

2.2 Физико-химическое состояние поверхностного слоя. Сорбционные процессы

Влияние на свойства деталей параметров физико-химического состояния поверхностного слоя проявляется в различных его областях.

2.2 Физико-химическое состояние поверхностного слоя. Сорбционные процессы

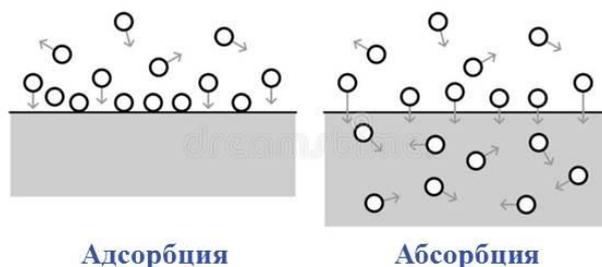
Адсорбированная зона – граничный слой металла, соприкасающийся с внешней средой и содержащий поглощённые молекулы.

Сорбция – комплекс процессов поглощения твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды.

Поглощаемое вещество – **сорбат**, поглощающее – **сорбент**.

Адсорбция – процесс поглощения вещества из газовой фазы или жидкости поверхностным слоем твёрдого тела.

Абсорбция – объёмное поглощение, при котором сорбат распределяется по объёму сорбента.



Непосредственный контакт с окружающей средой имеет адсорбированная зона, представляющая граничный слой, который содержит поглощённые молекулы газов, воды, охлаждающих жидкостей и т.д.

В основе такого взаимодействия лежит явление сорбции – комплекса процессов поглощения твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды.

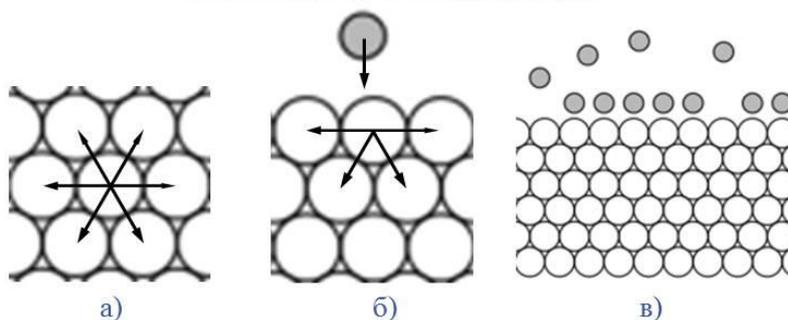
Поглощаемое вещество называют сорбатом, поглощающее тело – сорбентом.

По характеру поглощения сорбционные явления делятся на два типа:

- на адсорбцию – процесс поглощения вещества из газовой фазы или жидкости поверхностным слоем твёрдого тела;
- и абсорбцию – объёмное поглощение, при котором сорбат распределяется по всему или части объёма сорбента.

2.2 Физико-химическое состояние поверхностного слоя. Сорбционные процессы

Схема процесса адсорбции



Силы межатомного притяжения:

а) внутри твердого тела

б) на поверхности

в) притяжение поверхностью тела молекул внешней среды

Десорбция – противоположный сорбции процесс высвобождение сорбата с поверхности или через поверхность сорбента.

Причиной возникновения процесса адсорбции являются силы межатомного притяжения. Внутри твердого тела атомы кристаллической решетки, окруженные соседними атомами, находятся в состоянии устойчивого равновесия. Атомы, граничного слоя имеют только односторонние связи и свободную поверхностную энергию. Вследствие этого они обладают повышенной химической активностью и создают так называемое адсорбционное силовое поле. Т.е. ионы металла на поверхности начинают притягивать и удерживать молекулы других веществ. Данный процесс сопровождается выделением тепла, то есть адсорбция всегда является экзотермическим процессом.

Противоположный сорбции процесс высвобождение сорбата с поверхности сорбента называется десорбцией. Данный процесс может протекать при уменьшении концентрации сорбата в среде, окружающей сорбент, а также при повышении температуры.

Большое влияние на адсорбирующую способность материалов имеет развитость поверхности, повышение которой увеличивает создаваемое силовое поле, что приводит к активизации химических реакций и ускорению коррозии.

Таким образом, как мы уже говорили, предпочтительными методами финишной обработки для повышения коррозионной стойкости являются технологии, обеспечивающим наименьшую развитость поверхности деталей.

Толщина адсорбированной зоны составляет 1...100 нм, поскольку адсорбция возможна не только на поверхности металла, но и внутри него, т.к. частицы среды адсорбируются на поверхностях границ зерен, микротрещин и т.д. При этом снижается удельная поверхностная энергия, что облегчает пластическое деформирование и приводит к снижению прочности поверхностных слоев материала.

Поверхности трещин и границы зерен являются транспортными магистралями для диффузионного проникновения в металл чужеродных атомов из адсорбированной зоны. Это явление можно отнести к ранее упомянутому процессу абсорбции.

2.2 Физико-химическое состояние поверхностного слоя. Сорбционные процессы

Водородное охрупчивание (водородная хрупкость) – процесс, ведущий к понижению вязкости или пластичности металла вследствие поглощения водорода.



Развивается в сталях $\sigma_s > 1000$ МПа, $HRC > 31$ и титановых сплавах. Протекает при нагревании, в химических и электрохимических процессах (коррозия, травление, нанесение покрытий; обработка давлением, резанием; сварка, и т.д.).

Процесс диссоциации/рекомбинации водорода



Атомарный водород адсорбируется поверхностью металла, ионизируется и проникает во внутренние слои.

В микропорах происходит рекомбинация атомов и ионов в молекулярный водород с повышением температуры и давления.

Способы предотвращения:

- Выбор материалов (легирование)
- Минимизация контакта с водородом
- Нанесение покрытий
- Удаление водорода посредством отжига.

Наибольшую проблему здесь представляет проникновение в металл водорода или наводороживание, вызывающее водородное охрупчивание – процесс, ведущий к понижению вязкости или пластичности и к образованию трещин. К наводороживанию чувствительны стали с пределом прочности более 1000 МПа с твердостью более 31 ед. по Роквеллу, а также большинство титановых сплавов.

Источниками водорода служат все содержащие его органические и неорганические вещества.

Наводороживание может быть вызвано коррозионными процессами, технологическими процессами очистки, травления, нанесения покрытий обработки давлением, резанием, сварки, пайки и т.д.

В обычных условиях молекулярный водород не вступает в реакции с металлами, но при нагревании, или при диссоциации молекул воды в электрохимических процессах он распадается на атомы, которые адсорбируются поверхностью металла, ионизируются и проникают во внутренние слои.

В имеющихся микропорах атомы и ионы водорода рекомбинируют в молекулы, вызывая повышение температуры и внутреннего давления. Это приводит к зарождению и развитию трещин. При высоких температурах и давлениях водород может вступать в реакцию с углеродом сталей с образованием метана, вызывая обезуглероживание и изменение механических свойств.

При пластической деформации (особенно при наличии растягивающих напряжений) водород оседает вокруг дислокаций, создает препятствия их движению и провоцирует скопления, которые становятся причиной охрупчивания и зарождения трещин. Конечным результатом накопления водорода в металле выше предельной концентрации является снижение прочности и долговечности деталей и их хрупкое разрушение.

Для предотвращения водородного охрупчивания существует несколько способов.

Первый – это выбор материалов, не склонных к наводороживанию.

Так, для работы в водородосодержащих средах при повышенных температурах ВИАМ разработаны высокопрочный сплав ВНС-25 и жаропрочная сталь ЭП-517. Уменьшение интенсивности взаимодействия металла с водородсодержащими средами достигается специальным легированием (добавкой меди, хрома, ванадия и титана).

Второй способ – сведение к минимуму контакта между металлом и водородом, что достигается подбором режимов в электрохимических процессах для уменьшения катодного выделения водорода; исключением таких процессов, как кислотное травление; введение в СОЖ специальных ингибиторов. Для снижения контакта с водородом также используют различные виды покрытий, например, оксидных пленок или красок, не пропускающих газы и удаляемых по завершению обработки.

Третий способ основан на том, что водородное охрупчивание является обратимым процессом, и если растрескивание ещё не началось, водород может быть удален из металла посредством отжига.

Методы контроля на водородное охрупчивание заключаются в наводораживании образцов с последующим проведением металлографии, исследований на наличие трещин и испытаний на растяжение или изгиб в сравнении с образцами без наводораживания.

2.2 Физико-химическое состояние поверхностного слоя. Сорбционные процессы

Хемосорбция – поглощение поверхностью какого-либо тела веществ из окружающей среды в результате образования химической связи между молекулами.

Хемосорбция происходит в зоне химического взаимодействия поверхностного слоя, которая примыкает к адсорбированной зоне (граничному слою) и состоит из продуктов взаимодействия с окружающей средой.

Оксидные пленки:

- тонкие (невидимые) до 40 нм;
- средние (видимые, как цвета побежалости) 40-500 нм;
- толстые (например, окалина или ржавчина) > 500 нм.

Коррозия – окислительно-восстановительный процесс самопроизвольного разрушения металлов в результате их взаимодействия с окружающей средой.

Другим видом взаимодействия металла с окружающей средой помимо адсорбции и абсорбции, обусловленных силами межатомного притяжения,

является хемосорбция – поглощение поверхностью какого-либо тела веществ из окружающей среды в результате образования химической связи между молекулами.

Данное явление происходит в зоне химического взаимодействия поверхностного слоя, которая примыкает к адсорбированной зоне. В большинстве случаев данная зона состоит из продуктов окисления основного металла. Наиболее часто при окислении образуются ионы металла, которые при дальнейших превращениях дают различные соединения.

Результатом взаимодействия кислорода с металлами является образование оксидных пленок.

В зависимости от толщины, оксидные пленки принято подразделять на:

- тонкие (невидимые) толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- средние (видимые, как цвета побежалости), имеющие толщину 40-500 нм;
- толстые (видимые), толщиной свыше 500 нм, например окалина или ржавчина

на стали.

Результатом воздействия внешней среды на поверхностный слой при изготовлении или эксплуатации изделий может стать коррозия – окислительно-восстановительный процесс самопроизвольного разрушения металлов в результате их взаимодействия с окружающей средой.

Известно большое количество видов коррозии, являющейся предметом изучения в дисциплине «Физическая химия». Отметим основные виды, характерные для авиационных конструкций.

2.2 Физико-химическое состояние поверхностного слоя. Сорбционные процессы

Виды коррозии, характерные для самолетных конструкций

Электрохимическая коррозия:

- коррозия в электролитах, в основном в водных растворах солей
- контактная коррозия при контакте металлов, имеющих разные электродные потенциалы

Коррозия возникающая при нагрузках или деформации:

- коррозия под напряжением, развитию которой способствуют растягивающие напряжения
- фреттинг-коррозия при контакте двух тел, совершающих небольшие смещения при наличии коррозионной среды
- расслаивающая коррозия – отслаивание слоев металла, параллельных поверхности прессования или прокатки

Виды коррозионного разрушения

- Общая коррозия, охватывающая всю поверхность металла
- Питтинговая (точечная) коррозия
- Язвенная коррозия
- Межкристаллитная коррозия

Влияние коррозии на усталость конструкции

- Изменение энергетического состояния поверхностного слоя
- Создание концентрации напряжений
- Ускорение развития трещин

По условиям протекания можно выделить два вида электрохимической коррозии, т.е. коррозии в среде, которая проводит электрический ток:

- коррозия в электролитах, в основном в растворах солей;
- и контактная коррозия, образующаяся при контакте металлов, имеющих разные электродные потенциалы, например, окисление алюминия, имеющего стандартный электрохимический потенциал $\varphi_0 = -1,7$ В, при контакте с железом, у которого $\varphi_0 = -0,44$ В.

Также известны три вида коррозии возникающих при нагрузках или деформации.

- Коррозия под напряжением протекает при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянных или переменных напряжений. Как мы знаем, развитию коррозии способствуют растягивающие напряжения (активные или остаточные).

- Фреттинг-коррозия возникает при контакте двух номинально неподвижных тел, совершающих не-большие относительные смещения при наличии коррозионной среды. Этот процесс происходит в болтовых, шлицевых, заклепочных соединениях.

При относительных смещениях деталей происходят механические нарушения поверхностных оксидных пленок. Продукты разрушения не имеют вы-хода из зоны контакта, что усиливает разрушение за счет механического износа.

Расслаивающая коррозия развивается преимущественно в направлении максимальной остаточной деформации и сопровождается, отслаиванием или отшелушиванием слоев металла, параллельных поверхности прессования или прокатки.

Данный вид коррозионного разрушения характерен для прессованных панелей из алюминиевых сплавов.

В результате перечисленных процессов возникают следующие виды коррозионного разрушения:

- общая коррозия, охватывающая всю поверхность металла,
- местная питтинговая (точечная) коррозия,
- язвенная коррозия,
- межкристаллитная коррозия.

Влияние коррозии на эксплуатационные свойства деталей выражается в изменении энергетического состояния поверхностного слоя. Свободная энергия поверхности снижается при образовании окисных пленок, которые, в зависимости от своего строения, могут ускорять или замедлять дальнейший коррозионный процесс. На данном эффекте основана технология пассивации металлов – искусственного изменения состояния поверхности с химически активного на пассивное.

Для этого используются специальные химические растворы или электрохимические процессы, образующие непроницаемые плотные оксидные пленки.

Однако, в большинстве случаев, коррозия оказывает негативное влияние на свойства деталей. В результате коррозии увеличивается концентрация напряжений и ускоряется развитие имеющихся трещин, что снижает сопротивление усталости.

Так, влияние общей коррозии обусловлено увеличением шероховатости поверхности.

При этом площадь коррозионного поражения снижает сопротивление усталости в меньшей степени, чем диаметр и глубина коррозионных язв.

Наиболее опасны по своему воздействию на сопротивление усталости коррозия под напряжением и межкристаллитная коррозия. Эти виды коррозии провоцируют быстрый рост трещин, что создает условия для внезапного разрушения, которое может повлечь за собой катастрофические последствия.

Таким образом, мы видим, что влияние коррозии на ресурс изделий весьма существенно.

Поэтому, наряду с правильным выбором материалов и способов защиты поверхности от воздействия среды, очень важно назначить способы обработки деталей, обеспечивающие состояние поверхностного слоя, благоприятное с точки зрения сопротивления коррозии.