

УДК 620.178.112:339.788

ВПЛИВ ВОДНЮ НА ТЕРТЯ І ЗНОШУВАННЯ МЕТАЛІВ (ОГЛЯД)

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, Х. Б. ВАСИЛІВ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Проаналізовано літературу, присвячену впливові водню на трибологічну поведінку металевих матеріалів. Подано особливості тертя і зношування металів, які не утворюють гідридів (залізо, мідь та деякі сплави на їх основі) та гідридотвірних металів (ніобій, цирконій, титан) у газових водневовмісних середовищах та під час електролітичного наводнення.

Ключові слова: водень, тертя, зношування, окрихчення, мікротвердість, коефіцієнт тертя, метали.

Водень, легко дифундує в металеві матеріали і накопичується у них, впливає на структуру, фазовий склад і фізико-механічні властивості [1–9]. Цей вплив неоднозначний і залежить від багатьох чинників – структури, хімічного складу та геометрії зразків, умов наводнення тощо. Як правило, під час наводнення спостерігають зниження пластичності металів, тому явище називають воднева крихкість. У результаті багаторічних досліджень встановлено основні закономірності водневої крихкості сталей [2–4, 8]: чутливість до водневого окрихчення визначається мікроструктурою сталі; водень максимально впливає на механічні властивості феритних сталей і значно менше – аустенітних; окрихчення може спричинити наднизька ($<1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ металу) концентрація водню; крихкість стає необоротною з перевищенням деякого критичного рівня концентрації водню або зі збільшенням часу його взаємодії з металом; ступінь окрихчення залежить від значення, виду і розподілу напружень та послаблюється з підвищенням швидкості деформації; температура $-373...373 \text{ K}$ найсприятливіша для прояву водневого окрихчення; ступінь водневої крихкості залежить від вмісту вуглецю в металі; концентратори напружень посилюють дію водню.

На сьогодні існує багато гіпотез, які пояснюють виявлені закономірності [4, 9–13]. Так, причинами окрихчення металів вважають зростання тиску молекулярного водню у внутрішніх мікропорожнинах (Цапфе, Коттрелл) [10]; послаблення міжатомних зв'язків у металі розчиненим воднем (Морлетт–Джонсон–Трояно) [11]; зниження питомої енергії внутрішніх поверхонь тріщин адсорбованим воднем (Коттрелл, Попов, Мороз, Чечулін) [10, 11]. Також вважають, що важливу роль у перенесенні водню та руйнуванні матеріалу відіграють дислокації – водневі атмосфери Коттрелла можуть гальмувати дислокації або пришвидшувати їх рух (Бастьєн, Азу, Ваджан, де-Мортон) [11]. Дислокаційно-декогезійна гіпотеза припускає, що водень зосереджується в ядрах дислокацій. Тому за їх накопичення біля перешкод концентрація водню може виявитись достатньою для різкого пришвидшення руйнування (Колачов) [13]. Численні теоретичні концепції, що пояснюють водневе окрихчення металів, свідчать про актуальність проблеми та відсутність вичерпних уявлень про механізм явища [4].

Водень у зоні тертя призводить до посиленого зношування металів. У низці монографій та оглядів показано [9, 14–35], що під час тертя створюються умови для

трибодеструкції мастил, пластмас, води тощо і виділення водню, іони якого неперервно накопичуються у приповерхневих шарах металів з підвищеною дефектністю (у гідрофільній зоні). Коли досягається їх надрівноважна концентрація, особливо в зоні максимальної температури, відбувається екзотермічна реакція молізації водню у мікро- і макродефектах ґратки, що створює додаткові внутрішні напруження і призводить до руйнування поверхневих шарів металу [16]. За низьких температур спостерігають крихке руйнування металів (диспергування), за високих (1073...1273 К) – в'язке [18]. На міжфазній межі ферит–аустеніт концентрація поглинутого водню може досягати десятків відсотків, внаслідок чого температура плавлення заліза знижується (до 873 К) і відбувається в'язке руйнування сталевих поверхонь тертя [3, 12].

Найчастіше водневе зношування спостерігають у гальмівних вузлах (пари тертя сталь–чавун–пластмаса, титан–бронза), поршневих системах двигунів (пари тертя сталь–бронза, сталь–сталь), насосах для перекачування і транспортування нафтопродуктів (пари тертя сталь 18ХНЗА–бронза) [16].

Значний внесок у вирішення проблеми впливу водню на механічні та трибологічні властивості матеріалів належить як вітчизняним, так і іноземним ученим [1–6, 9, 11–13, 15–18, 20–52], хоч за кордоном такі дослідження активізувалися лише останнім часом у зв'язку з розвитком водневої енергетики [20–39, 41–45, 47–50, 52].

Вплив водню на трибологічну поведінку армко-заліза і сталей. Зношування досліджують у газоподібному водні, а також під час електролітичного наводнювання. Катодне насичення здійснюють у водному розчині H_2SO_4 концентрацією 2,6 vol.%, у який вводять 1...10 mg/l As_2O_3 , щоб запобігти рекомбінації іонів водню на поверхні металу [51–56].

Розчинність газоподібного водню в залізі підлягає закону Сівертса і становить для ОЦК ґратки $\alpha\text{-Fe}$ $\lg c = \sqrt{\lg p} - 2,25 - 1268/T$ (473...1183 К), для ГЦК ґратки $\gamma\text{-Fe}$ $\lg c = \sqrt{\lg p} - 1,83 - 1562/T$ (1183...1664 К). Відповідно до цих рівнянь, за тиску 0,1 МПа концентрація розчиненого водню в α -залізі не перевищує 10^{-5} ... 10^{-4} mass.%, а в γ -залізі більша на порядок. Розчинення відбувається з поглинанням енергії [57]. Якщо водень перебуває в іонізованому стані, зокрема, під час катодної поляризації, він адсорбується армко-залізом у надрівноважних концентраціях (до 5 cm^3 на 100 g металу) [53–55]. При цьому за густини струму поляризації 1 A/dm² і тривалості процесу понад 0,5 h на поверхні металу спостерігають блістерінг. Після наводнювання вміст газу у металі зменшується і через 48 h становить 30% від вихідного. Вуглецеві сталі адсорбують у 4–5 разів більше водню, ніж армко-залізо, причому ця здатність збільшується з підвищенням концентрації вуглецю. Це пояснюють більшою дефектністю структури, а також взаємодією водню з цементитом сталі з утворенням метану.

Поглинання водню залізом і сталями з газового середовища та його виділення з металів стимулюється тертям [18, 20, 44–46]. Виявлено високу абсорбцію водню вуглецевою сталлю під час притирання, за якого температура в зоні контакту досягала 1123 К. Зразки, вміщені після цього в рідину, інтенсивно виділяли бульбашки водню [17].

Виділення водню з металів під час тертя з одночасним зниженням концентрації кисню та водяної пари в навколишній атмосфері спостерігали також автори праці [20]. Показано, що за тертя (навантаження 2,6 N; швидкість ковзання 42 mm/s) відбувається десорбція молекул водню з металевих поверхонь тертя, і водночас на них хемосорбуються молекули кисню та води (рис. 1a). Здатність газів до хемосорбції залежить від характеру зношування (за м'яких режимів тертя вона вища, ніж за жорстких). Прикладення магнетного поля до пари тертя залізо–залізо інтенсифікує як виділення водню, так і хемосорбцію молекул кисню та води.

Автори праці [44] обертали кульки з вуглецевої сталі у центрифугі з оксиду алюмінію з частотою 6,67 Hz. Поле прискорень і відносний рух кульок спричиняли їх зношення. Експерименти проводили у повітрі та газоподібному водні (тиск 0,1 МПа). В результаті мас-спектрального аналізу хімічного складу газового середовища виявлено, що у водні під час тертя сталь поглинає утричі більше газу, ніж після витримки за стаціонарних умов (рис. 1b).

Під час тертя сталей у повітрі збільшується концентрація водню внаслідок його виділення з металу (рис. 1c, крива 1). Десорбція водню максимальна на початковому етапі тертя. У подальшому його концентрація в середовищі зменшується, проте виділяється метан, оскільки водень вступає у трибохімічну реакцію з вуглецем сталі. Водночас знижується вміст кисню у середовищі (рис. 1c, крива 3) внаслідок його хемосорбції на поверхнях тертя [44].

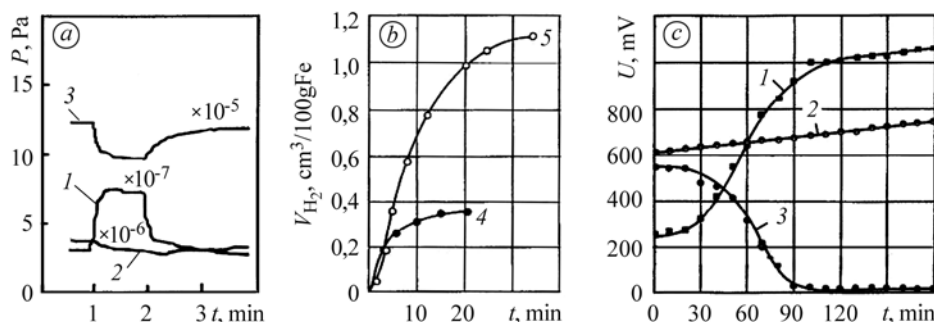


Рис. 1. Адсорбція і десорбція газів під час тертя армко-заліза у повітрі [20] (a); поглинання атмосферного водню сталлю 45 (b); результати мас-спектрального аналізу зміни хімічного складу газового середовища під час тертя сталей у повітрі [44] (c): 1 – H₂; 2 – H₂O; 3 – O₂; 4 – за стаціонарних умов; 5 – за тертя.

Fig. 1. Adsorption and desorption of gases under friction of armco-iron in air [20] (a); absorption of atmospheric hydrogen by steel 45 (b); mass spectroscopy measurements data for air chemical composition change under friction of steels [44] (c). 1 – H₂; 2 – H₂O; 3 – O₂; 4 – without friction; 5 – under friction.

Вплив водню на зношування заліза і вуглецевих сталей, як правило, негативний, оскільки ці матеріали схильні до водневого окрихчення. В. Матюшенко виявив [17], що після електролітичного наводнювання сталі 45 у 26%-му розчині H₂SO₄ упродовж 1...1,5 h (густина струму поляризації не вказана) підвищується мікротвердість поверхневого шару на 25%, що супроводжується незначним зростанням зносотривкості. За наводнювання понад 2 h мікротвердість і зносотривкість знижуються внаслідок окрихчення приповерхневого шару.

Порівнювали [37] особливості зношування середньовуглецевої S45C (аналог сталі 45) та підшипникової SUJ2 (аналог сталі ШХ15) сталей у повітрі та газоподібному водні. Схема тертя: диск (досліджувана сталь)–3 кульки (SUJ2), навантаження 40 N, швидкість 5,03 mm/s, шлях тертя 181 m. Встановлено, що за тертя без мащення зношування і коефіцієнти тертя для пари сталей S45C–SUJ2 у водні практично такі ж, як у повітрі, а на фрикційних поверхнях спостерігають сильні пошкодження (рис. 2). Після тертя на повітрі у продуктах зношування виявлено оксиди Fe₂O₃, що свідчить про суттєвий вплив корозійного чинника на характер зносу.

За таких же умов тертя [37] характер зношування пари диск–кульки з однакових матеріалів SUJ2–SUJ2 дещо інший. Мікроструктура поверхонь тертя у повітрі свідчить про корозійні пошкодження і наявність оксидних фаз. У водні за тертя без мащення корозійні пошкодження не спостерігають. Коефіцієнт тертя цієї пари у водні учетверо нижчий, ніж на повітрі, а знос практично відсутній (рис. 3, 4).

У кисневмісному середовищі зношування сталей відбувається переважно через корозійні процеси, пов'язані з формуванням і стиранням оксидних фаз, у водні – внаслідок адгезійної взаємодії поверхонь та окрихувального впливу водню. Імовірно, за даних умов тертя підшипникова сталь SUJ2 стійка до водневого окрихнення завдяки хрому і тривких карбідних фаз. Крім того, у водні мінімізації зносу сприяє відсутність кисню як корозійного чинника.

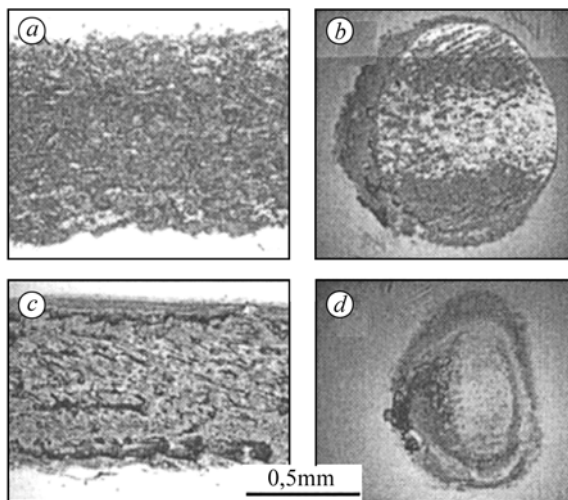


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Поверхні пари тертя сталей S45C (a, c)–SUJ2 (b, d) у повітрі (a, b) та водні (c, d) [37].

Fig. 2. Friction surfaces of S45C (a, c)–SUJ2 (b, d) steels pair in air (a, b) and hydrogen (c, d) [37].

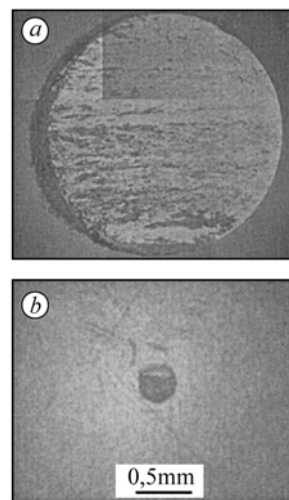


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Поверхні тертя кульки підшипника (пара сталей SUJ2–SUJ2) у повітрі (a) та водні (b) [37].

Fig. 3. Friction surfaces of a bearing ball (SUJ2–SUJ2 steels pair) in air (a) and hydrogen (b) [37].

Оскільки аустенітні сталі стійкіші до водневого окрихнення, ніж феритно-перлітні [1, 2], то останнім часом активно вивчають їх трибологічні властивості у середовищі газоподібного [18, 37, 39, 41] та рідкого (за криогенних температур) водню [49].

Розчинність водню в аустеніті на 1–2 порядки вища, ніж у фериті внаслідок збільшення абсорбції через зміну структури заліза від гексагональної до ОЦК і ГЦК [1, 2, 57]. Що щільніша упаковка атомів у ґратці металу, то вищий її енергетичний рівень і більше у ній може бути зв'язано водню у вигляді протонів [2, 51].

Показано, що під час тертя у водні та повітрі після попередньої витримки у газоподібному водні знос сталі 07X16H6 удвічі нижчий, ніж сталі 40X [40]. Проте аустенітні сталі не завжди застосовні в умовах жорсткого контакту, оскільки пластичні і схильні до адгезії та стирання.

Під час тертя у водні аустенітних сталей SUS304L (0,016% C; 0,38% Si; 1,24% Mn; 0,028% P; 9,08% Ni; 18,5% Cr) і SUS316L (0,012% C; 0,38% Si; 1,6% Mn; 0,031% P; 12,6% Ni; 17,3% Cr; 2,53% Mo) виявлено їх підвищене зношування порівняно з повітрям (рис. 4) [37]. Оксидні плівки на поверхні металу, зруйновані під час тертя, у водні не відновлюються. Це призводить до адгезійної взаємодії та пошкодження поверхонь тертя, що проявляється у перенесенні компонентів аустенітних сталей на поверхню контртіла.

Аустенітні сталі поєднують механічну міцність та задовільну пластичність

за екстремально низьких температур, тому їх застосовують для механізмів, що працюють за криогенних температур, а також для зберігання рідкого (за температури біля 20 К) водню. Але в рухомих з'єднаннях (наприклад, автомашинах) криогенні температури та водень здатні пришвидшувати зношування, особливо за відсутності мастильних матеріалів, які в таких умовах незастосовні. За низьких температур під час деформації аустеніт сталей може перетворюватися на мартенсит. Утворення мартенситу підвищує міцнісні властивості сталі, але сприяє її окрихченню, що призводить до виходу з ладу деталей машин.

Досліджували [49] вплив хімічного складу аустенітних сталей (зокрема, вмісту нікелю, марганцю, азоту) на стабільність аустенітної мікроструктури під час тертя у рідкому водні за температури 20 К. Умови експерименту: схема тертя – кулька з корунду–диск з досліджуваного матеріалу; навантаження 5 і 10 Н; швидкість ковзання 0,06 і 0,2 м/с; шлях тертя 1000 м.

Показано, що високий вміст нікелю у сталях та його заміна марганцем призводить до деформаційно-індукованого перетворення аустеніту на α -мартенсит. У хромомарганцевих сталях зі збільшенням навантаження під час тертя у рідкому водні можливе γ/ϵ -фазове перетворення.

Виявлено, що помірне легування хромомарганцевих сталей азотом (до 1,0%) підвищує стабільність аустенітної наноструктури і зносотривкість у водні за криогенних температур. Азот сприяє підвищенню твердості та переходу від пластичного до крихкого руйнування поверхонь тертя. На них утворюються тріщини, густина яких залежить від умов навантаження. Встановлено [49], що високі навантаження під час тертя не завжди пришвидшують тріщиноутворення, а можуть також перешкоджати поширенню тріщини. Це означає, що деформація і високий контактний тиск не сприяють поглинанню водню, але полегшують його вихід з матеріалу. Відтак, водень постійно витісняється і не може бути розчинений у гратці аустенітної сталі (низькій його розчинності сприяють також криогенні температури). Експерименти показали, що тріщини локалізуються у нанокристалічному пошкодженому шарі на поверхні тертя (рис. 5), що сприяє підвищенню зносотривкості металу.

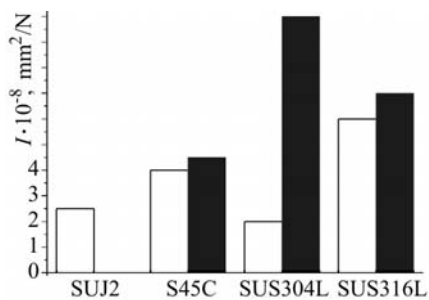


Рис. 4. Fig. 4.

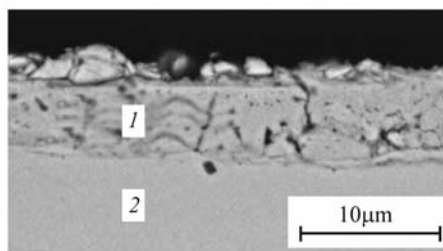


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 4. Знос сталей у повітрі (□) і водні (■): SUJ2 (аналог сталі ШХ15), S45C (аналог сталі 45), SUS304L, SUS316L (Cr–Ni–Mo і Cr–Ni аустенітні сталі). Контртіло – сталь SUJ2 [37].

Fig. 4. Wear of steels in air (□) and in hydrogen (■): SUJ2 (analogue – ШХ15 steel), S45C (analogue – Steel 45), SUS304L, SUS316L (Cr–Ni–Mo i Cr–Ni austenitic steels). Counterbody – steel SUJ2 [37].

Рис. 5. Пошкоджений контактний шар і сітка тріщин на аустенітній сталі (17,0...19,5% Cr; 8,0...10,5% Ni; 2,0% Mn; <0,07% C; <0,11% N) після тертя у рідкому водні ($F = 5$ N, $v = 0,06$ м/с) [49]: 1 – контактний шар; 2 – основний матеріал.

Fig. 5. Deteriorated contact layer and crack network in the austenitic steel (17.0...19.5% Cr; 8.0...10.5% Ni; 2.0% Mn; <0.07% C; <0.11% N) after friction in liquid hydrogen ($F = 5$ N, $v = 0.06$ m/s) [49]: 1 – contact layer; 2 – bulk material.

Локалізацію пошкоджень у тонкому твердому поверхневому шарі виявлено також за тертя сталей з азотовмісними покриттями, отриманими методами хіміко-термічної обробки (сульфоазотуванням з газової фази) [38, 41, 50]. Азотовані шари створюють ефективний бар'єр для дифузії водню в серцевину завдяки специфічній структурі. Водень зосереджується у тонкому "білому шарі" товщиною декілька мікрометрів із залишковими напруженнями і не проникає в матрицю металу. Під час тертя водень може виділятися з азотованого шару і створювати ефект "самозмащування газом", знижуючи коефіцієнт тертя [38]. З іншого боку, попереднє наводнювання сталей перед іонним азотуванням збільшує товщину нітридної зони, підвищує корозійну тривкість та зносотривкість сталей [62].

Таким чином, тертя сприяє підвищенню абсорбції та десорбції водню вуглецевими сталями: у водні під час тертя сталь 45 поглинає утричі більше газу, ніж без нього; а на повітрі відбувається десорбція поглинутого водню, яка максимальна на початковому етапі.

Виявлено понижений знос у водні пари тертя сталей SUJ2–SUJ2, що пояснюють відсутністю корозійної дії кисню, яка є визначальним чинником руйнування цих сталей під час тертя.

Встановлено підвищену зносотривкість легованої азотом хромомарганцевої аустенітної сталі у водні за криогенних температур. Під час тертя пошкодження локалізуються у тонкому твердому нанокристалічному поверхневому шарі.

Ефективний бар'єр для дифузії водню в серцевину сталей створюють поверхневим азотуванням.

Зношування сплавів на основі міді за водневого впливу. Мідь з воднем утворює тверді розчини, а гідрид CuH – нестійкий і дисоціює за кімнатної температури. Розчинність газоподібного водню в ГЦК гратці міді підлягає закону Сіверса $\lg c = \sqrt{\lg p_{\text{H}_2}} - 1,59 - 2560/T$ за тиску до 0,8 МПа і температури 500...1083 К [57]. При цьому за тиску 0,1 МПа і температури 773 К у міді розчиняється 10^{-3} at.% водню. З підвищенням дефектності міді внаслідок холодної механічної обробки її здатність поглинати водень збільшується [51]. Електролітичне наводнювання сплавів міді за м'яких режимів поляризації ($1 \dots 2 \text{ A/dm}^2$) призводить до зниження її міцності, пластичності, мікротвердості, але за жорсткіших режимів (5 A/dm^2) σ_B , σ_T , H_u зростає на 3...5% [51]. Іони водню відновлюють мідь з її оксидів [58]. Проникаючи всередину металу, вони можуть реагувати з розчиненими в ньому оксидами, утворюючи водяну пару, що призводить до виникнення тріщин і пухирів ("воднева хвороба міді") і зміни механічних властивостей.

Досліджували [52] вплив електролітичного наводнювання на зносотривкість олов'яної бронзи (71,72% Cu; 26,88% Zn; 1,18% Sn; Fe, Si, Pb <0,1%) як матеріалу для теплообмінників у хімічній, нафтохімічній та нафтопереробній промисловості. Під час проходження потоку гарячої води труби вібрують, що зумовлює тертя ковзання в зоні контакту з перегородками за невеликих контактних тисків. При цьому на поверхнях труб з середовища може виділятися водень і проникати в матеріал.

Катодне наводнювання бронзи здійснювали з використанням графітового анода за кімнатної температури в електроліті складу: 75 vol.% метанолу, 22,4 vol.% дистильованої води, 2,6 vol.% сірчаної кислоти, 10 mg/l триоксиду миш'яку для інгібування рекомбінації водню на поверхні. Густина постійного струму $2,5 \text{ A/dm}^2$, тривалість наводнювання 24, 48 і 72 h. Безпосередньо після наводнювання зразків їх випробовували тертям. Схема тертя: палець–диск з однакових матеріалів. Шлях тертя – до 200 м, нормальний тиск 0,16 МПа, швидкість ковзання 11 cm/s.

Після наводнювання бронзи виявили підвищення мікротвердості на 10...30% у поверхневих шарах товщиною від 0,080 до 0,250 mm за збільшення тривалості

поляризації від 24 до 72 h. Під час тертя наводнені шари посилено зношуються на початкових етапах, що супроводжується зниженням коефіцієнта тертя (рис. 6). Після стирання наводненого матеріалу коефіцієнт тертя і швидкість зношування бронзи такі ж, як у вихідному матеріалі. У мікроструктурі поверхонь тертя наводнених матеріалів виявлено тріщини, кількість яких тим більша, що триваліше наводнювання (рис. 7).

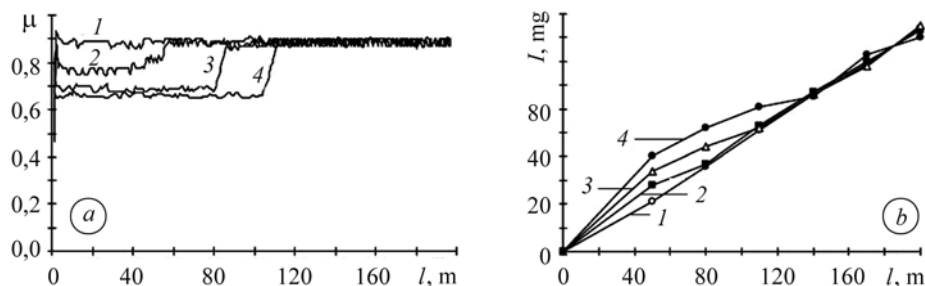


Рис. 6. Залежність коефіцієнта тертя (a) і втрати маси (b) від шляху тертя за навантаження 200 g ненаводненого (1) та наводненого зразків олов'яної бронзи впродовж 24 h (2); 48 h (3) і 72 h (4) [52].

Fig. 6. Coefficient of sliding friction (a) and weight loss (b) as a function of sliding distance at a constant load 200 g: uncharged tin brass specimen (1) and hydrogen charged tin brass specimens at 25 mA/cm² during 24 h (2); 48 h (3); 72 h (4) [52].

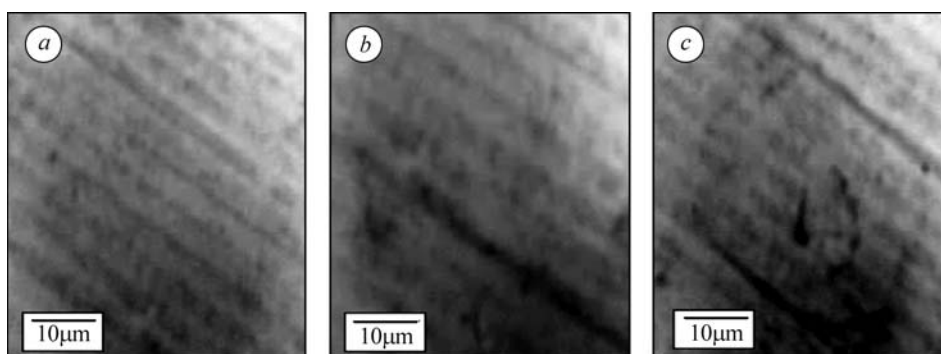


Рис. 7. Мікроструктура поверхні тертя олов'яної бронзи ненаводненої (a) і наводненої впродовж 24 (b) і 48 h (c) [52].

Fig. 7. SEM micrographs of the wear tracks of uncharged (a) and hydrogen charged tin brass specimens during 24 h (b) and 48 h (c) [52].

Мідь та її сплави характеризуються невисокою чутливістю до водневого впливу завдяки порівняно низькій розчинності водню, відсутності гідридоутворення. За концентрації водню в межах рівноважної розчинності механічні властивості металу не змінюються, а за надрівноважних концентрацій ця зміна незначна, імовірно, завдяки високій пластичності металу.

На відміну від сталей, електролітичне наводнювання яких вже за густини струму 1 A/dm² впродовж 1 h призводить до тріщиноутворення і блистерінгу, зміна механічних властивостей олов'яної бронзи спостерігається лише після доби наводнювання за густини струму 2,5 A/dm² і локалізується у приповерхневому шарі завтовшки 0,080 мм. Під час тертя спостерігають тріщиноутворення та крихке руйнування наводненого шару.

За допомогою електролітичного наводнювання у приповерхневих шарах металу можна досягти надрівноважних концентрацій іонів водню. На жаль, на

сьогодні у літературі інформація про залежність абсорбції водню від параметрів наводнювання та природи металу дуже обмежена.

Вплив водню на зношування цирконію та ніобію. Оскільки всі сталі, за винятком деяких з аустенітною структурою, чутливі до водневого окрихнення, останнім часом активно вивчають трибологічні властивості перехідних металів та їх сплавів, стійкіших в атмосфері газоподібного водню [33, 44, 59].

Розчинність водню в ОЦК гратці ніобію змінюється від 4 до 20 at.% за температури від 273 до 573 К. Він утворює гідриди складу NbH_x ($x = 0,7...1,0$) з ромбічною кристалічною ґраткою; за катодної поляризації в кислотах утворюється NbH_2 . Завдяки розчиненню водню і утворенню гідридних сполук ніобій є сильним абсорбентом водню: 1 г металу здатний поглинати до 104 cm^3 за температури 293 К. З підвищенням температури абсорбційна здатність ніобію зменшується до $74,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ за 773 К і $4,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ за 1173 К, оскільки під час нагріву гідриди розкладаються, утворюючи дрібнодисперсний метал [57, 60]. Гідридне перетворення в ніобії призводить до збільшення об'єму кристалічної ґратки і виникнення внутрішніх напружень [42, 43].

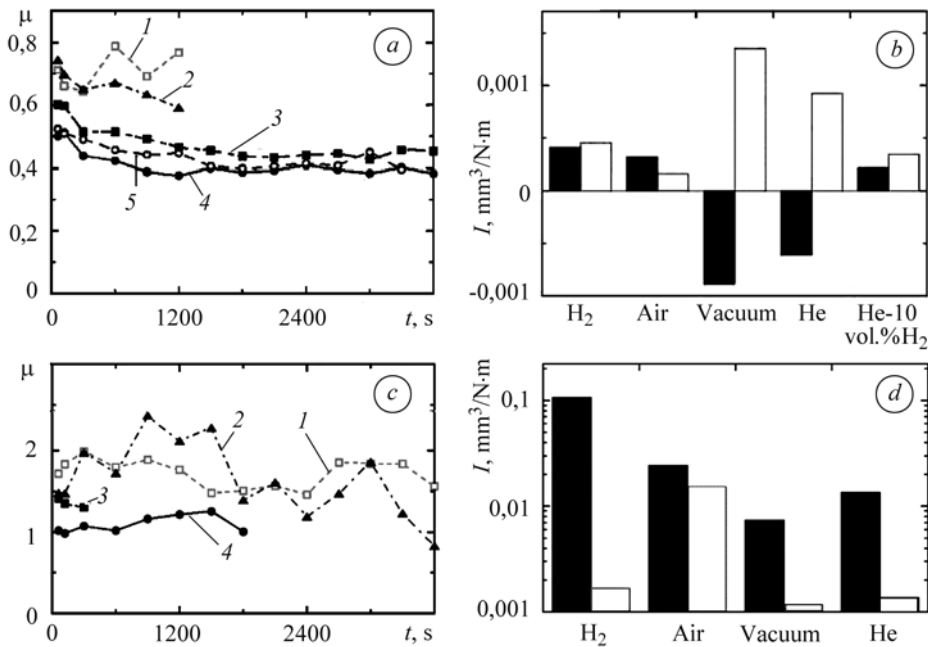


Рис. 8. Залежність від часу коефіцієнтів тертя (a, c) та знос (b, d) пар Zr-Zr (a, b) і Nb-Nb (c, d) під час тертя у газових середовищах за навантаження 70 N [59]. Тиск газу 0,1 МПа, вакуум $5 \cdot 10^{-4}$ Па. 1 – вакуум; 2 – гелій; 3 – повітря; 4 – водень; 5 – He + 10 vol.% H₂. ■ – знос диска; □ – пальця.

Fig. 8. Average friction coefficients (a, c) and wear rates (b, d) of Zr-Zr (a, b) and Nb-Nb (c, d) pairs under friction in gas environments and loading 70 N [59]. Gas pressure 0.1 MPa, vacuum $5 \cdot 10^{-4}$ Pa. 1 – vacuum; 2 – helium; 3 – air; 4 – hydrogen; 5 – He + 10 vol.% H₂. ■ – disk specimen wear; □ – pin specimen wear.

Цирконієві сплави мають гексагональну щільноупаковану структуру менш проникну для водню, ніж структура Fe_α , тому можуть використовуватися для створення бар'єрних шарів, що перешкоджають дифузії водню в сталь. Гранична розчинність водню в гексагональній щільноупакованій ґратці цирконію в температурному діапазоні 473...773 К становить 0,2...5 at.%. Цирконій з воднем утворює δ і ϵ -гідриди ZrH_2 , ентальпія утворення яких $\sim 170 \text{ kJ/mol}$ [57, 58]. Відомо, що

структура δ -ZrH₂ така ж, як і CaF₂, який є твердим змащувальним матеріалом [33, 59, 61]. Тому сплави цирконію можуть бути зносотривкими у водні, якщо під час тертя утворюватиметься цей гідрид.

Досліджували [59] параметри зношування цирконієвої та ніобієвої трибопари в газових середовищах (H₂, He, He + 10 vol.% H₂, повітря) та вакуумі. Виявлено, що під час тертя у водні та його суміші з гелієм коефіцієнти тертя цирконію нижчі, ніж у повітрі, а знос співмірний (рис. 8a, b). Важливо, що трибологічні характеристики цирконієвої пари у суміші гелію з 10% водню такі ж, як у чистому водні. У водневовмісних середовищах на поверхні тертя і частинках зносу виявлено гідриди ZrH₂ ϵ -типу. Характер зношування свідчить про крихке руйнування матеріалу (рис. 9a–d).

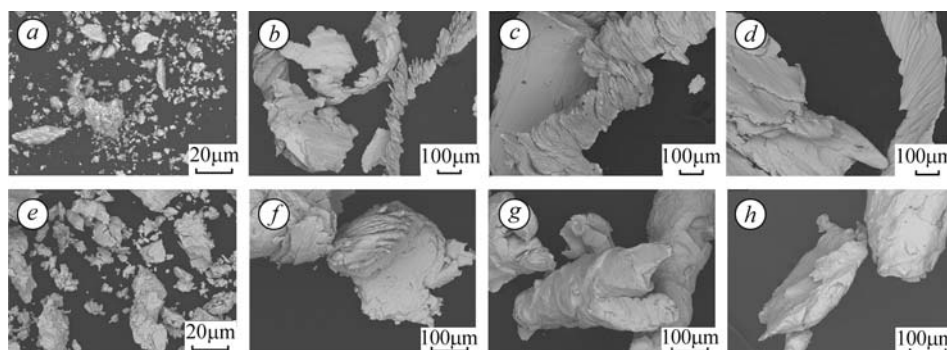


Рис. 9. Загальний вигляд продуктів зношування цирконію (a–d) і ніобію (e–h) у водні (a, e), повітрі (b, f), вакуумі (c, g), гелії (d, h) [59].

Fig. 9. Wear particles formed by sliding Zr disk specimens against Zr pin specimens (a–d) and Nb disk specimens against Nb pin specimens (e–h) in hydrogen (a, e), air (b, f), vacuum (c, g) and helium (d, h) [59].

Знос ніобієвої трибопари за таких же умов [59] у водні та повітрі вищий, ніж у гелії чи вакуумі. Для ніобію характерна висока окислюваність на повітрі і взаємодія з воднем за відносно низьких температур. При 473 К він починає окислюватися, що супроводжується збільшенням об'єму в 2,7 рази і розтріскуванням. При 523 К ніобій активно взаємодіє з воднем, утворюючи гідриди, що теж призводить до окрихчення. У зв'язку з цим у водні та повітрі спостерігають підвищений знос металу (рис. 8c, d).

Мікроструктура поверхні тертя і частинок зносу (рис. 9e–h) свідчить про адгезійний характер зношування у гелії та вакуумі, тріщиноутворення та крихке руйнування у водні та повітрі, що пов'язано з утворенням гідридів β -NbH з орторомбічною кристалічною структурою та оксидів Nb₂O₅.

Під час тертя у водневовмісних середовищах на поверхні цирконію та ніобію утворюються гідридні фази ϵ -ZrH₂ та β -NbH. При цьому спостерігають тріщиноутворення та крихке руйнування поверхні з утворенням дрібнодисперсних продуктів зношування. Проте знос ніобію на два порядки вищий, ніж цирконію, а коефіцієнт тертя близький до одиниці, що пов'язано, зокрема, з різною природою гідридних фаз: у першому випадку гідриди відіграють роль абразиву, у другому – твердого змащувального матеріалу.

Вплив водню на зношування титану та його сплавів. Титан та його сплави характеризуються особливою чутливістю до водню. Розчинність водню у гексагональній гратці α -фази титану становить 7 at.%, а в ОЦК гратці β -фази – 20 at.%. Термодинамічно вигідне утворення гідридів титану TiH₂, TiH, TiH_{1,75}, які у формі пластинок розташовуються на межах зерен, площинах ковзання і двійникування

всередині зерна. Гідридне перетворення в титані має значний об'ємний ефект, тому може пришвидшити руйнування окрихченого поверхневого шару. За концентрації водню понад межу розчинності титан та його сплави окрихчуються навіть без прикладання зовнішнього навантаження [46–48].

Під час тертя титану і його сплавів за відносно невеликих тисків руйнується тонка природна пасивувальна плівка. Це сприяє адсорбції водню металевою поверхнею. Взаємодія водню безпосередньо з мікровиступами поверхні тертя призводить до утворення на них крихкого гідриду титану [47]. Досліджували титанову пару тертя 3 повзуни–пластина у повітрі, водні та азоті за навантаження на кожному зразку 20 N [47]. Виявлено, що знос титану після тертя у чистому водні удвічі вищий, ніж в азоті, та утричі – ніж у сухому повітрі. Водневе середовище збільшує зношування завдяки утворенню гідридних фаз, виникненню внутрішніх напружень, що сприяють швидкому зародженню тріщин на поверхні виступів і їх втомному руйнуванню (рис. 10а). Водяна пара в середовищі посилює зношування (рис. 10b). Під час її адсорбції знижується поверхнева енергія, а відтак, змінюються умови хімічних реакцій на поверхні тертя та її механічні властивості.

Під час тертя титану створюються умови [15–18] для трибодеструкції води чи інших водневомісних матеріалів (наприклад, оливи) з виділенням водню, який прискорює зношування металу. Так, за тертя сплаву Ti–5% Al у трансформаторній оливі чи воді його знос утричі вищий, ніж без змащування у повітрі (рис. 10c), а в продуктах зношування виявлено значну концентрацію водню [18].

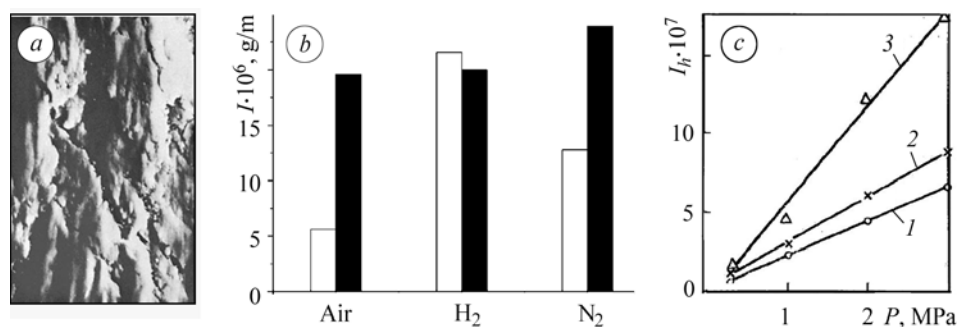


Рис. 10. Поверхня тертя титану у водні (а); знос технічно чистого титану у сухих (□) та вологих (■) газах [47] (b); знос сплаву Ti–5% Al у парі з однаковим матеріалом (c) у повітрі (1); морській воді (2); трансформаторній оливі (3) [18].

Fig. 10. Wear surface of titanium in hydrogen (a); wear of technically pure titanium in dry (□) and wet (■) gases [47] (b); wear of Ti–5% Al alloy in pair with the similar material (c) in air (1); in sea water (2); in transformer oil (3) [18].

Водень пришвидшує зношування титану та його сплавів завдяки утворенню гідридних фаз і виникненню внутрішніх напружень, що сприяють швидкому зародженню тріщин на мікровиступах поверхні тертя та їх втомному руйнуванню.

ВИСНОВКИ

Згідно з сучасними уявленнями, під час тертя можлива трибодеструкція водневомісних матеріалів (водяної пари, вуглеводнів) з виділенням водню, який адсорбується на металевій поверхні та дисоціює з хемосорбцією. Дифузія атомів з хемосорбованого шару в кристалічну ґратку металу та його неперервне накопичення у приповерхневих шарах з підвищеною дефектністю створює додаткові внутрішні напруження і призводить до тріщиноутворення та пришвидшує руйнування поверхневих шарів металу.

Основні напрямки сучасних досліджень водневого зношування металів у газоподібному та рідкому водні, а також після катодної поляризації такі: визначення умов абсорбції і десорбції водню та інших газів під час тертя і їх кількісний та якісний аналіз; вибір матеріалів трибопар для забезпечення їх зносотривкості у водневомісному середовищі; вивчення впливу хімічного складу матеріалів на їх зносотривкість та стабільність мікроструктури за умов тертя у водні; розробка методів створення ефективних бар'єрів для дифузії водню в метали.

Незважаючи на значний обсяг досліджень, на сьогодні відсутні детальні уявлення про загальні закономірності водневого зношування різних металів, абсорбцію та десорбцію водню металами залежно від умов наводнювання та режимів тертя, вплив фізико-механічних властивостей та структури кристалічної ґратки матеріалів на їх трибологічну поведінку. Недостатня визначеність природи і механізмів водневого зношування утруднює його прогнозування і вдосконалення засобів захисту.

РЕЗЮМЕ. Проанализирована литература, посвященная влиянию водорода на трибологическое поведение металлических материалов. Представлены особенности трения и изнашивания металлов, не образующих гидридов (железо, медь и некоторые сплавы на их основе) и гидридообразующих металлов (ниобий, цирконий, титан) в газовых водородосодержащих средах и при электролитическом наводороживании.

SUMMARY. Known data on the effect of hydrogen on the tribology behaviour of metallic materials are analyzed. The features of friction and wear of metals, which do not form hydrides (iron, copper and some alloys based on them) and hydride-forming metals (niobium, zirconium, titanium) in hydrogen gas environments and under electrolytic hydrogenation are presented.

1. Карпенко Г. В., Крипякевич Р. И. Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургия, 1962. – 196 с.
2. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – К.: Наук. думка, 1985. – 118 с.
3. Похмурський В. І., Федоров В. В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 1998. – 238 с.
4. Походня І. К., Швачко В. І. Природа водневої крихкості конструкційних сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – 37, № 2. – С. 87–96.
(*Pokhodnya I. K. and Shvachko V. I., Nature of Hydrogen Brittleness of Structural Steels // Materials Science. – 2001. – 37, № 2. – P. 241–251.*)
5. Pokhmurskyi V. I. Investigations of hydrogen influence on metals in Karpenko Physico-Mechanical Institute // Там же. – 1997. – 33, № 4. – С. 25–38.
(*Pokhmurs'kyi V. I., Investigations of the Influence of Hydrogen on Metals Carried out in the Karpenko Physicomechanical Institute // Ibid. – 1997. – 33, № 4. – P. 421–435.*)
6. Ткачов В. І. Вплив водню на властивості конструкційних сталей // Там же. – 2005. – 41, № 4. – С.107–110.
(*Tkachov V. I., Effect of Hydrogen on the Properties of Structural Steels // Ibid. – 2005. – 41, № 4. – P. 547–550.*)
7. Zhang T. C., Jiang X. X., and Li S. Z. Hydrogen-induced embrittlement wear of a high-strength, low-alloy steel in an acid icenvironment // Corrosion. – 1997. – № 53. – P. 200–205.
8. Murakami Y. Basic mechanism of hydrogen embrittlement and its application to design and structural integrity // Proc. Int. Hydrogen Energy Development Forum. – Japan: Fukuoka, 2008. – P. 109–121.
9. Водневе зношування. Коротка ретроспектива проблеми / В. В. Широков, О. В. Широков, Л. А. Арендар, О. В. Білоус // Матеріали 11-ой Междунар. Промышленной конф. (10–14 февраля 2011 г.). – Украина: п. Плавье, 2011. – С. 236–239.
10. Коттрелл П. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 117 с.
11. Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 230 с.

12. Шаповалов В. И., Карнов В. Ю. О природе аномальной спонтанной деформации квазижидкого состояния некоторых систем металл-водород // Физика металлов и металловедение. – 1988. – № 4. – С. 805–811.
13. Колачев Б. А., Габидуллин Р. М. О форме проявления водородной хрупкости в металлах и сплавах // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – № 5. – С. 3–9.
14. Справочник по триботехнике. Теоретические основы / Под ред. М. Хебды, А. В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 1989. – Т. 1. – 400 с.
15. Шпеньков Г. П. Физикохимия трения // Применительно к избирательному переносу и водородному износу. – Минск: Изд-во БГУ, 1978. – 204 с.
16. Беркович И. И., Громаковский Д. Г. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2000. – 268 с.
17. Защита от водородного износа в узлах трения / Под ред. А. А. Полякова. – М.: Машиностроение, 1980. – 135 с.
18. Поляков А. А., Гаркунов Д. Н. Водородный износ в узлах трения. – М.: Наука, 1977. – 85 с.
19. Development of new corrosion-resistant and wear-resistant materials for use in aggressive hydrogen medium / G. Slys³, V. I. Berezanskaya, I. A. Kossko, and A. P. Pomytkin // Int. J. of hydrogen energy. – 2001. – **26**. – P. 531–536.
20. Sasada T., Hiratsuka K., and Saito H. Adsorption of surrounding gas molecules on pure metal surfaces during wear processes // Wear. – 1990. – **135**. – P. 251–264.
21. Mishina H. Atmospheric in friction and wear of metals // Ibid. – 1992. – **152**. – P. 99–110.
22. Mechanizm of metal and alloy wearing in hydrogen-containing media / A. F. Prisevok, G. Ya. Biliaev, Yu. Kipnis, A. V. Timofeev // Int. J. Hydrogen energy. – **21**, № 11/12. – P. 1005–1008.
23. Jacobson S. and Hogmark S. Surface modification in tribological contacts // Wear. – 2009. – № 266. – P. 370–378.
24. Wandke E., Moser M., and Tscherny S. The influence of corrosion and hydrogen cracking on blast wear in wet media // Ibid. – 1988. – № 121. – P. 15–26.
25. Newlands D., Olver A., and Brandon N. Gaseous evolution of hydrogen from hydrocarbon oil and grease lubricated contacts // Tribology and Interface Engng. Series. – 2003. – **41**. – P. 719–726.
26. Kino N. and Otani K. The influence of hydrogen on rolling contact fatigue life and its improvement // JSAE Review. – 2003. – **24**. – P. 289–294.
27. Lunarska C. and Samatowicz D. The hydrogen-induced modification of the properties of the metal surface coated with oil and lubricant // Tribology Int. – 2000. – № 33. – P. 491–499.
28. Hirth J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metal. Trans. A. – 1980. – № 11A. – P. 861–891.
29. Fretting fatigue in hydrogen gas / Helmi Attia, Masanobu Kubota, Naoki Noyama et al. // Tribology Int. – 2006. – **39**, № 10. – P. 1241–1247.
30. Wipf H. Electro- and thermotransport of hydrogen in metals // Top. Appl. Phys. – 1978. – P. 277–304.
31. Wert Ch. A. Trapping of hydrogen in metals // Ibid. – 1978. – P. 305–322.
32. Iino M. A more generalized analysis of hydrogen trapping // Acta Metal. – 1982. – № 30. – P. 367–376.
33. Fukuda K., Nagano S., and Sugimura J. Effects of hydrogen environment on the friction and wear of the metals // Proc. of JAST Tribology Conf. Tokyo. – 2008. – May. – P. 61–62.
34. New function of hydrogen in materials / M. Okada, A. Kamegawa, J. Nakahigashi et al. // Mater. Sci. and Engng.: B. – 2010. – **173**, № 1–3. – P. 253–259.
35. Hydrogenation During Sliding and Hydrogen Wear Mechanism. Chapter 7. Tribology Series. – 1995. – **29**. – P. 251–309.
36. Sawae Y. and Sugimura J. Tribology in gaseous hydrogen // J. Vacuum Society of Japan. – 2010. – 53 (4). – P. 280–287.
37. Sliding experiments of steels in gaseous hydrogen / J. Sugimura, B. Ono, M. Hashimoto et al. / Eds: D. Dowson et al. // Life Cycle Tribology. – Elsevier, 2005. – P. 465–473.
38. Kula P. The “self-lubrication” by hydrogen during dry friction of hardened surface layers. // Wear. – 1996. – № 201. – P. 155–162.
39. Hirth J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metal. Trans. A. – 1980. – 11A. – P. 861–891.

40. *Оценка влияния газообразного водорода на трение и изнашивание сталей / Л. В. Безпрозванных, Ю. Н. Пономарев, В. И. Ткачев, А. А. Федорченко // Физ.-хим. механика материалов. – 1987. – № 6. – С. 103–106.*
41. *Kula P. The comparison of resistance to “hydrogen wear” of hardened surface layers // Wear. – 1994. – № 178. – P. 117–121.*
42. *Birnbaum H. K. Mechanical properties of metal hydrides // J. Less Common Metals. – 1984. – 104. – P. 31–41.*
43. *Gahr S., Makenas B. J., and Birnbaum H. K. Fracture of niobium hydride // Acta Metallurgica. – 1980. – 28. – P. 1207–1213.*
44. *Frisch B. and Thiele W.-R. The tribologically induced effect of hydrogen effusion and penetration in steels // Ibid. – 1984. – № 95. – P. 213–227.*
45. *Hagi H. Diffusion coefficient of hydrogen in iron without trapping by dislocations and impurities // Mater. Transactions. – 1994. – 35. – P. 112–117.*
46. *Олександренко В. П., Белянский В. П. Исследование закономерностей трибохимических реакций // Проблеми трибології. – 1996. – № 1. – С. 101–110.*
47. *Jones J. W. and Wert J. J. The effects of gaseous environments on the wear of commercial purity titanium // Wear. – 1975. – 32. – P. 363–377.*
48. *The Science, Technology and Application of Titanium / V. A. Livanov et al. / Eds.: R. Jaffee and N. Promise // Pergamon Press. – Oxford, 1970. – P. 561.*
49. *The effect of hydrogen on the deterioration of austenitic steels during wear at cryogenic temperature / Pinto H., Pyzalla A., Buscher R. et al. // Wear. – 2005. – № 259. – P. 424–431.*
50. *The effect of hydrogen in lubricated frictional couples / P. Kula, R. Pietrasik, B. Wendler, and K. Jakubowski // Ibid. – 1997. – 212. – P. 199–205.*
51. *Пасечник А. А. Основы трибологии резания конструкционных материалов в условиях наводороживания. – Хмельницький: ХНУ, 2009. – 293 с.*
52. *Amjad Saleh El-Atoush Investigation of wear properties of hydrogenated tin brass heat exchanger // J. Alloys and Compounds. – 2008. – № 448. – P. 257–262.*
53. *Азеев Б. А., Цыгельный И. М., Житомирский В. Н. Кинетика наводороживания стали при катодной поляризации // Физ.-хим. механика материалов. – 1982. – № 4. – С. 100–102.*
54. *Захарчук В. Г., Цирульник О. Т., Никифорчин Г. М. Електрохімічні і корозійні властивості наводнених сталей 45 і 12Х18Н10Т // Там же. – 2005. – 41, № 2. – С. 76–82. (Zakharchuk V. H., Tsyryl'nyk O. T., and Nykyforchyn H. M. Electrochemical Properties of Steels in a Model Hydrogen Galvanic Couple // Materials Science. – 2005. – 41, № 2. – P. 223–229).*
55. *Похмурський В. И., Швед М. М., Яремченко Н. Я. Влияние водорода на процессы деформирования и разрушения железа и стали. – К.: Наук. думка, 1977. – 60 с.*
56. *О природе благоприятного влияния водорода на обрабатываемость титановых сплавов резанием / Б. А. Колочев, В. Т. Талалаев, Ю. Б. Егорова, А. Н. Кравченко // Наука, производство и применение титана в условиях конверсии. – М.: ВИЛС, 1994. – 2. – С. 873–882.*
57. *Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. – М.: Metallurgia, 1980. – 711 с.*
58. *The reduction of copper oxide thin films with hydrogen plasma generated by an atmospheric-pressure glow discharge / Y. Sawada, H. Tamaru, M. Kogoma et al. // Phys. D: Appl. Phys. – 1996. – 29, № 10. – P. 25–39.*
59. *Friction and wear properties of zirconium and niobium in a hydrogen environment / T. Murakami, H. Mano, K. Kaneda et al. // Wear. – 2010. – 268. – P. 721–729.*
60. *Smith J. F. H–Nb (Hydrogen–Niobium) / Eds.: T. B. Massalski et al. // ASM Int. – USA, 1996.*
61. *H–Zr (Hydrogen–Zirconium) / E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-Martin, and F. D. Manchester // Binary Alloy Phase Diagrams / Eds.: T. B. Massalski et al. // ASM Int. – USA, 1996.*
62. *Кіндрачук М. В., Стечишина Н. М., Михайлів Н. П. Вплив попереднього іонно-плазмового наводнення на трибологічні властивості іонно-азотованих поверхонь. – http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Ptz/2008_50/180-189%20Text.pdf*

Одержано 15.09.2011