

УДК 620.192

Механизм разрушения рабочих поверхностей при структурных преобразованиях и трещинообразовании при трении

Игорь Эдуардович Пашковский, доктор технических наук,
профессор кафедры «Техника и технология»,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Технологический университет имени дважды Героя Советского Союза,
лётчика-космонавта А.А. Леонова», г. Королев, Московская область

В статье приведены результаты аналитических исследований повреждения микроструктуры сталей при насыщении диффузионно-активным водородом. Рассмотрен механизм разрушения поверхностного слоя деталей технологического оборудования.

Повреждение микроструктуры, водородное охрупчивание, разрушение, диффузионно-активный водород.

The mechanism of destruction of working surfaces during structural transformations and cracking during friction

Igor Eduardovich Pashkovsky, Doctor of Technical Sciences,
Professor of the Department of Engineering and Technology,
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Technological University named after twice Hero of the Soviet Union,
pilot-cosmonaut A.A. Leonov», Korolev, Moscow region

The article presents the results of analytical studies of damage to the microstructure of steels when saturated with diffusion-active hydrogen. The mechanism of destruction of the surface layer of technological equipment parts is considered.

Microstructure damage, hydrogen embrittlement, destruction, diffusion-active hydrogen.

Процесс фрикционного разрушения поверхностей деталей невозможно рассмотреть без учета образования дефектов структуры и их развития при эксплуатации.

Практически все рабочие поверхности деталей технологического оборудования и машин в процессе эксплуатации находятся под действием контактных нагрузок, которые, воздействуя на поверхностные слои, способствуют развитию образованных на этапе изготовления микро- и макротрещин, а также развитию новых

дефектов структуры. В поверхностном слое существуют продольные и поперечные трещины, способные аккумулировать диффузионно-активный водород. Эти трещины являются нарушениями продольных и поперечных атомных связей структуры материала деталей.

Конфигурация трещины, которая может иметь практически любую форму, аппроксимируемую геометрическими поверхностями 2-го порядка, не имеет существенного значения с точки зрения водородного изнашивания, так как для диффузионно-активного водорода важен только объем, который он может занять. Поэтому для объяснения сущности трещинообразования под действием контактных нагрузок надо принимать во внимание как деформацию поперечной, так и продольной связи, приводящих к разрыву межатомных связей.

Рассматривая условия, при которых разрываются поперечные и продольные межатомные связи можно сделать следующие выводы. При данной температуре материала и амплитуде вынужденных колебаний атомов меньше амплитуды их тепловых колебаний, происходит разрыв поперечных и продольных межатомных связей. Эти связи разрываются в каждой из трещин не одновременно. В зависимости от сечения, в котором расположены взаимодействующие атомы, происходит разрыв или поперечных, или продольных межатомных связей. При этом продольные связи разрываются все у большего числа трещин по мере удаления от источника деформации. Когда размеры трещин приближаются к критическим, они могут объединяться.

Если при данной температуре материала амплитуда вынужденных колебаний атомов будет больше амплитуды их тепловых колебаний, то происходит преимущественно разрыв продольных межатомных связей, а разрыв поперечных связей начинается у трещин большего размера.

При деформации в результате разрыва поперечных межатомных связей по границам трещин происходит сдвиг их поверхности на величину межатомного расстояния δ , при этом возникают дислокации. Они перемещаются по материалу вдоль образца до тех пор, пока вместе с трещинами не займут элементарную площадь поперечного сечения образца. От этого сечения $m-m$ и происходит первоначальный сдвиг материала на величину δ , (рис. 1). Положение данного сечения можно определить как место, в котором площадь проекций всех выше-расположенных поперечных трещин, являющихся источником дислокаций, вплоть до опасного сечения, окажется равной площади поперечного сечения, не занятой расположенными в ней трещинами.

Анализ механизма разрыва поперечных межатомных связей на поверхности поперечных трещин при действии растягивающих напряжений позволяет прогнозировать направление, в котором должны перемещаться возникающие дислокации.

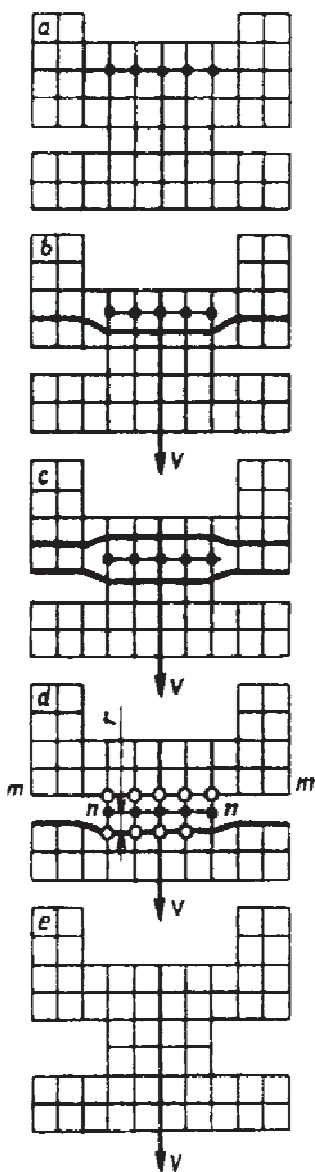


Рисунок 1 – Перемещение дислокации

Очевидно, что они будут перемещаться в сторону отрицательного градиента сил межатомного взаимодействия. А так как источником возмущающих колебаний при деформации образца, приводящих к разрыву поперечных межатомных связей на поверхностях поперечных трещин, является перемещающееся концевое сечение, то отрицательный градиент сил межатомного взаимодействия на поверхности поперечной трещины в момент возникновения дислокации направлен в сторону деформации образца. В дальнейшем направление этого градиента будет сохраняться на дислокации, указывая направление ее перемещения. При возникновении дислокаций поверхности поперечных трещин перемещаются на расстояние δ , увеличивая продольные размеры трещин. Постепенно поперечные трещины превращаются в продольные. Продольные размеры таких трещин увеличиваются в направлении деформации образца. Сами же трещины пересекают расположенные на пути их перемещения поперечные сечения образца. Встретятся сечения, в которых эти трещины сольются с расположенными в них трещинами. Поперечные размеры образовавшихся трещин станут больше, и опасное сечение образца переместится в сечение, где возникнут большие по размеру трещины. Теперь уже дислокации, возникшие от поверхностей этих трещин, вызовут сдвиг образца в другом сечении сдвига, расположенном на меньшем расстоянии от нового опасного сечения. И так будет повторяться многократно до тех пор, пока опасное сечение не совпадает с сечением сдвига, полностью перекрыв его трещиной: при этом часть образца отрывается.

Процесс последовательных сдвигов материала на величину межатомного расстояния представляет собой дислокационный механизм пластической деформации, который сопровождается разрушением материала и энергетически выгоден. Переход от одного равновесного положения атомов к другому, например, от положения, изображенного на рисунке 1.а, к изображенному на рисунке 1.е, должен был бы проходить через сильную упругую деформацию, для чего потребовалось бы напряжение порядка величины модуля сдвига G . В действительности же пределы упругости реальных тел обычно в 10^2 - 10^4 раз меньше модулей сдвига и для осуществления сдвига не требуется

больших усилий. Это объясняется тем, что скольжение осуществляется за счет передвижения дислокаций в кристаллах, связанного с незначительной перестройкой решетки, затрагивающей атомы только вблизи одной линии.

Таким образом, происходит периодическое перемещение поверхностей поперечных трещин на величину межатомного расстояния не только в кристаллических материалах. В результате таких перемещений возникают продольные трещины. По величине и протяженности трещины подразделяют на [3]: нано-, микро- и макроскопические (магистральные). Разрушение материалов проходит по одному и тому же механизму, связанному с разрывом межатомных связей. Наноскопические трещины образуются в результате разрыва продольных межатомных связей. Причем в первую очередь разрываются связи, которые оказались предварительно напряженными в процессе изготовления материала или наличия в структуре различных дефектов, включения и т.д. При разрыве продольных межатомных связей атомы на поверхности образовавшейся трещины при растяжении будут смещаться в сторону целого материала, предавая трещине чевицеобразную форму. Очевидно, что с увеличением размера трещин их форма при деформации растяжения становятся все более выпуклой. Это объясняется тем, что силы, действующие со стороны окружающих ее атомов на противоположные поверхности трещины, должны уравниваться атомными силами, действующими вдоль ее периметра. Но первые из этих сил изменяются примерно пропорционально квадрату диаметра трещины, а вторые – пропорционально диаметру в первой степени. Таким образом, перенапряжение межатомных связей у поперечных трещин большего размера облегчает их деформацию и разрыв при действии возмущающих колебаний. У твердых тел могут также возникать трещины иной формы. Специфичность в размерах и форме субмикроскопических трещин является следствием структурных и физико-механических особенностей материалов. Наиболее напряженными в кристаллических телах, т.е. требующими меньшей энергии для своего разрыва, будут межатомные связи на границах структурных элементов. Например, при затвердевании расплавленного металла образуется множество небольших беспорядочно ориентированных кристаллов. Вырастая за счет остывающего расплава, они приходят в соприкосновение друг с другом. Так как вероятность хорошего совпадения решеток соприкасающихся кристаллов очень мала, между ними после затвердевания остается поверхность или граница, в области которой происходит «приспособление» соседствующих решеток, которые образуют границы зерен, являющиеся теми областями, где могут возникать при нагрузке сильные перенапряжения. Разрыв межатомных связей, приводящий к зарождению и развитию трещин, может происходить не только при действии внешних силовых нагрузок, но и при структурообразовании, при возникновении термических напряжений и т.д.

По мере роста упругой и пластической деформации и соответствующего увеличения напряжения в материале будет происходить разрыв перенапряженных продольных межатомных связей на участках целого материала и образование новых субмикроскопических трещин, а также сокращение числа наиболее крупных трещин за счет их слияния при пластической деформации. При этом средний диаметр микротрещин будет уменьшаться, а количество их возрастать.

А так как число предварительно напряженных продольных межатомных связей ограничено, то при увеличении напряжения и соответственно аннигиляции таких связей скорость роста числа трещин должна уменьшаться, а их число асимптотически приближаться к некоторому предельному значению. Однако при осуществлении фрикционного контакта этого не происходит, так как развитию трещин способствует поступление диффузионно-активного водорода.

Из анализа взаимодействия материалов деталей машин, видно, что в зоне контакта рабочих поверхностей присутствует воздушная (с содержанием влаги) и смазочная среда. В результате трибодеструкции смазочного материала в зоне контакта образуется большое количество легких фракций, принадлежащих к газам: водород, кислород, метан и др. Деструктивные процессы протекают с разрывом цепи макромолекул, диссоциацией молекул на атомы, в результате чего в зоне фрикционного контакта образуется значительное количество диффузионно-активного водорода [5]. Кроме смазочного материала во фрикционном контакте участвуют также другие водородсодержащие материалы: пластмассы, резины, вода, водные растворы химических веществ. Многочисленными исследованиями, в том числе проведенными автором [3, 7] доказано, что присутствие этих материалов в зоне фрикционного контакта приводит к наводороживанию металла. Это обуславливает необходимость более подробного рассмотрения процессов взаимодействия водорода с металлами.

Изучению взаимодействия водорода с металлами, особенностям и закономерностям этих процессов посвящено значительное количество исследований, результаты которых обобщены в коллективной монографии учёных разных стран [3]. Теоретическому и экспериментальному рассмотрению вопросов влияния водорода на свойства сталей и закономерностям их изменения уделено также серьезное внимание российских учёных [1, 5, 7].

Для описания механизма водородного охрупчивания сталей было предложено большое количество теорий [3, 4, 7]. Обобщая результаты этих исследований можно сделать вывод о том, что водород группируется вокруг различного рода структурных несовершенств, создавая высокие давления и внутренние напряжения, приводящие к зарождению и росту микро-, а затем и макротрещин.

Важный шаг в теоретическом описании процесса был сделан А. Мак-Наббом и П. Фостером, получившими решение уравнения диффузии для различных условий захвата [7]. Их выражение для коэффициента диффузии D_{eff} , записанного через истинный коэффициент диффузии в идеальном материале D (при отсутствии ловушек), имеет вид:

$$D_{eff} = D \left(\frac{1 + Nk}{p} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где: k – параметр, характеризующий захват; p – параметр, характеризующий испускание; N – плотность несовершенств (ловушек).

Р. Ориани [3] исследовал механизм диффузии и захвата водорода в сталях при определенных условиях локального равновесия, и оценил соответствующие параметры захвата. Он установил, что ловушки на границах раздела играют более важную роль в процессе захвата водорода в сталях, чем ловушки на дислокациях и

предложил следующее выражение для эффективного коэффициента диффузии:

$$D_{eff} = D_{CL} [C_L + C_X (1 - \Theta_X)]^{-1}, \quad (2)$$

где: C_L – концентрация водорода в решетке; C_X – концентрация водорода, захваченного ловушками; Θ_X – доля ловушек, занятых водородом.

Ван-Эллебрук и др. [7] рассмотрели гипотезу, согласно которой в сталях поры, содержащие газовые фракции, в том числе, водород, возникают в результате термических или деформационных технологических процессов. По их предположению, водород захватывается малыми порами обратимым образом. Результаты их исследований по дегазации стальных образцов дали хорошее согласование с экспериментальными данными и позволили вычислить скорость испарения водорода из микропор. Замечено, что скорость поглощения водорода деформированным металлом увеличивается по сравнению с отожжённым.

Адсорбция водорода на пассивированной, например, окисленной, поверхности после восстановления или разрушения окислов протекает непосредственно на ювенильных поверхностях, на которых в силу поверхностной активности среды активизируются также источники дислокаций, при разрядке которых образуются ступеньки ювенильных поверхностей, служащих катализатором диссоциации молекул. Образовавшийся при этом ионизированный водород может проникать вглубь металла, как за счёт решеточной диффузии, так и взаимодействуя с дислокациями с образованием атмосфер Коттрелла. Кроме взаимодействия с дислокациями водород может скапливаться в коллекторах (структурных несовершенствах) и образовывать химические соединения с примесями [2].

Многочисленные экспериментальные и теоретические работы по диффузии, проницаемости и растворимости водорода в металлах [3, 4] показали, что, обладая высокими диффузионными характеристиками, водород может проникать на большие расстояния, диффундируя через кристаллическую решетку, атомы водорода могут выходить на поверхность коллекторов (ловушек), где происходит молизация, приводящая к возникновению высокого давления молекулярного водорода и способствующая развитию трещин. Здесь следует отметить, что зародыши трещин могут образовываться не только под действием водорода, но и при деформировании металла. При фрикционном нагружении металлов пластическую деформацию претерпевают тонкие приповерхностные слои. Известно, что деформация таких слоев при удельной нагрузке 1,5 МПа превышает 25%; для достижения деформации того же уровня для этого материала при статическом сжатии необходимо довести нагрузку до 600...700 МПа. Локализация пластической деформации в малых приповерхностных объемах, специфика нагружения при трении и наличие факторов барьерной роли поверхности (окисленные плёнки, различия параметров решетки и др.) приводят к формированию своеобразной дислокационной структуры с обилием заторможенных групп дефектов и повышенной их средней плотностью. Упругие поля этих скоплений тормозят движение вновь генерированных дислокаций, в результате чего в приповерхностных объемах реализуется критическое упругонапряжённое состояние, обуславливающее трещинообразование. Этому способствует также наличие на поверхно-

сти концентратов напряжений.

Вышесказанное даёт представление о механизме захвата водорода металлом и его охрупчивании. В реальных материалах наблюдается более сложная картина взаимодействия водорода с металлами и сплавами, объединяющая различные модели, например, диффузионную и адсорбционную, когда продиффундировавший водород хемосорбируется на границах зерен и других коллекторах, снижая тем самым поверхностную энергию. Аналогично можно говорить о связи дислокационной гипотезы с молекулярной и т.д. Сложность реально происходящих процессов обуславливается также тем, что захват водорода металлом может происходить на всех стадиях изготовления и эксплуатации деталей.

Водород может захватываться металлами и сплавами при выплавке [4]. Повышенное содержание водорода в стали при её выплавке может приводить к флокенам – внутренним надрывам, образующимся в результате высоких давлений, развиваемых водородом вследствие понижения растворимости; с присутствием водорода связывают повышенную чувствительность к образованию закалочных трещин. Такой водород называют биографическим (металлургическим).

Насыщение сталей водородом может происходить вследствие термообработки. В работе [6] отмечается, что для сталей с равновесно-неустойчивыми структурами проявляется склонность к повышению водородопоглощения по сравнению с равновесными структурами. Наибольшее охрупчивание наблюдается в закалённых сталях с мартенситной структурой [1].

Сильное наводороживание сталей происходит при цементации (за счёт влаги в карбюризаторе) и азотировании (за счёт диссоциации аммиака) [4].

Из всего многообразия технологических источников, вызывающих наводороживание сталей, наиболее распространенными являются процессы электрохимической и химической обработки и первое место среди них занимают процессы электроосаждения металлов, в частности кадмия, никеля и цинка, которые всегда сопровождаются побочным выделением водорода. При этом, в процессе эксплуатации может возникнуть водородная хрупкость. В.Н. Кудрявцевым [7] подробно рассмотрены основные особенности механизма и закономерности проникновения водорода в сталь при образовании покрытия. Сложность изучения наводороживания при электроосаждении металлов связана с тем, что одновременно с выделением водорода и сорбцией его сталью происходит изменение состояния поверхности катода, связанное с непрерывным формированием новой фазы: в начальный период это сталь, затем сталь, частично экранированная осадком, и, наконец, постоянно растущий осадок, структура которого с толщиной непрерывно меняется. Наиболее вероятные пути (источники) проникновения водорода в основу в ходе формирования электролитического осадка. Выделение металла при электролизе происходит не одновременно по всей поверхности, а сначала на отдельных, наиболее активных, ее участках. При блокировании этих участков осаждаемым покрытием, разряд водорода происходит уже непосредственно на самом покрытии. И в первом, и во втором случае водород диффундирует в стальную подложку. Реакции выделения водорода и разряда ионов металла всегда являются сопряженными и протекают одновременно. При этом растущий осадок захватывает разряжающийся одновременно с ним водород. При опреде-

ленных условиях количество водорода, поглощенного в покрытии, может значительно превышать количество водорода, абсорбируемого основой. В этом случае водород, поглощенный покрытием, может непосредственно в процессе электроосаждения переходить из осадка в основу и таким образом служить еще одним источником наводороживания. Последний источник наводороживания связан с генерацией атомарного водорода в результате катодного внедрения в электролитический осадок катионов щелочных металлов и разложения водой образовавшихся интерметаллидов.

Для удаления водорода и восстановления свойств стальных изделий их подвергают прогреву при 190-210 °С в течение 23 часов [3].

Во многих технологических процессах машиностроительного производства используется травление стальных изделий в кислотах и кислотных растворах, например, при очистке после термообработки. Это приводит к растворению железа на анодных участках и выделению водорода на катодных с одновременным его внедрением в сталь. Механическая обработка заготовок, особенно с применением смазочно-охлаждающих жидкостей, также приводит к значительному повышению содержания водорода в сталях [4]. Наводороживание конструкционных материалов может происходить и при осуществлении других технологических процессов; водород, захваченный при этом металлом, называют технологическим.

Анализируя процесс взаимодействия водорода со сталями необходимо учитывать [6], что в зоне трибоконтакта водород может существовать в трех формах: в виде ионизированного атома-протона H^+ , атомарного H и молекулярного H_2 водорода. Водород присутствует в различных соединениях, но выделяться из них он может в виде H^+ . Прежде всего это относится к молекулам поверхностно-активных веществ смазок и к воде, которые имеют $COOH$ - и OH - группы. Такие молекулы, образуя благодаря наличию водородных связей ассоциативные димеры, тримеры и т.д., характеризуются растягивающими силами, действующими на водородсодержащую полярную группу, т.е. способствующими отрыву H^+ . Вследствие этого вероятность ионизации возрастает на 35 и более порядков по сравнению с теми же индивидуальными молекулами, находящимися в газообразной среде. Протолитическому заряджению способствуют внешние воздействия – механические, тепловые, гидродинамические, электрополевые, которые в совокупности реализуются в узлах трения. Вторым фактором, способствующим выделению H^+ , является попадание аналогичной дипольной группы на границу раздела сред. Этот процесс также усиливается разными видами трения, при которых возникают до- и сверхпробойные напряженности поля, активно действующие как на исходно нейтральные электрически молекулы, так и на материал поверхности в целом.

Химические и физические несовершенства поверхности трения наиболее активны в отношении разрушения и изнашивания. Первые – посредством соединения с H , вторые – из-за того, что представляют исходную стадию для формирования микронарушений, в частности, образования микрорельефа. Выступы микрорельефа поверхности подвержены интенсивной адсорбции полярных групп, на них локализуются электрические поля. Это приводит к отделению про-

тона от молекул ПАВ, содержащих в дипольном фрагменте концевой Н. Идущее непосредственно на поверхности выделение энергии при цепном процессе способствует нивелированию. Так, в процессе приработки возникает микрорельеф, оптимальный с точки зрения эксплуатационных параметров.

Впадины микрорельефа и микротрещины наиболее уязвимы в отношении водородного изнашивания, поскольку являются своеобразными ловушками атомов водорода, в которых локализуется энергетическое воздействие. Кроме того, последующие при цепном превращении формы водорода имеют больший объем, чем исходные. Так, поперечный размер Н составляет $0,7 \times 10^{-10}$ м, у молекулы H_2 он будет $2,7 \times 10^{-10}$ м. Вследствие этого в микрополости наряду с тепловым действует механическое разжимающее усилие, способствующее разрушению.

В процессе трения микротрещина испытывает чередующиеся во времени сжатия и расширения, т.е. она работает как своеобразный насос с турбулизацией микроколичеств жидкости, приводящей к электризации, вплоть до образования здесь H^+ и всей цепи превращений с максимумом энергетического выхода. В полости химические превращения Н приводят к тепловому и механическому разрушению.

Направленное перемещение атома или протона водорода в сталь может определяться электрическим полем, градиентом концентрации протонов, температурным полем, напряжённым состоянием решетки и изменениями химического и структурного состояния стали. Эти факторы влияют на диффузию водорода в стали.

Таким образом подтверждается гипотеза о том, что водород должен перераспределяться в кристаллической решетке под влиянием напряжений [5]. При растягивающих напряжениях водородная проницаемость сталей монотонно увеличивается, а при сжатии уменьшается.

Литература

1. Арчаков Ю.И. Современные проблемы защиты металлов от водородной коррозии // Физико-химическая механика материалов. 1986. Т. 22. № 3. С. 15-20.
2. Бичуя А.Л. Разрушение металлов под действием водородсодержащих сред // Физико-химическая механика материалов. 1982. Т. 18. № 3. С. 26-30.
3. Водород в металлах. В 2-х т. / Под ред. Г. Альфельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. Основные свойства. 475 с.; Т. 2. Прикладные аспекты. 430 с.
4. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 232 с.
5. Защита от водородного износа в узлах трения / Под ред. А.А. Полякова. М.: Машиностроение, 1980. 135 с.
6. Красиков Н.Н. К обоснованию особенностей водородного изнашивания при граничном трении // Трение и износ. 1989. Т. 10. № 6. С. 1079-1082.
7. Пашковский И.Э. Технологические методы защиты деталей бытовых машин и оборудования сервиса от водородного изнашивания: Монография. М.: МГУС, 2004. 228 с.