

УДК 539.621

ТРІБОКОРОЗІЯ НЕРЖАВНИХ СТАЛЕЙ (ОГЛЯД)

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, В. М. ДОВГУНИК

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

Проаналізовано трібокорозійну поведінку нержавних сталей у корозивних середовищах. Сформульовано актуальні завдання перспективних досліджень у цьому напрямку.

Ключові слова: *трібокорозія, електродний потенціал, коефіцієнт тертя, зношування, коливний характер тертя, адсорбція, мікроелектрод*

Трібокорозія – це незворотна трансформація приповерхневих шарів металів внаслідок їх фізико-хімічної та механічної взаємодій під час фрикційного контакту в корозивних середовищах [1–3]. Вона охоплює синергічні ефекти між механічними, хімічними та електрохімічними процесами, через які втрати маси металу не є простою сумою механічного зношування та корозії, визначених окремо, а дещо вищі.

На цю тематику опубліковано багато статей, в тому числі й оглядових, але процеси, які відбуваються під час фрикційної взаємодії контактуючих матеріалів в агресивних середовищах, вивчені ще недостатньо. Досліджено, в основному, трібокорозійну поведінку нержавних сталей, титанових сплавів та захисних покриттів на них за різних схем випробувань та в середовищах різної агресивності [4]. Менше – мідні та алюмінієві сплави, незважаючи на те, що останні завдяки високій питомій міцності у промисловості використовуються все частіше. Побудовано певні моделі трібокорозійної поведінки як металів, так і захисних покриттів на них у парі із керамічними, і металевими контртілами [1–3]. Це зумовлено складністю розуміння синергізму процесів трібокорозії, коли у парах тертя поєднано різноманітні матеріали, оскільки фрикційна взаємодія змінює чутливість матеріалів до корозії в агресивному середовищі, а корозивний чинник – умови тертя.

Нижче проаналізовано деякі результати досліджень у цьому напрямку, щоб глибше пізнати механізм трібокорозії та виробити подальшу стратегію випробувань. Аналізували результати досліджень лише нержавних сталей та деяких сплавів, що здатні пасивуватися під час трібокорозійних експериментів.

Показано [1], що особливістю процесів тертя та зношування металів у електропровідних середовищах є те, що їх визначає електродний потенціал пар тертя – фундаментальна характеристика електрохімічних систем. Найвідчутніше впливають на зміну електродного потенціалу під час фрикційної взаємодії у корозивному середовищі трібодеформація [1, 5, 6], геометрія фрикційного контакту [1], агресивність середовища [5, 7–17], коливний характер тертя [18–21], адсорбція компонентів робочого середовища [22, 23].

Для *on line* моніторингу трібокорозії [4, 5, 7, 17] придатні ті ж методики та обладнання, що і для корозії: вимірювання електродного потенціалу, електрохімічного імпедансу та “електрохімічного шуму”, потенціостатичний та потенціодинамічний методи [9]. Однак для інтерпретації експериментальних даних пот-

Контактна особа: В. М. ДОВГУНИК, e-mail: dovhunyk@ipm.lviv.ua

рібний детальніший їх аналіз із урахуванням впливу тертя. Розглянемо вплив вказаних параметрів на трібокорозійну поведінку контактуючих матеріалів.

Електродний потенціал. Вимірюючи *in situ* зміну електродного потенціалу, отримують інформацію про електрохімічну поведінку матеріалів у корозивному середовищі [1, 4]. За поведінкою металів, які пасивуються під час фрикційної взаємодії, виявили [7], що зміна їх електродного потенціалу під час тертя залежить від умов випробувань. Якщо перед початком експерименту пару тертя витримувати певний час у досліджуваному середовищі для досягнення пасивного стану поверхні, то її електродний потенціал значно зміщується в бік додатніших значень (рис. 1, ділянки 1 та 2). Початок руху та введення індентора в контакт зі зразком через граничну плівку корозивного середовища, але без прикладення робочого навантаження, незначно зміщують електродний потенціал в бік від'ємніших значень, а після прикладення робочого навантаження – суттєво. Такі зміни пов'язані з утворенням ювенільних поверхонь під час механічного руйнування поверхневих оксидних плівок або зі структурними перетвореннями під час тертя в корозивному середовищі (рис. 1, ділянка 3).

– пасивні плівки на поверхні доріжки тертя частково або повністю руйнуються під час фрикційної взаємодії, що ініціює утворення гальванічних пар між ними та ювенільним матеріалом.

– частота зміни електродного потенціалу контактуючого фрагмента доріжки тертя при зміні швидкості ковзання корелює з часовим інтервалом, впродовж якого матеріал у зоні контакту може репасивувати. За вищої швидкості ковзання кількість активного матеріалу на доріжці тертя зростає, оскільки її зміна визначає рівень репасивації поверхонь тертя і є одним із критичних параметрів під час трібокорозійних досліджень.

Після розвантаження пар тертя електродний потенціал зміщується в бік позитивніших значень і за деякий час набуває приблизно таких значень, як до початку випробувань (рис. 1, ділянка 4). Електродний потенціал пасивних металів, замірваний під час тертя, коли навантажені та ненавантажені ділянки металу контактують, є компромісним E_{mix} між потенціалами E та E^* навантаженої і ненавантаженої ділянок [8]. Аналіз електрохімічної поведінки металів під час тертя дав змогу [8] розробити певні підходи до дослідження синергізму в трібокорозії. Встановлено, що загальна зміна маси зразків після трібокорозійного експерименту $W_{\text{tot}} = W_{\text{mech}} + W_{\text{cor}} + W_{\text{syng}}$ є сумою її втрати за відсутності корозії W_{mech} , за відсутності зношування (тільки під час корозії) W_{cor} , а також такої, що залежить від компромісного потенціалу E_{mix} – тобто W_{syng} . Як-

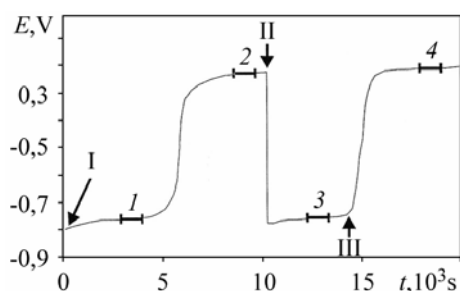


Рис. 1. Зміна електродного потенціалу диска з нержавної сталі AISI 316 у 0,5M розчині H_2SO_4 у парі з корундовою кулькою: 1, 2 – до навантаження; 3 – під час навантаження; 4 – при розвантаженні [7].

I – занурення та початок обертання;
II – прикладено робоче навантаження;
III – розвантаження.

Fig. 1. Variation of the open circuit potential of a AISI 316 stainless steel disk immersed in 0.5M H_2SO_4 in a couple with a corundum ball: 1, 2 – before loading, 3 – under loading; 4 – after loading [7]. I – immersion and beginning of rotation; II – applied load; III – unloading.

що $E_{\text{mix}} < E^*$, ненавантажений матеріал є катодно поляризований і може розчинятися з меншою швидкістю, а навантажений буде анодно поляризований і розчинятиметься швидше, і, навпаки, якщо $E_{\text{mix}} > E^*$. Ваговий знос W_{syng} не можна поєднати тільки зі зносом доріжки тертя.

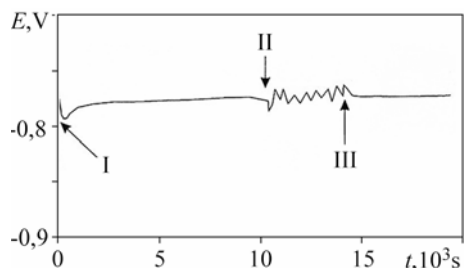


Рис. 2. Зміна електродного потенціалу диска з Fe–Ni сплаву в 0,5М розчині H_2SO_4 у парі з корундовою кулькою до навантаження, під час контактного навантаження 10 N та при розвантаженні. Швидкість ковзання $0,063 \text{ ms}^{-1}$ [7]. I – занурення та початок обертання; II – прикладено робоче навантаження; III – розвантажено.

Fig. 2. Variation of the open circuit potential of a Fe–Ni disk immersed in 0.5M H_2SO_4 before loading, under it at 10 N, and after unloading. Sliding speed was 0.063 ms^{-1} [7].

I – immersion and beginning of rotation;
II – applied load III – unloading.

Під час тертя матеріалів, які не пасивуються у провідних середовищах (наприклад, Fe–Ni сплав у середовищі H_2SO_4), коли пасивна плівка відсутня навіть під значним навантаженням, потенціал змінюється всього на кілька мілівольт (рис. 2) [7] і не відображає тих змін, що відбуваються у зоні контакту, оскільки ефективність утвореної гальванічної пари між матеріалом свіжоутвореної доріжки тертя та незношеної поверхні є незначна.

За різних навантажень порівняно вплив швидкості ковзання під час випробувань в 0,5М розчині H_2SO_4 на зміну електродного потенціалу матеріалів, які пасивуються (нержавна сталь AISI 316 (рис. 3a) і не пасивуються (Fe–Ni сплав) (рис. 3b)) [17]. Виявлено, що зі зростанням швидкості за однакових умов навантаження він зміщується у бік від’ємніших значень для матеріалів, які пасивуються,

і практично не змінюється для тих, що не пасивуються.

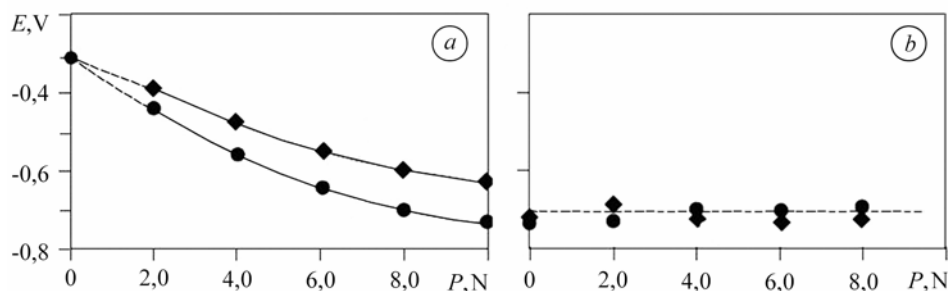


Рис. 3. Зміна електродного потенціалу нержавної сталі AISI 316 (a) та Fe–Ni сплаву (b) в 0,5М розчині H_2SO_4 зі зміною параметрів тертя у парі з корундовою кулькою.

Швидкість ковзання \blacklozenge – $0,031 \text{ m/s}$; \bullet – $0,093 \text{ m/s}$ [17].

Fig. 3. Variation of the electrode potential of AISI 316 stainless steel (a) and Fe–Ni of alloy (b) in 0.5M H_2SO_4 solution with variation of friction parameters in couple with a corundum ball.

Speed of sliding of \blacklozenge – 0.031 m/s ; \bullet – 0.093 m/s [17].

У трибокорозійних експериментах, виконаних за схемами кулька–площина чи кулька–диск найбільше зацікавлює зміна значень електродного потенціалу доріжки тертя відносно незношеної поверхні. Його значення тут різні, оскільки в зоні контакту поверхневі плівки руйнуються та виникають механічні напруження. Якщо зношування доріжки тертя збільшується, то електродний потенціал зразка змінюється залежно від контролюючих електрохі-

мічних процесів – анодних чи катодних. Однак детально інтерпретувати поведінку матеріалів під час трібокорозійних досліджень, застосовуючи вказані методики, також складно [6, 12].

Виявлено [17], що для опису локального стану поверхні металу в зоні контакту та отримання точніших експериментальних даних про її стан необхідні інші методичні підходи. Це можливо за використання мікроелектродної техніки. Таку методику широко використовують для вивчення локальної корозії [6] та дуже мало інформації про її застосування для дослідження трібокорозійних процесів [12]. Цей методичний аспект важливий, оскільки, на значення електродного потенціалу суттєво впливає взаємне розташування електрода порівняння та зони тертя, а також провідність середовища. На жаль, у літературі цьому питанню висвітлено недостатньо.

Трібодформація. Встановлено взаємний вплив трібодформації на зміну електродного потенціалу матеріалу та прикладеного електродного потенціалу на трібодформацію [5, 6]. За допомогою потенціостатичного методу вивчено вплив деформаційної поведінки нержавної сталі 316L на зміну її електродного потенціалу в розчині H_2SO_4 у парі з керамічною кулькою за схемою тертя кулька–площина [6], а також прикладеного потенціалу на зношування та деформацію [5]. Порівняно дві електрохімічні ситуації: за катодної поляризації, коли на металевій поверхні не було ніяких оксидних плівок, та за анодної – коли на доріжці тертя вони утворились. Умови зношування вибрали так, щоб пасивні плівки на зношеній поверхні мали час відновитися між двома послідовними актами тертя. Трансмісійною електронною мікроскопією (ТЕМ) виявили, що зношені поверхні деформуються переважно на глибину 2...3 μm . Деформаційна поведінка металів залежить від електрохімічних умов у зоні контакту: за анодної поляризації метал деформується більше, ніж за катодної. Макроскопічне поле напружень, що діє на поверхню тертя, залежить від комбінації нормального навантаження, сили тертя та геометрії контакту. Під час випроб контактне навантаження не змінювали, а геометрія контакту у процесі випроб змінювалась від “кулька–площина” на початку експерименту до “кулька–ввігнута поверхня” наприкінці. Встановлено, що коефіцієнт тертя змінювався від 0,37 за катодної поляризації до 0,28 за анодної. Тому за катодної поляризації слід було очікувати і більше зношування. Показано, що ступінь зношування не обов’язково залежить від прикладеної сили тертя, а відображає дисипацію енергії під час фрикційної взаємодії, а прикладений потенціал змінює структуру поверхневого шару доріжки тертя. Цей факт пояснюють взаємодією дислокацій з пасивними плівками, хоча це досить сумнівно, оскільки первинним є механічне руйнування. Прикладений потенціал суттєво впливає на розмір приконтактної пластично деформованої ділянки, структура якої має дрібніші зерна за анодної поляризації, ніж за катодної. Напруження призводять до трансформування залишкового аустеніту в мартенсит деформації тільки під час тертя за анодної поляризації. Будову утвореної мікроструктури пояснюють дислокаційною поведінкою: під час прикладення навантаження ковзаючою кулькою густина дислокацій зростає. Дислокації формують осередки, які еволюціонують до критичної їх густини та формування зерен згідно з іншою дислокаційною структурою. У підсумку залишковий аустеніт перетворюється в мартенсит деформації. Більшу густину дислокацій виявили за анодної поляризації, ніж за катодної, за тих самих умов навантаження.

Вплив деформації та прикладених потенціалів на зношування вивчали не тільки тому, що знос пришвидшує корозію, але і через різницю в механічній

деградації металу. Деформованіша мікроструктура в околі зони контакту за анодної поляризації деградує більше, а прикладений потенціал впливає на рівень трібокорозії, пришвидшує корозійні процеси і змінює зносотривкість [5].

ТЕМ виявлено, що пластична деформація сталі 316L та її механічне зношування залежать від електрохімічних умов, які переважають у зоні контактування. Цей факт пояснюють присутністю чи утворенням пасивних плівок на поверхнях тертя, які можуть призводити до виникнення внутрішніх напружень і/або перешкоджати генеруванню чи анігіляції дислокацій. Подібні надто деформовані приповерхневі шари також виявлено після випробувань мідних сплавів, вуглецевих сталей, інших типів нержавних сталей, а також титанових сплавів [5, 6]. Цей факт не знайшов належного пояснення.

За анодної поляризації поверхня тертя нержавної сталі руйнується здебільш через механічне видалення зношених частинок із контактної зони та розчинення металу. Зношування більше. За катодної поляризації розчинення металу незначне. Руйнування зумовлене переважно механічним видаленням частинок із зони контакту [6].

Катодна поляризація може призводити до наводнювання, а отже, до зміцнення металу та зменшення його пластичності внаслідок водневого окрихчення. Зокрема, мартенсит деформації формується під час адсорбції водню аустенітом тільки за анодної поляризації [6]. Пасивні плівки нанометричних розмірів, що присутні на поверхні тертя, можуть критично впливати на пластичну деформацію та зносотривкість. Без оксидних плівок (за катодної поляризації) доріжка тертя швидко збільшує твердість одразу ж після перших циклів тертя і залежить від стабільної дислокаційної структури у приконтактній зоні. За анодної поляризації у приконтактній зоні тертя виникає більша деформація, що сприяє розрядці виникаючих дислокацій. Напруження зростають зі збільшенням кількості циклів ковзання. На нашу думку, автори [6] не аргументують, за яких умов пасивні плівки генерують дислокації, а за яких сприяють їх анігіляції, і не пояснюють механізм цих процесів.

Макроскопічне поле напружень, яке діє на поверхню тертя, залежить від комбінації нормального навантаження, сили тертя та геометрії контакту, оскільки тип фрикційної взаємодії (ковзання, кочення, фретинг чи кінетично змінний характер тертя) визначає час перебування частинок зносу в зоні контакту, а під час тертя в агресивному середовищі – ще й трібокорозійну поведінку пар тертя [1, 5, 7, 8]. Швидкість трібокорозії суттєво залежить від співвідношення контактуючих площ або коефіцієнта взаємоперекриття поверхонь пар тертя K [1], який змінюється від 0 за схеми тертя кулька–площина до 1 – за торцьового тертя. Від нього залежить співвідношення між анодними та катодними ділянками контактуючих пар. Зокрема, якщо пару тертя розглядати як корозійний макроелемент, то один із її компонентів стає анодом з потенціалом E_{anod} , а інший – катодом з потенціалом E_{catod} . У зоні контакту встановлюється компромісний потенціал E_{mix} , який визначає перебіг процесів активації чи пасивації. Тут можливі такі варіанти: 1 – вільна від тертя поверхня та доріжка тертя перебувають в активному стані; 2 – поверхня, вільна від тертя – в пасивному стані (катод), а доріжка тертя – в активному (анод); 3 – поверхня, вільна від тертя – в активному стані, а доріжка тертя – в пасивному; 4 – дві поверхні тертя перебувають у пасивному стані. Останні два випадки реалізуються, коли тертя ініціює пасивацію поверхонь – реакції трібополімеризації тощо. Швидкість трібокорозії максимальна, коли утворюється гальванопара (варіант 2). Ефект від трібокорозії найбільший за активації поверхні тертя кулькою

($K \rightarrow 0$). З виходом кульки із контакту доріжка тертя миттєво омивається електролітом і швидкість корозії зростає. Такий підхід до трібокорозійної поведінки пар тертя, вперше сформульований у праці [1], а пізніше – в [10], отримав назву “концепція активної доріжки тертя”. Коли $K \rightarrow 1$, доступ середовища в зону контакту утруднюється і швидкість корозії мінімізується.

Агресивність середовища. Відомо, що вона залежить від природи та концентрації розчинених агентів окиснення, рН розчину, температури, наявності частинок твердої фази у зоні контакту тощо і значно впливає на трібокорозійну поведінку пар тертя. Зокрема, досліджуючи сталь 08X18H10T під час тертя у парі з керамічною кулькою за умов зворотно-поступального руху в середовищах різної агресивності виявили, що швидкість її зношування значною мірою залежить від рН розчину [4, 7]. Вона зростала зі збільшенням агресивності середовища [4]: під час тертя в дистильованій воді становила 0,15 mm/year, в розчині лугу (1н NaOH) збільшилась практично в 10 разів, а в нейтральному розчині (1н Na₂SO₄) – до 3,0 mm/year. В 1н H₂SO₄ швидкість зношування була максимальна – 7,3 mm/year. Без тертя швидкість корозії сталі у цих розчинах не перевищувала 0,001 mm/year, а швидкість зношування на повітрі становила 0,1 mm/year. Зауважимо, що коефіцієнт тертя сталі у парі з керамічною кулькою зі зростанням агресивності середовища зменшувався. На повітрі, за контактного тиску 0,4 МПа, він був найбільшим – 0,7; у лужному середовищі становив 0,6; а в розчині сульфату натрію – 0,5. У розчині сульфатної кислоти зменшився до 0,35. Зі зростанням контактного навантаження швидкість зношування збільшувалась у всіх середовищах, а коефіцієнт тертя, досягнувши максимуму, зменшився. Встановлено, що під час тертя у парі з керамічною кулькою біля 87% втрат маси металу обумовлено розчиненням, інтенсифікованим фрикційною взаємодією.

Заміри мікротвердості поверхні доріжки тертя після випробувань у вказаних розчинах показали, що вона не залежить від агресивності середовища, а глибина деформованого шару є різна і зменшується зі зростанням агресивності. Зокрема, якщо глибину деформованого шару в 1н розчині H₂SO₄ прийняти за одиницю, то у Na₂SO₄ вона становитиме 3,6; в розчині NaOH – 4,5, а в дистильованій воді дорівнюватиме п'яти одиницям.

Інші дослідники [9] трібокорозійної поведінки сталі AISI 304 за умов фретингу під час випробувань в 0,5М розчині NaCl (рН 5,5), 0,02М розчині Na₃PO₄ (рН 12,0) і 0,5М розчині H₂SO₄ (рН 0,5) зафіксували зміну в часі електродних потенціалів та струмів корозії (рис. 4.). Нейтральний розчин NaCl вибрано як модельний, лужний Na₃PO₄ з високим рН – як інгібітор корозії; H₂SO₄ – як агресивне кисле середовище. Зміну електродних потенціалів зразків в досліджуваних розчинах вивчали до, упродовж та після тертя ковзання у парі з керамічною кулькою. Виявили, що після прикладення навантаження електродний потенціал зразків зміщується у бік від'ємніших значень. У встановленому режимі тертя він стабілізується, хоча фіксуються деякі його коливання. Наприкінці випробувань, коли керамічну кульку роз'єднали з поверхнею зразка, його потенціал швидко повернувся до початкового рівня.

Встановлено, що заміряний струм корозії змінюється у фазі зі зміною електродного потенціалу. Після притирання пар тертя він стабілізується, хоча фіксуються незначні його коливання, а наприкінці випробувань повертається до вихідного значення.

Така зміна потенціалів та струмів корозії свідчить про те, що пасивні плівки на поверхні сталі AISI 304 під час випробувань у 0,5М розчині NaCl

(рис. 4a) руйнуються та видаляються під час припрацювання. Поверхня сталі залишається частково активною у встановленому режимі тертя і швидко репасивує після розвантаження [9]. Подібні зміни електродних потенціалів та струмів корозії, заміряні в 0,02M розчині Na_3PO_4 (рис. 4b), вказують на те, що пасивна плівка на доріжці тертя руйнується вже на етапі припрацювання. Сталь залишається активною під час тертя та репасивується після розвантаження. Електрохімічні дані, заміряні в 0,5M H_2SO_4 , значно різняться. На початку експерименту електродний потенціал істотно змістився у бік від'ємніших значень, що супроводжується зростанням струму корозії. Однак він зменшувався експоненціально за подальших випробувань (рис. 4c). Піки струму корозії регулярно фіксували з певною частотою. Коли ж корундову кульку вивели із контакту зі зразком, значення електродного потенціалу сталі наприкінці випробувань залишилось далеко від тих значень, що були до початку випробувань. Спостерігали тільки незначне пониження струму. Це, на думку авторів [9], пов'язане з тим, що певні ділянки поверхні доріжки тертя залишаються активними і після випробувань.

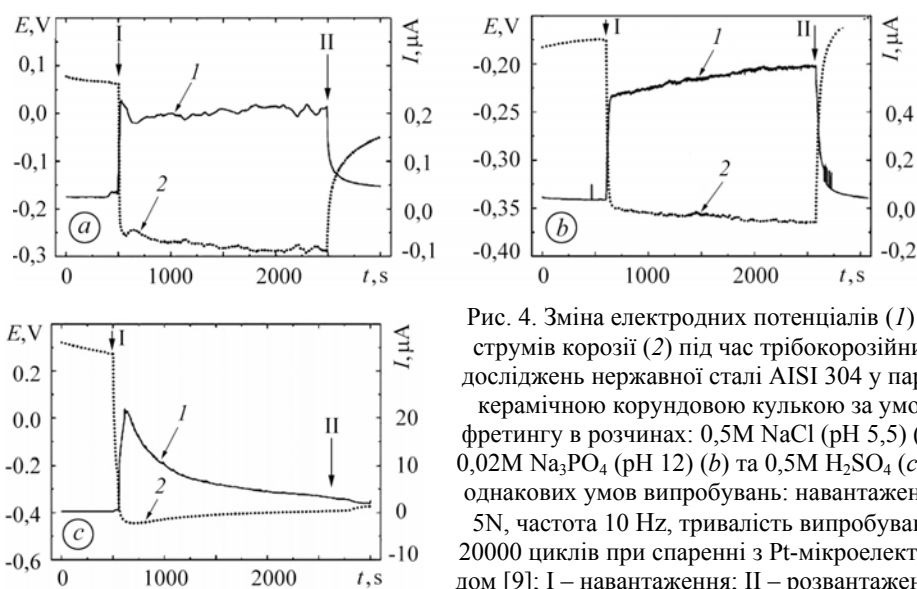


Рис. 4. Зміна електродних потенціалів (I) та струмів корозії (2) під час трибокорузійних досліджень нержавної сталі AISI 304 у парі з керамічною корундовою кулькою за умов фретингу в розчинах: 0,5M NaCl (pH 5,5) (a), 0,02M Na_3PO_4 (pH 12) (b) та 0,5M H_2SO_4 (c) за однакових умов випробувань: навантаження 5N, частота 10 Hz, тривалість випробувань 20000 циклів при спаренні з Pt-мікроелектродом [9]; I – навантаження; II – розвантаження.

Fig. 4. Variation of electrode potentials (I) and corrosion currents (2) during tribocorrosion investigations of AISI 304 stainless steel sliding against a corundum ball in 0.5M NaCl (a), 0.02M Na_3PO_4 (b), 0.5M H_2SO_4 (pH 0.5) (c) solutions. Investigation conditions: 5N, 10 Hz, 20 000 cycles) for tests performed with coupling to a Pt-microelectrode [9]; I – loading; II – unloading.

Топографія та хімічний склад контактуючих поверхонь також впливають на трибокорузійні процеси [7]. Зокрема, вихідна шорсткість поверхні та її еволюція під час випробувань, формування пластично деформованих поверхневих шарів під час механічного руйнування чи динамічного впливу, утворення захисних плівок, що виникають за фрикційної взаємодії, адсорбція органічних молекул та формування шару з продуктів реакцій.

Коливний характер тертя. За фрикційної взаємодії поверхневий шар металу перебуває під циклічним впливом прикладених навантажень [18]. В результаті виникає складний напружений стан, який спричиняє знаковміне навантаження, і реалізується стрибкоподібний перебіг локальних елементарних актів тертя, періодично повторюваний у часі – коливний процес. Коли-

вання впливають на тертя та зношування і між ними існує взаємний зв'язок. Вивчаючи тертя, слід враховувати вплив коливань різноманітних видів [18–21]. Це важливо і під час трібокорозійних досліджень.

Механізм трібокорозійної поведінки металевих пар тертя у провідному середовищі вперше запропонували в праці [1]. Встановили, що під час фрикційної взаємодії металів у корозивно-активних середовищах виникає корозійний макроелемент з певною різницею електродних потенціалів. Дискретність контакту твердих тіл і коливний характер тертя спричиняють також і відповідні коливання електродного потенціалу, частота і амплітуда яких корелює з коливаннями коефіцієнта тертя [22]. Фрикційну взаємодію однорідних металів в електроліті описує рівняння $E_{\text{frict}} = E'_{\text{frict}} + E''_{\text{frict}}$, де E_{frict} – потенціал, що встановлюється на фрикційному контакті, а E'_{frict} та E''_{frict} – постійний та змінний його складники, що виникають під час тертя. Коли фрикційна пара складається з різнорідних металів, то їй властивий компромісний електродний потенціал. Тому змінний складник електродного потенціалу описали рівнянням $E''_{\text{frict}} = E_{\text{def}} + E_{\text{ads}} + E_{\text{dl}} + E_{\text{sc}}$, де E_{def} – зміщення потенціалу, пов'язане із нерівномірністю деформації локалізованих об'ємів поверхні, E_{ads} – те саме, внаслідок руйнування чи пошкодження адсорбованих або захисних плівок, E_{dl} – коливання потенціалу від зміни будови подвійного електричного шару, E_{sc} – коливання потенціалу, спричинені локальним утворенням на поверхні тертя вторинних структур. Коливання E_{dl} можуть викликати різноманітні чинники, зокрема, механічна сила, яка періодично змінюється і безпосередньо впливає на електрод чи рідинний прошарок. Змінний складник електродного потенціалу містить різні компоненти і може мати широкий амплітудно-частотний спектр. На ділянках контакту мікронерівностей захисні плівки локально руйнуються, що призводить до різких коливань електродного потенціалу, яке корелює і з коливаннями коефіцієнта тертя. Амплітуда цих коливань також залежить від вищевказаних параметрів.

Адсорбція. Оскільки тертя має коливний характер, а зношуванню властивий втомний механізм, то фрикційну взаємодію металів у корозивно-активних середовищах розглядають ще й як процес, пов'язаний з адсорбційною (ефектом Ребіндера) та корозійною втомою [1].

Первинним актом взаємодії металевих поверхонь та середовища під час тертя є адсорбція, яка через гетерогенність поверхні має локалізований характер. Перебіг процесів адсорбції обумовлює зміну електродних потенціалів, а коливні процеси на електроді також суттєво впливають на адсорбцію. Зокрема, якщо електроліт містить різноманітні компоненти, то локалізована адсорбція кожного з них відбувається за різних потенціалів і визначає різну частоту коливань електродного потенціалу.

Адсорбційна втома передує іншим сильнішим впливам, оскільки окремі мікрооб'єми металу під час тертя періодично стискаються, а інші – розтягуються. Така нерівномірна деформація локальних об'ємів поверхні тертя призводить до коливань і електродного потенціалу. Аналіз цих коливань надає інформацію про елементарні акти активації–пасивації, генеровані на мікрорівні контактуючих поверхонь упродовж випробувань [1, 4]. Зміна умов адсорбції корелює зі зміною електродного потенціалу. Це є характерним під час тертя металів. На неї суттєво впливає амплітуда коливань електродного потенціалу.

Підтверджено [20], що вимірювані під час трібокорозійних експериментів електрохімічні сигнали складаються з неперіодичних швидких коливань електродного потенціалу через розриви чи тріскання захисних плівок і вине-

сення трибопродуктів із зони контакту та подальшу репасивацію доріжки тертя. Це найінтенсивніший рівень активації–пасивації поверхні із найбільшими амплітудами коливань електродного потенціалу. Однак такі перехідні процеси є ледь розпізнавані під час загальних вимірювань цих параметрів (рис. 5a) і їх у свій час було названо “шумом”, а виявити їх можна лише за локальних змін (рис. 5b). Тому такі перехідні процеси, генеровані у контактній зоні, почали розглядати як наслідок перебігу двох різних явищ, що відбуваються паралельно – зміна заряду подвійного електричного шару на активованій поверхні – доріжці тертя та формування адсорбованого моношару і наростання оксидного шару [20]. Раніше цю інформацію не аналізували, бо не знали, як її інтерпретувати, а дані про зміну електродного потенціалу чи струму корозії в часі завжди подавали від початку і до кінця відліку експерименту – тобто “загальні зміни” (рис. 5a). Аналізуючи локальні зміни вимірювальних параметрів, виявили кореляцію між електродним потенціалом, струмом корозії коефіцієнтом тертя та їх циклічну зміну [11, 24]. Встановили, що зміщення електродного потенціалу в бік від’ємніших значень завжди співвідноситься зі зростанням струму корозії і, навпаки (рис. 5b).

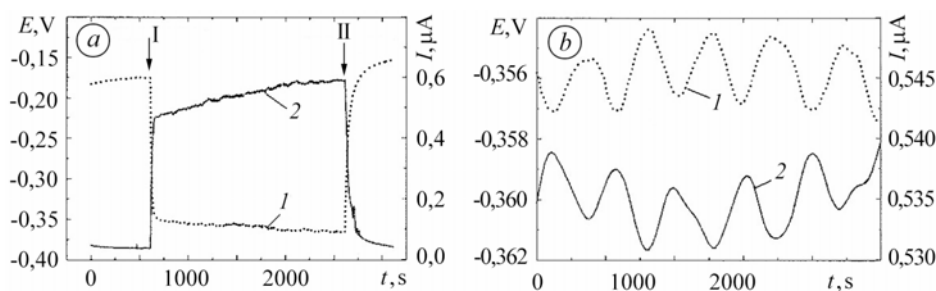


Рис. 5. Загальні (a) та локальні (b) зміни потенціалу (1) та струму корозії (2) під час тертя ковзання керамічною кулькою по нержавній сталі AISI 304 [11].

Fig. 5. Total (a) and local (b) changes of potential (1) and corrosion current (2) under sliding friction of a ceramic ball on AISI 304 stainless steel [11].

Електродний потенціал зміщується в бік додатніших значень коли формуються пасивні плівки, і як наслідок, анодний струм зменшується. Та, навпаки, змінюється в бік від’ємніших значень, коли пасивні плівки руйнуються. Коефіцієнт тертя [24] та анодний струм зростають. Тому аналіз флуктуацій потенціалу та струму дав змогу виявити перебіг процесів руйнування та відновлення пасивних плівок на трибоактивованій доріжці тертя упродовж локальних періодів експерименту [9].

Таким чином, особливістю процесів тертя та зношування у середовищах різної агресивності є те, що вони залежать від електрохімічних параметрів пар тертя. Між поверхнею зразка, яка не піддається тертю, та доріжкою тертя в електроліті утворюється гальванопара. Літературні дані про трибокорозійну поведінку матеріалів стосуються переважно дослідження змін компромісного потенціалу. Це не надає достатньої інформації про поведінку матеріалу в зоні контакту. Тому для опису стану поверхні доріжки тертя та отримання точніших електрохімічних характеристик необхідні інші методики, зокрема, застосування мікросонда, поєднаного з електродом порівняння.

Під час трибокорозійних досліджень необхідно враховувати також зміну поверхневої енергії металу за зміни його електродного потенціалу. Це може впливати на процеси адсорбції поверхнево-активних речовин та мікрдеформацію металу в зоні контакту. Отже, необхідні нові методики для прецизійні-

ших досліджень саме зони тертя та встановлення кореляції між вимірювальними параметрами.

РЕЗЮМЕ. Проанализировано трибокоррозионное поведение некоторых исследуемых материалов в рабочих средах. Сформулированы актуальные задачи перспективных исследований в этом направлении.

SUMMARY. The tribological behavior of some investigated materials is analyzed in service environments. The actual tasks of prospect researches in this direction are formulated.

1. *Пре́йс Г. А., Дзю́б А. Г.* Электрохимические явления при трении металлов // Трение и износ. – 1980. – **1**, № 2. – С. 217–235.
2. *Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact / D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, and S. Barril // Wear.* – 2004. – **256**. – P. 517–524.
3. *Mischler S.* Materials deterioration in tribocorrosion: mechanism and modeling // European corros. congres EUROCORR'07, Dusseldorf, Germany, Paper No 1455 CD ROM – 9 p.
4. *Mischler S.* Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation // *Tribology international.* – 2008. – **41**. – P. 573–583.
5. *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.
6. *Effect of surface chemistry on the mechanical response of metals in sliding tribocorrosion systems / A. Bidiville, M. Favero, P. Stadelmann, and S. Mischler // Wear.* – 2007. – **263**. – P. 207–217.
7. *Landolt D.* Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – **39**. – P. 3121–3127.
8. *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.
9. *Wu P.-Q. and Celis J.-P.* Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion-wear in sliding contacts // *Ibid.* – 2004. – **256**. – P. 480–490.
10. *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.
11. *Influence of friction on the local mechanical and electrochemical behaviour of duplex stainless steels / V. Vignal, N. Mary, P. Pontiaux, and F. Wenger // Ibid.* – 2006. – **261**. – P. 947–953.
12. *Landolt D., Stemp M., and Mischler S.* Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal // *Electrochim. Acta.* – 2001. – **46**. – P. 3913–3929.
13. *Jemmely P., Mischler S., and Landolt D.* Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion // *Wear.* – 2000. – **237**. – P. 63–76.
14. *Olsson C.-O. and Stemp M.* Modelling the transient current from two rubbing electrode configurations: insulating pin on metal substrate and metal pin on insulating substrate // *Electrochim. Acta.* – 2004. – **49**. – P. 2145–2154.
15. *Jiang J., Stack M. M., and Neville A.* Modelling the tribo-corrosion interaction in aqueous sliding conditions // *Tribology international.* – 2002. – **35**. – P. 669.
16. *Li D. Y.* Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior // *Acta materiala.* – 2006. – **54**. – P. 445–452.
17. *Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes / P. Pontiaux, F. Wenger, D. Drees, and J.-P. Celis // Wear.* – 2004. – **256**. – P. 459–468.
18. *Буданов Б. В., Кудинов В. А., Толстой Д. М.* Взаимосвязь трения и колебаний // Трение и износ. – 1980. – **1**, № 1. – С. 79–89.
19. *Chen G. X. and Zhou Z. R.* Experimental observation of the initiation process of friction-induced vibration under reciprocating sliding conditions // *Wear.* – 2005. – **259**. – P. 277–281.
20. *Role of contact frequency on the wear rate of steel in discontinuous sliding contact conditions / C. Navas, I. Garcia, X. Ye, J. de Damborenea, and J. P. Celis // Ibid.* – 2006. – **260**. – P. 1096–1103.
21. *An electrochemical noise study of tribocorrosion processes of AISI 304L in Cl⁻ and SO₄²⁻ media / A. Berradja, D. Deforge, R. P. Noguera et al. // J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – **39**. – P. 3184–3192.
22. *Пре́йс Г. А.* О природе коррозионно-механического изнашивания металлов // Трение и износ. – 1987. – **8**, № 5. – С. 792–797.
23. *Гохштейн А. Я.* Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Машиностроение, 1976. – 226 с.
24. *Triboelectrochemical behavior of arc sprayed coatings on aluminium alloys / V. Pokhmurskii, V. Dovhunyk, M. Student et al. // Surf. Eng.* – 2008. – **1**. – P. 9–13.

Одержано 10.07.2009