

УДК 620.194.3

## ВПЛИВ ПОТЕНЦІАЛУ ЗОВНІШНЬОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ НА ТРИБОКОРОЗІЙНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛІ 08X18H10T

*В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, М. С. ХОМА, В. А. ВИНАР,  
Х. Б. ВАСИЛІВ, Н. Б. РАЦЬКА*

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

Досліджено вплив зовнішньої поляризації за різних потенціалів на трибокорозійну поведінку сталі 08X18H10T у 3%-му розчині NaCl у контакті з корундовою кулькою. Виявлено, що механічний чинник зміщує потенціал пітингоутворення у від'ємний бік на 0,17 V проти поверхні без тертя. Час припрацювання, коефіцієнт тертя та втрати матеріалу під час трибокорозії якісно корелюють і залежать від прикладеного електродного потенціалу. Встановлено, що водень, який виділяється в зоні контакту за катодної поляризації, окричує поверхневі шари, що беруть участь у фрикційній взаємодії, а також відновлює оксидні плівки та запобігає швидкому їх утворенню на сталі, через що посилюється її зношування. Він також полегшує деформацію та збільшує деформаційну зону біля доріжки тертя, що проявляється у лініях ковзання. За анодної поляризації зафіксовано ріст пітингів на ділянці тертя.

**Ключові слова:** *поляризація, сталь, трибокорозія, деформація, пітинги.*

Трибокорозія – це деградація матеріалу або трансформація контактуючих матеріалів внаслідок комбінованої дії тертя і корозії, яка зустрічається в багатьох інженерних системах, що працюють у провідних середовищах, зокрема, конструкційних елементах та деталях машин у хімічній, нафтогазовидобувній та переробній, харчовій промисловості, транспорті тощо. [1–3]. Однак знання про трибологічні властивості металів та сплавів без дії корозивного чинника чи електрохімічні за відсутності тертя недостатні, щоб прогнозувати трибокорозійну поведінку пари, оскільки фрикційна взаємодія змінює корозійні характеристики матеріалів у агресивному середовищі, а корозійний чинник – умови тертя. Це пов'язано, перш за все, зі зміною енергетичного стану поверхонь досліджуваних пар тертя, від якого залежить швидкість перебігу електрохімічних реакцій у різних корозивних середовищах [4, 5]. Процеси тертя та зношування металів у провідних середовищах визначає електродний потенціал – фундаментальна характеристика електрохімічних систем [5]. Під час фрикційної взаємодії у корозивному середовищі електродний потенціал металу найсуттєвіше змінює деформація [4–6], менш відчутно – геометрія контакту, кількість циклів навантаження, природа середовища, властивості та хімічний склад контактуючих матеріалів, топографія поверхонь тощо [1–12].

Електрохімічні процеси під час тертя металів досліджують за двома взаємопов'язаними напрямками: використовуючи електрохімічні параметри, щоб отримати інформацію про контактні процеси та мати можливість управляти тертям і зношуванням матеріалів за допомогою електрохімічних методів, а також активно втручаючись в електрохімічні процеси у зоні тертя. Останній менше розвинутий, хоча видається досить перспективним. Одним зі способів управління є поляризація фрикційної системи від зовнішнього джерела [13–16]. Він полягає в тому, що

електродний потенціал системи за допомогою зовнішнього джерела поляризації зміщують у визначену для протікання тертя і зношування область і підтримують на заданому рівні під час роботи пари тертя. Поляризацією фрикційної системи вдається знизити поверхневу енергію, поліпшити змочуваність і адсорбцію компонентів середовища тощо. Виконано низку досліджень з оцінювання ролі корозійного і механічного чинників на руйнування, однак, менше уваги приділено змінам у поверхневих шарах та кореляції між триботехнічними параметрами.

Тому нижче вивчено вплив зовнішньої поляризації на пітингоутворення та зміну трибокорозійних характеристик сталі 08X18H10T за фрикційної взаємодії у корозивно-активному середовищі.

**Методика випроб.** Трибокорозію досліджували в 3%-му розчині NaCl на установці тертя зі зворотно-поступальним рухом індентора за схемою кулька–площина [16]. Поверхню сталевих зразків розміром 50×40×5 mm полірували до шорсткості  $R_z = 2,5 \mu\text{m}$ . Контртілом була керамічна кулька ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) діаметром 9 mm. Прикладене нормальне навантаження  $P = 10 \text{ N}$ , довжина доріжки тертя 16 mm, швидкість переміщення індентора 0,003 m/s. Характер зміни досліджуваних параметрів під час випробувань реєстрували аналого-цифровим пристроєм за допомогою персонального комп'ютера з кроком вимірювань 0,25 s. Для вимірювання сили тертя використовували тензодавачі, наклеєні з двох боків балки, які протарували та побудували залежність зміни напруги сигналу давача від прикладеного тангенційного навантаження. За цією залежністю, враховуючи прикладене нормальне навантаження, визначали зміну коефіцієнта тертя. Його значення на різних ділянках обчислювали як середнє між двома циклами зворотно-поступального руху індентора  $\mu = (\mu_1 + |\mu_2|) / 2$ . Ступінь зношування зразків після тертя розраховували за шириною треку, що утворився в результаті взаємодії корундової кульки з поверхнею сталі, твердість якої суттєво нижча, ніж корунду.

За допомогою потенціостата IPC-ProM, застосовуючи хлоридсрібний електрод порівняння та платиновий допоміжний, записували значення потенціалів корозії та знімали поляризаційні криві сталі зі швидкістю розгортки 2 mV/s від потенціалу  $-1,8 \text{ V}$  в анодну область. Швидкість корозії визначали, екстраполюючи лінійні ділянки поляризаційних кривих на потенціал корозії. Мікроструктуру поверхонь вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350.

**Результати та їх обговорення.** Щоб мати уявлення про корозійні процеси, які відбуваються за різних потенціалів на поверхні сталі, вивчали вольтамперні залежності у стаціонарних умовах та за фрикційної взаємодії. Встановили, що стаціонарний потенціал для сталі в 3%-му розчині NaCl становить  $-0,07 \text{ V}$ , а густина струму корозії  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  (рис. 1). За фрикційного контактування сталльної поверхні із корундом електродний потенціал зміщується у бік від'ємніших значень до  $-0,425 \text{ V}$ , а густина струму зростає практично на порядок – до  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ . Потенціал початку пітингоутворення у сталі в хлоридному розчині за стаціонарних умов становить  $\sim 0,36 \text{ V}$ , тоді як під час трибокорозії дорівнює  $\sim 0,19 \text{ mV}$ . Для анодної вітки поляризаційної кривої сталі тут характерні осциляції струму корозії, пов'язані із репасиваційними процесами в момент зміни напрямку руху індентора, тобто за час зупинки індентора зі зміною напрямку руху поверхня тертя частково пасивується і руйнується.

Виявили (рис. 2), що з початком механічної активації поверхні рухомим індентором на ділянці I (припрацювання – руйнування оксидних плівок) її потенціал поступово зміщується в негативний бік і становить  $-0,425 \text{ V}$ , а коефіцієнт тертя зростає від 0,12 до 0,38. На ділянці II коефіцієнт тертя змінюється незначно,

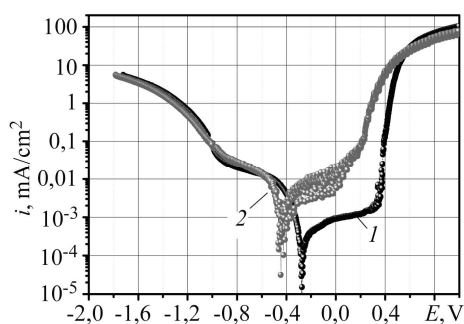


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 08X18H10T у 3% NaCl: 1 – стаціонарні умови; 2 – під час тертя.

Fig. 1. Polarization curves of 08X18H10T steel in 3% NaCl solution: 1 – stationary conditions; 2 – during friction.

Локальним спектральним аналізом встановили, що на ділянці без фрикційної взаємодії вміст кисню 0,1 mass%, а на поверхні після трибокорозії у 3% NaCl його концентрація зростає до 1,51 mass% і з'являється 0,23 mass% хлору і 0,01 mass% натрію.

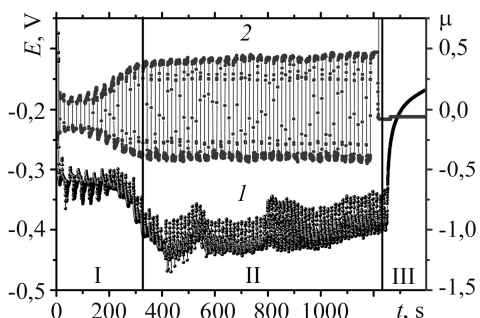


Рис. 2. Часові залежності потенціалу корозії (1) та середнього значення коефіцієнта тертя (2) сталі 08X18H10T упродовж трибокорозійних досліджень у 3% NaCl.

Fig. 2. Time dependences of corrosion potential (1) and friction coefficient (2) of 08X18H10T steel during the tribo-corrosion research in 3% NaCl solution.

Виявили (рис. 3a), що за неоднакових потенціалів поляризації час припрацювання контактних пар різний (рис. 2, ділянка I, крива 2). Максимальний (існування природних оксидних плівок) відповідає 17 циклам руху індентора і спостерігається за потенціалу поляризації  $E = -0,425$  V, який збігається зі середнім значенням потенціалу трибокорозії (рис. 1, крива 2). Проте зі зміщенням потенціалу поляризації в катодний та анодний бік відносно трибопотенціалу змінюються час руйнування та трансформація поверхневих плівок, які чітко корелюють зі шириною треку (рис. 3b, крива 3), що утворився внаслідок взаємодії індентора зі сталлюю поверхнею.

Під час катодної поляризації в діапазоні  $-1 \dots -0,425$  V (рис. 3a і b; ділянка II) кількість циклів до припрацювання зменшується на  $\sim 50\%$  та зростає ширина треку (на  $\sim 25\%$ ), що, ймовірно, викликано збільшенням вмісту оксидів заліза ( $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$ ) у продуктах зношування [17]. Зі зміщенням потенціалу поляризації у від'ємніший бік до  $-1,8$  V (ділянка I) у зоні контакту інтенсивно виділяється водень. У результаті механічний чинник, підсилений водневим, призводить до зменшення часу припрацювання у  $\sim 8$  разів та зростання втрат матеріалу на 35% порівняно із тертям за потенціалу трибокорозії.

Під час тертя за анодної поляризації на ділянці пасивності (рис. 3b; ділянка IV) кількість циклів до припрацювання зменшується до  $\sim 2$ , ширина доріжки зростає на 25%. Такі невідчутні зміни проти катодної поляризації (ділянка II) спри-

чинені гідроксидами заліза [17], які, знижуючи адгезійну взаємодію, гальмують швидкість окислювального зношування. За переходу на ділянку пітингоутворення (ділянка IV) час припрацювання скорочується та збільшується ширина доріжки внаслідок інтенсифікації корозії і росту пітингів вглиб поверхні. Зокрема, за потенціалу поляризації 0,8 V час припрацювання контактних пар зменшується практично вдвічі, а ширина треку – на 40% порівняно з цими характеристиками за поляризації, що відповідає потенціалу трибокорозії.

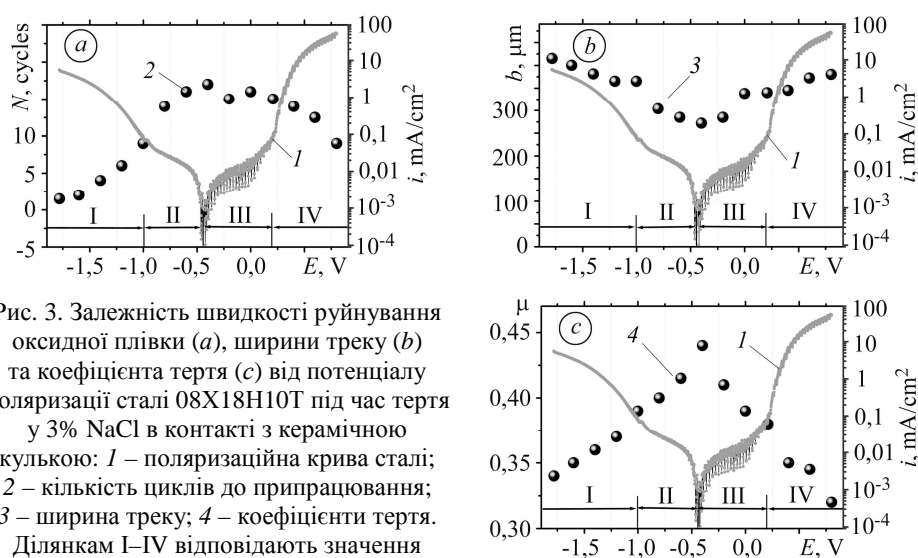


Рис. 3. Залежність швидкості руйнування оксидної плівки (а), ширини треку (b) та коефіцієнта тертя (с) від потенціалу поляризації сталі 08Х18Н10Т під час тертя у 3% NaCl в контакт з керамічною кулькою: 1 – поляризаційна крива сталі; 2 – кількість циклів до припрацювання; 3 – ширина треку; 4 – коефіцієнти тертя. Ділянкам I–IV відповідають значення  $-1,5 \dots -1$  V;  $-1 \dots -0,425$ ;  $-0,425 \dots 0,2$  і  $0,2 \dots 0,8$  V.

Fig. 3. Dependence of velocity of oxide film fracture (a), track width (b) and coefficient of friction (c) on the potential of 08H18N10T steel polarization under friction in a 3% NaCl solution in contact with the ceramic ball: 1 – polarization curve of steel in 3% solution of NaCl; 2 – run-in time; 3 – width of the track; 4 – coefficient of friction. Regions I–IV correspond to  $-1.5 \dots -1$  V;  $-1 \dots -0.425$ ;  $-0.425 \dots 0.2$  and  $0.2 \dots 0.8$  V.

За зміною коефіцієнта тертя можна оцінити контактну взаємодію поверхонь. Встановили, що його залежність від потенціалу поляризації подібна до залежності від часу припрацювання, а характер зміни втрат матеріалу протилежний. Під час катодної поляризації ( $-1 \dots -0,425$  V) та анодної на ділянці пасивності ( $-0,425 \dots -0,2$  V) адгезійна взаємодія поверхні корунду та сталі послаблюється. Зі зміщенням в катодний бік від'ємніше потенціалу  $-1$  V починає проявлятися дія водню, який посилює пошкоджуваність поверхневих шарів сталі у середовищі. За анодної поляризації на ділянці пітингоутворення, крім оксидів, на поверхні формується гідроксид заліза, який володіє антифрикційними властивостями і сприяє зниженню коефіцієнта тертя [17].

Внаслідок поляризації сталі під час тертя в розчині хлориду натрію змінюється також характер руйнування поверхні (рис. 4) і зафіксовано більшу пошкоджуваність за водневої деполіаризації. Це пов'язано із полегшенням деформування на локальних ділянках під дією водню. Зокрема, за потенціалу поляризації  $-1,4$  V через його виділення утворюються глибші борозенки, ніж у матеріалі без поляризації, та з'являються лінії ковзання у приконтактній зоні, ширина яких залежить від потенціалу катодної поляризації. Тобто зі зростанням інтенсивності виділення водню в зоні тертя густина дислокацій збільшується і виникають лінії ковзання.

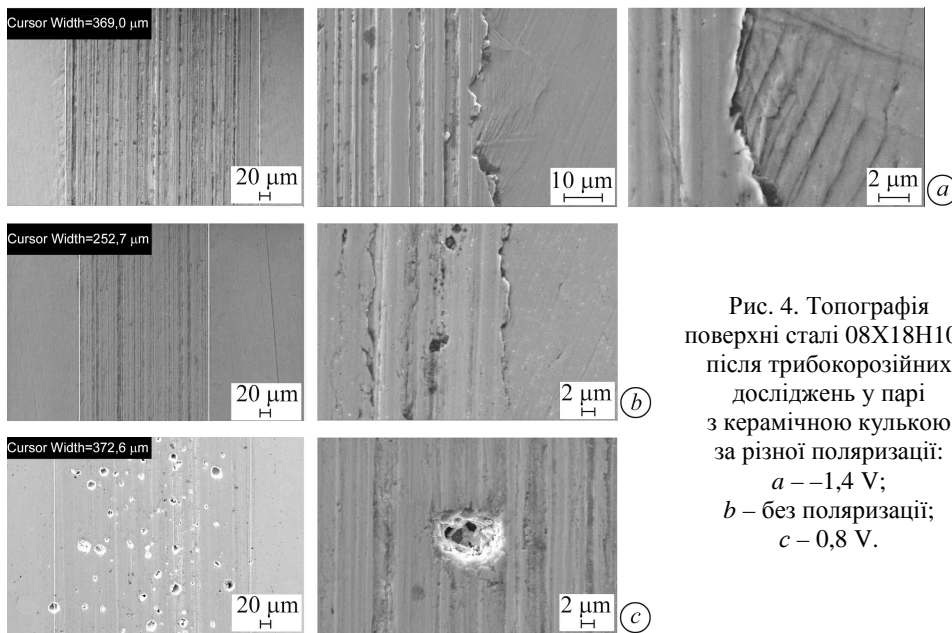


Рис. 4. Топографія поверхні сталі 08X18H10T після трибокоровісних досліджень у парі з керамічною кулькою за різної поляризації:  
*a* –  $-1,4$  V;  
*b* – без поляризації;  
*c* –  $0,8$  V.

Fig. 4. Topography of 08X18H10T steel surface after tribocorrosion in couple with the ceramic ball for different levels of polarization:  
*a* –  $-1.4$  V; *b* – without polarization; *c* –  $0.8$  V.

За анодної поляризації проявляється суттєва роль корозійного чинника. Зокрема, шорсткість ділянок поверхні суттєво нижча, ніж за катодної поляризації і без неї. Однак виявили пітинги, які за фрикційного контакту з'являються за від'ємніших потенціалів і зосереджені на ділянці тертя. Поза поверхнею тертя вони відсутні.

#### ВИСНОВКИ

Досліджено вплив зовнішньої поляризації за різних потенціалів на трибокоровісну поведінку сталі 08X18H10T у 3%-му розчині NaCl у контакті з корундовою кулькою. Виявлено, що механічний чинник зміщує потенціал пітингоутворення у від'ємний бік на  $0,17$  V порівняно з поверхнею без тертя. Час припрацювання, коефіцієнт тертя та втрати матеріалу під час трибокоровісії якісно корелюють і залежать від прикладеного електродного потенціалу. Встановлено, що водень, який виділяється в зоні контакту за катодної поляризації, окрихчує поверхневі шари, що беруть участь у фрикційній взаємодії, а також відновлює на сталі оксидні плівки та запобігає їх швидкому утворенню, через що збільшується її зношування. Він полегшує деформацію та збільшує деформаційну зону біля доріжки тертя, що проявляється у лініях ковзання. За анодної поляризації ростуть пітинги, які за фрикційного контакту виникають за від'ємніших потенціалів і зосереджені на ділянці тертя.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано влияние внешней поляризации на трибокоровісное поведение стали 08X18H10T в 3%-ом растворе NaCl в контакте с корундовым шариком. Выведено, что механический фактор смещает потенциал питтингообразования в отрицательную сторону на  $0,17$  V по сравнению с поверхностью без трения. Время приработочного, коэффициент трения и потери материала при трибокоровісии качественно коррелируют и зависят от приложенного электродного потенциала. Установлено, что водород, выделяющийся в зоне контакта при катодной поляризации, охрупчивает поверхностные слои, которые участвуют во фрикционном взаимодействии, а также восстанавливает оксидные пленки на стали и предотвращает их быстрое образование, вследствие чего увеличивается ее из-

нос. Он также облегчает деформацию и увеличивает деформационную зону возле дорожки трения. При анодной поляризации выявили рост питтингов на поверхности трения.

*SUMMARY.* The influence of external polarization on the tribocorrosive behavior of 08X18H10T steel in a 3% NaCl solution has been investigated. It is found that the mechanical factor displaces the potential of to the negative side by 0.17 V in comparison with the surface without friction. Grinding time, coefficient of friction and material loss during tribocorrosion qualitatively correlate and depend on the applied electrode potential. The brittle fracture of the contact zone under the influence of hydrogen has been established. Hydrogen prevents the rapid formation of the oxide films on the steel, which increases the wear of steel. Also, hydrogen facilitates the deformation and increases the deformation zone near the friction track. Pitting formation increases on the friction area under the anode polarization.

1. Сухенко Ю. Г., Некоз О. И., Стечишин М. С. Технологічні методи забезпечення довговічності обладнання харчової промисловості. – К.: Елерон, 1993. – 108 с.
2. Jellesen M. S., Hilbert L. R., and Moller P. I. Tribocorrosion in the food industry // Eurocorr'07, Freiburg im Breisgau, Germany, 9-13 September. – Paper № 1259.–16 p.
3. Сорокин Г. М., Ефремов А. П., Саакян Л. С. Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов. – М.: Нефть и газ, 2002. – 424 с.
4. Landolt D., Mischler S., and Stemp M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal // *Electrochimica Acta*. – 2001. – **46**. – P. 3913–3929.
5. Прейс Г. А., Дзюб А. Г. Электрохимические явления при трении металлов // *Трение и износ*. – 1980. – **1**, № 2. – С. 217–235.
6. Похмурський В. І., Довгунік В. М. Трибокорозія нержавних сталей (Огляд) // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2010. – **46**, № 1. – С. 76–85.  
(*Pokhmurs'kyi V. I. and Dovhunyuk V. M. Tribocorrosion of stainless steels (Review) // Materials Science*. – 2010. – **46**, № 1. – P. 87–96.)
7. Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films for decorative applications: Tribocorrosion mechanisms and synergism / M. T. Mathew, E. Ariza, L. A. Rocha, A. C. Fernandes, F. Vaz // *Tribology Int.* – 2008. – **41**. – P. 603–615.
8. Mischler S., Debaud S., and Landolt D. Wear accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems // *J. of Electrochem. Soc.* – 1998. – **145**. – P. 750–758.
9. Effect of surface chemistry on the mechanical response of metals in sliding tribocorrosion systems / A. Bidiville, M. Favero, P. Stadelmann, S. Mischler // *Wear*. – 2007. – **263**. – P. 207–217.
10. Celis J.-P., Pontiaux P., and Wenger F. Tribocorrosion of materials: interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces // *Wear*. – 2006. – **261**. – P. 939–946.
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. Wood R. J. K. and Speyer A. J. Erosion–corrosion of candidate HVOF aluminium-based marine coatings // *Wear*. – 2004. – **256**. – P. 545–556.
13. Stojadinovic J., Mischler S., Bouvet D., Declercq M. Tribocorrosion of Tungsten: Effect of Potential on Wear // *Tribology in industry*.– Vol. 29, No. 1&2.– 2007.–P.41-44.
14. 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.
15. Effect of applied potential on the tribocorrosion behavior of Monel K500 alloy in artificial seawater / Jun Chen, Jianzhang Wang, Fengyuan Yan, Qing Zhang, Quan-an Li // *Tribology Int.* – 2015. – **81**. – P. 1–8.
16. Винар В. А., Довгунік В. М., Студент М. М. Методичні особливості трибокорозійних досліджень // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2010. – **46**, № 5. – С. 59–64.  
(*Vynar V. A., Dovhunyuk V. M., and Student M. M. Methodical specific features of tribocorrosion investigations // Materials Science*. – 2011. – **46**, № 5. – P. 633–639.)
17. Influence of potentials on the tribocorrosion behavior of 304SS in artificial seawater / Y. Zhang, X. Yin, J. Wang, F. Yan // *The Royal Society of Chemistry*. – 2014. – № 4. – С. 55752–55759.

Одержано 04.12.2017