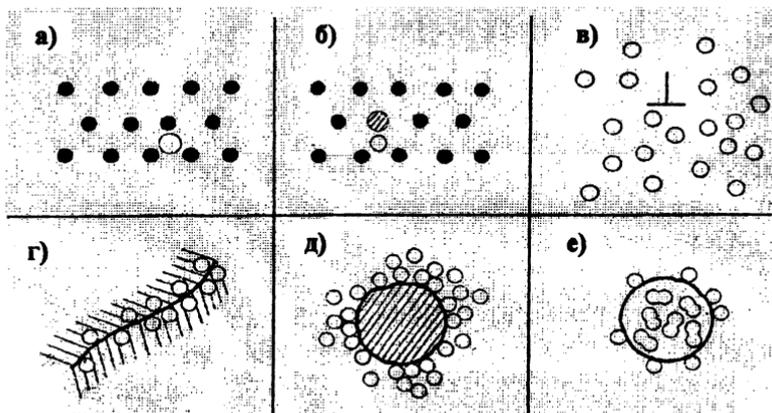


Рис.2. Схематичное изображение возможного поведения водорода в микро-структуре металла: а - твердый раствор; б - образование пар с растворенным элементом; в - дислокационная атмосфера; г - накопления на границах зерен; д - накопления на границах выделений в матрице; е - рекомбинация и накопление в H_2 полостях

Примером водородного процесса, связанного с водородом в растворе, является растрескивание металла путем скола. Скол обычно рассматривают как результат процесса атомного разделения, свойственного самой кристаллической решетке, хотя имеют свидетельства наличия интенсивного и сильно локализованного пластического течения на поверхности скола. Водород в растворе может быть причиной индуцированного деформацией образования гидридов в некоторых сплавах (например, титана), а эти гидриды, в свою очередь, способны разрушаться путем скола.

Важной микроструктурной особенностью металлов являются, несомненно, границы их зерен, о чем свидетельствуют и часто встречающиеся случаи интеркристаллитного растрескивания. При этом точно не известно, накапливается водород на границах зерен, ослабляя межатомные связи, или рекомбинируется, образуя H_2 , или же механизм его влияния иной. Правда, разрушение, связанное с образованием H_2 , является наименее вероятным. Водород способен накапливаться и на границах между матрицей и выделениями, особенно если последние некогерентны. Наличие водорода может уменьшать прочность этой границы раздела, облегчая тем самым зарождение растрескивания. Если же количество водорода достаточно велико, то он может способствовать росту полостей на границе раздела за счет повышения давления H_2 . Последний случай возможен при дислокационном переносе водорода, если он доставляется к границам выделения быстрее, чем удаляется от них путем диффузии. С такой точки зрения интерпретировались случаи вязкого разрушения, ускоренного присут-

ствием водорода. Однако наблюдающееся во многих случаях уменьшение размеров лунок на поверхностях разрушения в водороде позволяет предположить, что присутствие водорода отражается, главным образом, на зарождении полостей.

5. Воздействие водорода на металлы и сплавы

Можно выделить два вида воздействия водорода на металлы и сплавы:

1) воздействие главным образом при отрицательных и невысоких температурах, когда не происходит видимых химических реакций, т.е. так называемое физическое воздействие водорода на металлы (водородная хрупкость);

2) физико-химическое воздействие, когда происходит химическое взаимодействие водорода с различными фазами и отдельными компонентами сплава как на поверхности, так и в объеме металла (водородная коррозия).

Водородная хрупкость связана с растворением водорода в самой решетке, а также с концентрацией его в определенных зонах, таких как вершины субмикротрещин, межзеренные границы, межфазные поверхности металла. При этом для зарождения и развития трещин, т.е. проявления водородной хрупкости, необходимо приложение нагрузки. В условиях совместного действия напряжений и водорода водородная хрупкость не сопровождается образованием новых фаз и изменением микроструктуры. Следует отметить, что водородная хрупкость может возникать как в наводороженных, так и в ненаводороженных образцах при деформировании их в водородных средах. В последнем случае насыщение образцов водородом происходит в процессе деформирования [10].

Существует много видов водородной хрупкости металлов, но обязательным условием ее проявления является наличие одновременно водорода и напряжений, которые возникают под воздействием различных факторов, в том числе давления самого водорода. Водородная хрупкость обратима, однако при растрескивании металла под воздействием внутренних и внешних напряжений она становится необратимой.

Физико-химическое воздействие водорода на металл сопровождается химическим воздействием водорода с отдельными фазами и компонентами сплава (восстановлением карбидных и других фаз, образованием гидридов), что приводит к изменению микроструктуры металла. Водородная коррозия необратима и никакой термической обработкой при этом не удастся восстановить первоначальные свойства металла. В отличие от водородной хрупкости в данном случае разрушение металла может происходить даже без приложения внешней нагрузки.

6. Влияние водорода на механические свойства металлов и сплавов

Исследования и практические наблюдения за работой металлов в разнообразных условиях эксплуатации свидетельствуют о том, что присутствие водорода при-

водит к увеличению хрупкости всех без исключения металлов; случаев увеличения пластичности металлов при окклюзии водорода не было. Вследствие наводороживания изменяются почти все механические характеристики стали: показатели пластичности (относительное удлинение δ и относительное сужение Ψ), пределы пропорциональности, текучести и прочности, ударная вязкость и работа разрушения [1,3,10]. В зависимости от исходных свойств, а также параметров наводороживания, характеристики стали в различной степени меняют свою величину. Например, у пластичных сталей под воздействием водорода резко снижаются показатели δ и Ψ , в то время как прочность почти не меняется. У высокопрочных сталей, наоборот, отмечается значительное снижение предела прочности. Снижение этих основных механических характеристик сопровождается снижением удельной работы разрушения образца [1,10].

Снижение δ и Ψ начинается уже при весьма незначительных количествах внедренного в металл водорода ($1 - 2 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$) и достигает максимального стабильного значения при концентрации водорода $5 - 10 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$. Более интенсивное наводороживание не приводит к дальнейшему снижению этих показателей. Однако после вакуумного отжига при 400°C содержание водорода резко уменьшается, и пластические свойства значительно улучшаются. Следовательно, на пластичность металла влияет только водород, растворенный в решетке стали в виде атомов. Роль молекулярного водорода незначительна [8]. Сравнительные исследования диаграмм железа и мягкой стали, содержащих различные количества водорода, позволили установить, что водород препятствует появлению площадки текучести, которая обычно является при испытаниях мягкой стали на растяжение.

Накопленный теоретический и экспериментальный материал позволяет следующим образом определить характер влияния водорода на механические свойства металлов [2, 10-12]: 1) разрушающие напряжения, как правило, снижаются пропорционально содержанию водорода; 2) обе характеристики пластичности (δ и Ψ) снижаются при увеличении концентрации водорода до $5 - 8 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$, в дальнейшем оставаясь без изменения на низком уровне; 3) степень снижения пластичности уменьшается с повышением скорости деформации так, что при ударных испытаниях водородное охрупчивание практически не наблюдается; 4) "провал" пластичности под влиянием водорода наблюдается в интервале температур от -100 до $+100^\circ \text{C}$; 5) склонность стали к водородному охрупчиванию зависит от фазового и структурного состояния металла; 6) данные по влиянию водорода на твердость и микротвердость неоднозначны, хотя большинство авторов считает, что эти характеристики повышаются.

7. Механизм водородного изнашивания металлов и сплавов

Техногенная среда белковых веществ (культуральная жидкость) производит 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, а трение – электрохимическую коррозию металлов. Особенностью этих процессов является их совместное протекание, причем каждая из них инициирует и развивает друг друга. Биокоррозионные процессы разрыхляют рабочий слой деталей, образуя на поверхности контакта микродефекты и микротрещины, которые способствуют разрушению поверхности благодаря развитию в них адсорбционного эффекта понижения прочности (эффект Ребиндера). Воздействие на металл биогенного водорода (протоны, электроны) и водорода, выделяющегося в результате трибохимических реакций, проявляется в адсорбции его на рабочих поверхностях деталей. Вследствие деформации тонких поверхностных слоев при трении, разрыхленных биокоррозионными процессами, образуется гидрофильная зона на поверхностном слое, в которую активно проникает водород. Диффундирующий внутрь металла водород концентрируется в приповерхностном слое, где располагается максимум температуры при трении. Глубина проникновения и концентрации водорода приводят к возникновению внутренних напряжений (до 10 ГПа), многочисленным микротрещинам, и как следствие к мгновенному разрушению поверхностного слоя (локального вспучивания, охрупчивания).

Как показывают результаты наших исследований [10-12], влияние микроорганизмов на металл заключается в следующем:

- микроорганизмы в процессе своего развития разрушают минеральные ингибиторы в среде, чем стимулируют коррозию металла;
- микроорганизмы в процессе метаболизма с окружающей средой образуют агрессивные химические соединения;
- микроорганизмы образуют микроцентры гальванической активности на контактирующих поверхностях;
- микроорганизмы 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 [12], обобщенный механизм биоповреждений микроорганизмами объединяет следующие этапы: перенос микроорганизмов на поверхности контактирующих изделий; адсорбция микроорганизмов на поверхностях; образование микроколоний и их рост до размеров, видимых невооруженным глазом, сопровождаемый появлением коррозионно-активных метаболитических 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 технологического оборудования при контакте с техногенной средой микробиологических производств, трибодеструкция органосоединений и полимеров под действием высоких микроконтактных давлений в сочетании с температурными градиентами предопределяют для всего комплекса вариантов триботехнических систем процессы изнашивания поверхностного 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 контактном взаимодействии в системе "металл-водород" зависят, в первую очередь, от упругопластической деформации материала микроконтактов, активируемой дополнительно тепловыми напря-

жениями. 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. Поэтому исследования и изучение взаимодействия водорода с поверхностью металла представляет одно из важнейших направлений в области физики и физической химии поверхностных явлений, а системы металл – водород могут служить “модельными веществами”, прототипами, на которых можно изучать целый ряд физико-химических явлений при трении. Здесь следует выделить два основных аспекта: 1) распад молекул водорода за счет сил трения и адсорбции на поверхности в атомарном состоянии; 2) кинетику “выхода” водорода из металла и “входа” в него, когда начальное состояние является атомарным, а конечное молекулярным, и наоборот. Эта проблема существенна, так как водород,

введенный в металл, может радикально изменить свойства последнего. Трение создает физико-химические условия протекания или ускорения этих явлений, которые в условиях отсутствия трения практически не проявляются.

Выводы

Теоретически обоснована, методологически разработана и представлена механохимическая модель механизма водородного изнашивания исследуемых металлов и сплавов; установлены основные закономерности протекания трибохимических реакций и путей выделения водорода при трении; объяснена кинетика входа и выхода атомарного водорода в металлах и сплавах; расширена классификация видов взаимодействия поверхностей трения при работе с техногенными водородосодержащими средами; введено понятие о биохимическом взаимодействии и микробиологической (бактериальной) коррозии и наводороживании металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Достижения науки о коррозии и технология защиты от нее. Коррозионное растрескивание металлов / Под ред. М.Фонтана, Р.Стзала: Пер. с англ.- М.: Металлургия, 1985.- 488 с.
2. Коттерилл П. Водородная хрупкость металлов.- М.: Металлургия, 1967.- 255 с.
3. Арчаков Ю.Н. Водородная коррозия стали.- М.: Металлургия, 1985.- 192 с.
4. Морозов А.Н. Водород и азот в стали.- М.: Металлургия, 1968.-283 с.
5. Присевков А.Ф., Кураш В.В., Спиридонов Н.В. Биохимический путь выделения водорода при получении продуктов микробиологического производства // Долговечность трущихся деталей машин.- М.: Машиностроение, 1990.- Вып. 4. - С.269-274.
6. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники.- М.: Мир, 1964.- 715 с.
7. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов.-М.: Металлургия, 1967.- 255 с.
8. Bastien P., Azou P. In proceedings First World Metallurgical Congress. ASM.- Cheveland, Ohio, 1951.- P.535-552.
9. Арчаков Ю.Н., Горчаков Л.Н. // Защита металлов. -1985.-Т21, №3.-С444-447.
10. Дас Аджой Кумар. Разработка технологии нанесения газотермических покрытий для защиты конструкционных сталей от воздействия водородных сред. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Белорусский политехнический институт. -Мн., 1988.- 235 с.
11. Присевков А.Ф., Бойко Л.В. Исследование механизма изнашивания металлов и сплавов при производстве химических волокон и нитей // Трение и износ.- 1982.- Т.3, № 4.- С.728-733.
12. Присевков А.Ф. Технология формирования газотермических водородостойких покрытий. - Мн.: ВУЗ-ЮНИТИ, 1998.- 214с.