

УДК 539.621

## МЕТОДИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТРИБОКОРОЗІЙНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

*В. А. ВІНАР, В. М. ДОВГУНИК, М. М. СТУДЕНТ*

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

Описано методику трибокорозійних досліджень контактуючих пар у середовищах різної агресивності за умов реверсивного тертя з використанням мікрозонда, поєднаного з електродом порівняння. За цією методикою отримано точнішу інформацію про електрохімічний стан доріжки тертя, особливо під час випробувань у середовищах з низькою провідністю.

**Ключові слова:** *трибокорозія, електродний потенціал, коефіцієнт тертя, мікроелектрод.*

Трибокорозія – це незворотна трансформація поверхневих шарів металів від одночасної фізико-хімічної та механічної взаємодії під час фрикційного контакту в корозивних середовищах [1, 2]. Цей вид руйнування поширений у вузлах тертя, які працюють у різних агресивних середовищах. Прогнозувати наслідки одночасної дії тертя та корозії складно через синергізм перебігу процесів, оскільки тертя змінює чутливість матеріалу до корозії, а корозивний чинник – умови тертя.

Для вивчення процесів трибокорозії широко застосовують електрохімічні методи досліджень [3, 4]: зміну електродного потенціалу металів, струмів поляризації під час тертя тощо. Є низка публікацій про зміну цих параметрів [5–10]. Однак їх інтерпретація не завжди коректна через недосконалість методичних підходів – отримані дані залежать від відносного розташування електрода порівняння та доріжки тертя, через що не вдається отримувати достовірну інформацію про електрохімічний стан останньої.

Пропонується методика дослідження електрохімічного стану поверхні доріжки тертя під час фрикційної взаємодії із застосуванням мікрозонда, поєднаного з електродом порівняння.

**Обладнання та методика випробувань.** Трибокорозійні дослідження зразків у середовищах різної агресивності та провідності виконували на розробленій нами установці реверсивного тертя (рис. 1) за схемою “кулька–площина”. Конструкція установки жорстка. Вона виключає нерегламентовані переміщення контактної пари під час випроб, що важливо для такого типу експериментів, особливо під час визначення геометричних параметрів доріжки тертя. Складається установка зі станини (1), де розміщені електричний двигун та черв’ячна передача, які приводять у зворотно-поступальний рух стіл (2). До станини прикріплені підшипники (4), які забезпечують прямолінійність руху стола (2). Зразок (10) встановлюють на поверхню стола (2), який через гумовий ущільнювач кріплять з ванною (3) гвинтами. Навантажують зразок наважками (7), які встановлюють на індентор (8), вмонтований у коромисло (9). Коромисло зрівноважують рівнем (6) для забезпечення перпендикулярності індентора до поверхні зразка (10) за прикладання нормального навантаження. На інденторі (8) змонтовано тензодавач (11) для фіксування зміни сили тертя під час випроб.

Зразки розміром 50×40×5 mm виготовляли з алюмінієвого сплаву Д16. Три-

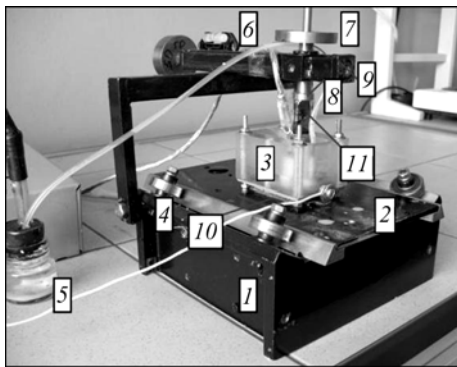


Рис. 1. Випробувальна установка для трибокорозійних досліджень: 1 – станина; 2 – стіл; 3 – комірка для корозивного середовища; 4 – підшипники; 5 – хлорид-срібний електрод порівняння; 6 – рівень; 7 – наважка; 8 – індентор; 9 – коромисло; 10 – зразок; 11 – тензодавач.

Fig. 1. Equipment for tribocorrosion testing: 1 – frame; 2 – table; 3 – cell for corrosive environment; 4 – bearings; 5 – silver chloride reference electrode; 6 – level; 7 – weight; 8 – indenter; 9 – balance-arm; 10 – specimen; 11 – strain gauge.

бокорозійні експерименти виконували в розчинах з різною провідністю: гліцерині, 3%-му розчині NaCl, а також у агресивному для сплаву Д16 5%-му розчині NaOH. Контртіло – керамічна кулька ( $Al_2O_3$ ) діаметром 9 mm. Під час випроб од-ночасно фіксували зміни моменту тертя та електродного потенціалу, використо-вуючи насичений класичний хлоридсрібний електрод порівняння та мікросонд з внутрішнім діаметром 200  $\mu m$ , поєднаний з електродом порівняння. Кінетику зміни параметрів реєстрували аналого-цифровим пристроєм за допомогою персо-нального комп'ютера з кроком 0,25 s.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Зміна електродного потенціалу під час тертя у корозивному середовищі інформує про перебіг трибокорозійного процесу [1–3, 11, 12]. Зокрема, у трибокорозійних експериментах, виконаних за схемами “кулька–площина”, найбільше зацікавлює зміна значень електродного потенціалу доріжки тертя, оскільки електрохімічний стан металу в зоні контакту залежить від руйнування поверхневих плівок, а також механічних напружень. Потенціал, замірний під час тертя, коли навантажені та ненавантажені ділянки металу кон-тактують, є компромісним  $E_{mix}$  між потенціалами  $E_a$  від навантаженої та  $E_k$  від ненавантаженої ділянок зразка (рис. 2).

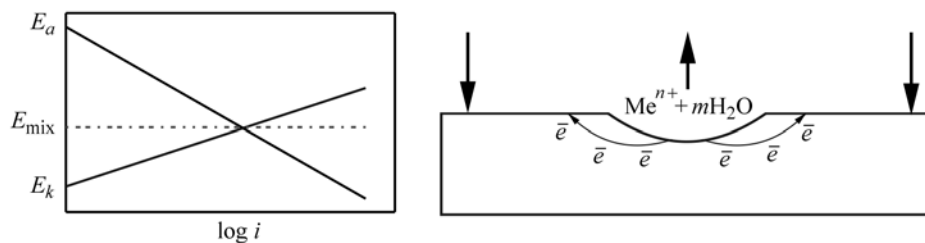


Рис. 2. Схема контактування матеріалу на доріжках тертя, коли навантажений матеріал є локальний анод, а ненавантажений – локальний катод.

Fig. 2. Contacting scheme of material in the friction tracks when the loaded material is a local anode and unloaded – a local cathode.

Вимірювання зміни електродного потенціалу металів під час фрикційної вза-ємодії за класичною методикою з використанням хлоридсрібного чи каломельно-го електродів порівняння (рис. 3), коли електрод порівняння розташований неру-хомо на певній відстані від поверхні зразка та доріжки тертя, інформує про зміну компромісного електродного потенціалу всієї поверхні і не надає повної інфор-мації про процеси безпосередньо у зоні контакту [5].

Електродний потенціал металів, що повністю чи частково пасивуються в досліджуваних розчинах, чутливий до умов навантаження (рис. 4). Зокрема, якщо перед початком трибокорозійного експерименту зразок витримувати певний час у розчині, то електродний потенціал стабілізується (рис. 4, ділянка I). З початком

руху індентора оксидні плівки руйнуються і в зоні контакту нагромаджуються продукти пошкодження. Це призводить до зміщення електродного потенціалу в бік від'ємніших значень. Після розвантаження пар тертя він набуває позитивніших значень, близьких до тих, які були до початку випроб (рис. 4, крива 1). Однак насправді значення стабілізованих електродних потенціалів, за яких відбулось навантаження і які досягнуті після розвантаження, різні. Так є тому, що під час навантаження пасивні плівки на доріжці тертя раптово руйнуються, а під час розвантаження поверхня репасивується з обмеженим ступенем окиснення [2].

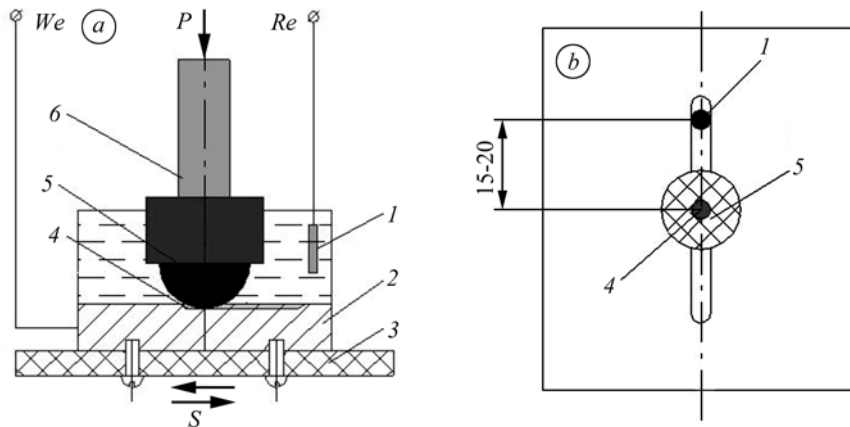


Рис. 3. Схема вимірювання зміни електродного потенціалу під час тертя за допомогою хлоридсрібного електрода порівняння:  $Re$  – електрод порівняння;  $We$  – робочий електрод;  $P$  – навантаження; 1 – ключ електрода порівняння; 2 – зразок; 3 – рухомий столик; 4 – зона контакту; 5 – контртіло; 6 – важіль з тензодавачем.

Fig. 3. A scheme of the open circuit potential variation measuring under friction with applying silver chloride reference electrode:  $Re$  – reference electrode;  $We$  – working electrode;  $P$  – loading; 1 – key of the reference electrode; 2 – specimen; 3 – mobile table; 4 – contact area; 5 – counter-body; 6 – lever with strain gauge.

Рис. 4. Загальні зміни електродного потенціалу сплаву Д16 під час фрикційної взаємодії в 3% розчині NaCl (1) та в 5% розчині NaOH (2) з використанням хлоридсрібного електрода порівняння: I – стабілізація електродного потенціалу та прикладення робочого навантаження; II – його зміна за прикладеного навантаження; III – розвантаження та стабілізація потенціалу. Контактне навантаження  $P = 1$  N.

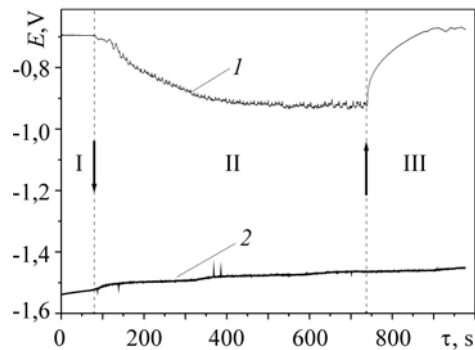


Fig. 4. General variations of open circuit potential of D16 alloy under friction conditions in 3% NaCl solution (1) and in 5% NaOH solution (2) with applying silver chloride reference electrode. I – stabilization of open circuit potential and load application; II – its variation under applied loading; III – unloading and stabilizing of potential. Contact loading  $P = 1$  N.

Під час фрикційної взаємодії матеріалів у середовищах, в яких пасивування незначне, наприклад під час випроб сплаву Д16 у 5%-му розчині NaOH (рис. 4, крива 2), навіть за значного навантаження зміна потенціалу становить лише кілька мілівольт. Електродний потенціал, замірний за стандартною методикою, не повністю відтворює зміни, що відбуваються у зоні контакту, через те, що гальванічна пара між матеріалом свіжоутвореної доріжки тертя та незношеної поверхні

малоефективна. Поступове зміщення електродного потенціалу у позитивніший бік пов'язане зі зниженням гетерогенності сплаву Д16 під час випроб внаслідок витравлювання інтерметалідних включень і зменшення кількості гальванопар.

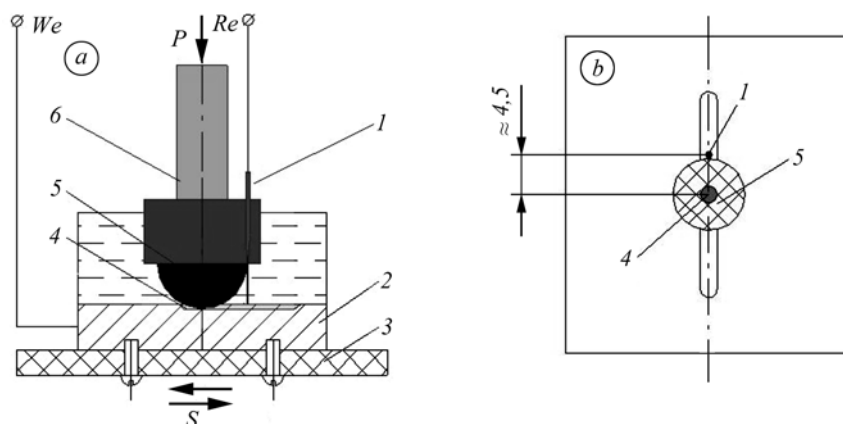


Рис. 5. Схема вимірювання зміни електродного потенціалу під час тертя з використанням мікрозонда, поєднаного з електродом порівняння: *Re* – електрод порівняння; *We* – робочий електрод; *P* – навантаження; *l* – мікрозонд; *2* – зразок; *3* – рухомий столик; *4* – зона контакту; *5* – контртіло; *6* – тензодавач.

Fig. 5. A scheme of open circuit potential variation measuring under friction with applying microelectrode coupled with reference silver chloride electrode: *Re* – reference electrode; *We* – working electrode; *P* – loading; *l* – microelectrode; *2* – specimen; *3* – mobile table; *4* – contact area; *5* – counter specimen; *6* – strain gauge.

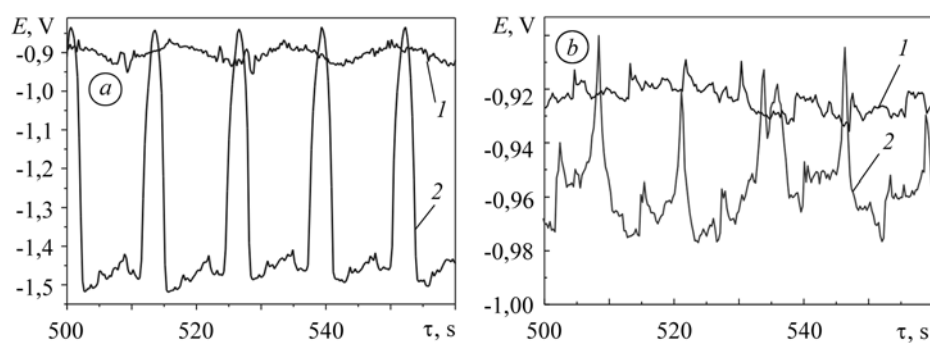


Рис. 6. Локальні зміни електродного потенціалу сплаву Д16 під час випроб у гліцерині (а) та в 3% розчині NaCl (b) під час вимірювання класичним хлоридсрібним електродом порівняння (1) та мікрозондом, поєднаним з ним (2). Контактне навантаження 1 N.

Fig. 6. Local variations of the open circuit potential under friction of D16 aluminium alloy in glycerin (a) and in 3% NaCl solution (b) in measuring by classic reference silver chloride electrode (1) and a micro-probe coupled with it (2). Contact loading 1 N.

Під час випроб аналогічних пар тертя за тією ж схемою, але з використанням мікрозонда, поєднаного з електродом порівняння (рис. 5), який одночасно переміщується з контртілом, отримуємо точнішу інформацію про електрохімічний стан доріжки тертя. Значення електродного потенціалу під час випроб у слабопровідних середовищах значно різняться від отриманих за класичною методикою. Зокрема, випробами зразків зі сплаву Д16 в гліцерині, провідність якого низька ( $\Omega = 8 \cdot 10^{-6}$  S/m), виявлено суттєву різницю у значеннях під час вимірювання мікрозондом. Вони від'ємніші приблизно на 600 mV (рис. 6a). У 3%-му розчині NaCl з провідністю  $\Omega = 4,7$  S/m ця різниця  $\approx 40$  mV (рис. 6b), але фіксу-

емо інший характер зміни електродного потенціалу. Раптове його зміщення в бік від'ємніших значень може свідчити про активування поверхні доріжки тертя внаслідок перебігу тих чи інших процесів.

Різке зміщення трибопотенціалу в бік додатніших значень (рис. 7) відбувається кожного циклу тертя за виходу мікрозонда з доріжки тертя та його контактування з пасивною ділянкою поверхні зразка. Тому фіксуємо циклічний характер зміни значень. Вимірювання зміни електродного потенціалу за допомогою мікрозонда інформативніші, оскільки маємо чітку кореляцію між змінами трибопотенціалу та моменту тертя. Зокрема, кожна локальна зміна (осциляція) моменту тертя в напрямку зростання корелює з такою ж осциляцією зміни електродного потенціалу в бік від'ємних значень. Це, в першу чергу, свідчить про локальне руйнування поверхні тертя.

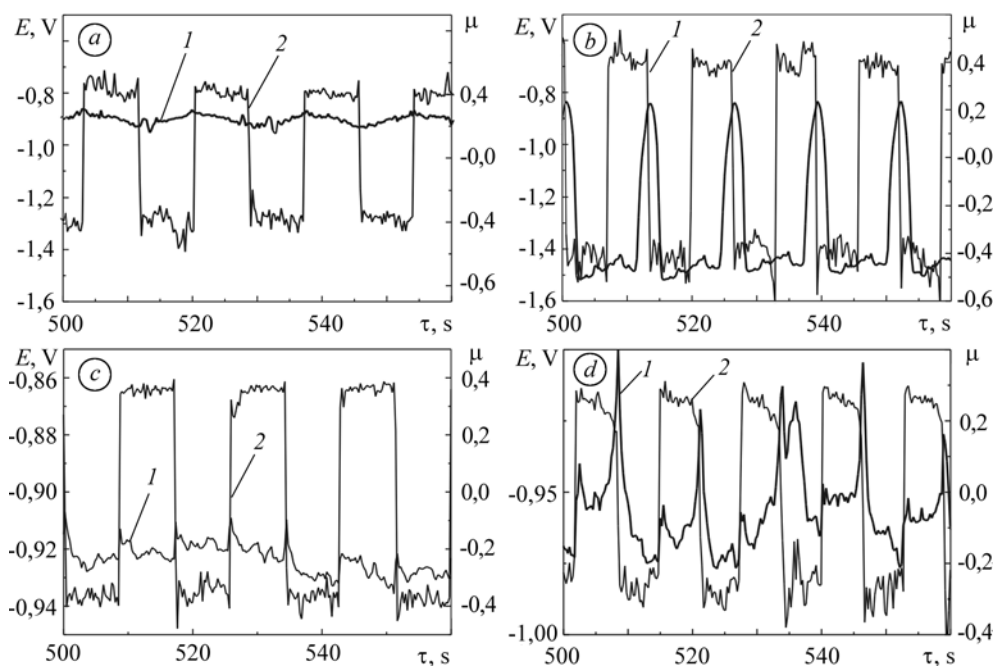


Рис. 7. Локальні зміни електродного потенціалу (1) та коефіцієнта тертя (2) під час випробування сплаву Д16 у гліцерині (а, б) та 3% розчині NaCl (с, д) з використанням класичного хлоридсрібного електрода порівняння (а, с) та мікрозонда, поєднаного з ним (б, д). Контактне навантаження 1 N.

Fig. 7. Local variations of the open circuit potential (1) and friction coefficient (2) while testing of D16 aluminium alloy in glycerin (a, b) and in 3% NaCl solution (c, d) with application of a classic reference silver chloride electrode (a, c) and a micro-probe coupled with it (b, d). Contact loading 1 N.

Вивчаючи локальні зміни електродного потенціалу сплаву Д16 в такому агресивному середовищі, як 5%-ий розчин NaOH (рис. 8), виявили інший характер його зміни. Застосовуючи стандартний електрод порівняння, не фіксуємо тих змін, які відбуваються під час тертя, коли зміна компромісного електродного потенціалу незначна. Під час використання мікрозонда спостерігається чітка кореляція електродного потенціалу та коефіцієнта тертя, що свідчить про точність методики вимірювань та її переваги над класичною.

Таким чином, запропонована методика трибокорозійних досліджень з використанням мікрозонда, поєднаного з електродом порівняння і встановленого на мінімально можливій відстані від зони контактування пар тертя, дає можливість набагато точніше визначати електрохімічний стан доріжки тертя.

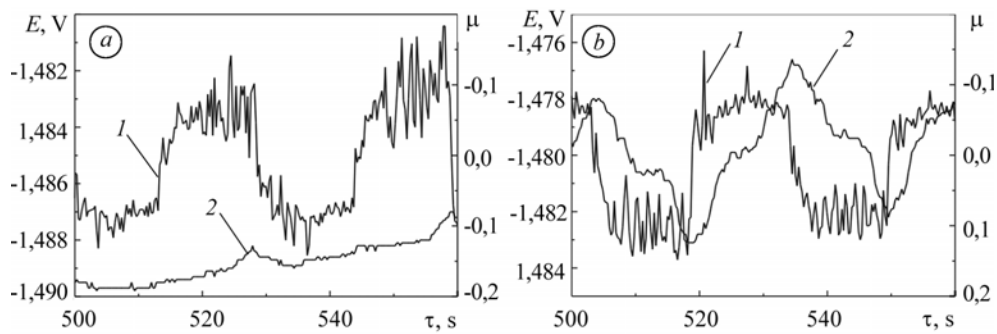


Рис. 8. Локальні зміни електродного потенціалу (1) та коефіцієнта тертя (2) під час випроб сплаву Д16 в 5% розчині NaOH з використанням класичного хлоридсрібного електрода порівняння (а) та мікрозонда, поєднаного з ним (b). Контакті навантаження 1 N.

Fig. 8. Local variations of the open circuit potential (1) and friction coefficient (2) during testing of D16 aluminium alloy in 5% NaOH solution with application of a classic reference silver chlorine electrode (a) and a micro-probe coupled with it (b). Contact loading 1 N.

**РЕЗЮМЕ.** Описана методика трибокоррозионных исследований контактирующих пар в средах разной агрессивности в условиях реверсивного трения с использованием микрозонда, совмещенного с электродом сравнения. Показано, что с помощью такой методики можно получать более точную информацию об электрохимическом состоянии дорожки трения, особенно при испытаниях в средах с низкой проводимостью.

**SUMMARY.** The method of tribocorrosion investigations of contact pairs in the environments of different aggressiveness conditions under reverse friction by a micro-probe, combined with the reference electrode is described. It is shown that this method application for tribocorrosion investigation gives the more exact information about the electrochemical state of friction track especially during testing in environments with low conductivity.

1. Landolt D., Stemp M., and Mischler S. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal // *Electrochim. Acta.* – 2001. – **46.** – P. 3913–3929.
2. Landolt D. Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – **39.** – P. 3121–3127.
3. Mischler S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation // *Tribology international.* – 2008. – **41.** – P. 573–583.
4. Favero M., Stadelmann P., and Mischler S. Effect of the applied potential of the near surface microstructure of a 316 steel submitted to tribocorrosion in sulfuric acid // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – **39.** – P. 3175–3183.
5. Celis J.-P., Pontiaux P., and Wenger F. Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces // *Wear.* – 2006. – **261.** – P. 939–946.
6. Influence of friction on the local mechanical and electrochemical behaviour of duplex stainless steels / V. Vignal, N. Mary, P. Pontiaux, F. Wenger // *Ibid.* – 2006. – **261.** – P. 947–953.
7. Effect of surface chemistry on the mechanical response of metals in sliding tribocorrosion systems / A. Bidiville, M. Favero, P. Stadelmann, S. Mischler // *Ibid.* – 2007. – **263.** – P. 207–217.
8. Landolt D. Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – **39.** – P. 3121–3127.
9. Tribocorrosion properties of coatings arc sprayed with aluminium based cored wires / V. Pokhmurskii, M. Student, V. Dovhnyk, et al. / *European corros. congress EUROCORR'07, Dusseldorf, Germany, Paper No 1351CD ROM.* – 7 p.
10. Triboelectrochemical behavior of arc sprayed coatings on aluminium alloys / V. Pokhmurskii, V. Dovhnyk, M. Student, et al. // *Surface Engineering.* – 2008. – **1.** – P. 9–13.
11. Wu P.-Q. and Celis J.-P. Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion-wear in sliding contacts // *Wear.* – 2004. – **256.** – P. 480–490.
12. Garcia I., Drees D., and Celis J.-P. Corrosion-wear of passivation materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area // *Ibid.* – 2001. – **249.** – P. 452–460.

Одержано 22.03.2010