

**Шевеля В.В.,  
Джымала Адам,  
Калда Г.С.,  
Олександренко В.П.**

Жешувский технологический университет, г. Жешув, Польша  
Технологический университет Подолья, г. Хмельницкий, Украина

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ФРЕТТИНГ-КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Применение электрохимических методов исследования фреттинга позволяет получить информацию о природе и скорости процессов контактного взаимодействия, вызывающих повреждение [1]. Учитывая, что между физико-механическими и электрохимическими характеристиками металлов обнаруживается тесная корреляционная связь, по изменению в процессе фреттинга таких электрохимических показателей, как ток коррозии и электродный потенциал, можно судить о структуре зоны контакта и кинетике протекающих процессов.

Величиной, наиболее полно характеризующей скорость и механизм электрохимической коррозии металлов в среде электролита, является ток коррозии. Электродный потенциал характеризует степень разблагораживания поверхности металла и процесс образования и разрушения защитных пленок, а также качественные изменения электрохимических процессов. Трение, обычно сопровождающееся образованием и разрушением вторичных структур, значительно интенсифицирует коррозионные процессы [1,2], т.к. по мере разрушения, например, окисной пленки скорость катодного процесса возрастает вследствие улучшения доступа кислорода к поверхности электрода и ускорения депольризации [3].

Процессы при фреттинге в среде нейтрального электролита нами исследовались на двух видах вибрационного контакта: шар-плоскость и торцевой контакт полый втулки и сплошного цилиндра. Для исследования контакта шар-плоскость была изготовлена установка с электрохимической ячейкой (рис.1). Источником реверсивных микроперемещений служил генератор 5 электрохимического пульсатора УРМ-2000, возбуждающий резонансные колебания. Частота и амплитуда микроперемещений варьировались. Количество циклов нагружения фиксировалось счетчиком 6. На стержне крепилась текстолитовая обойма 1, в которой закреплялся дюймовый шар 2 из стали ШХ15 (подвижный образец, создающий фреттинг-износ). Неподвижные образцы 8 в виде пластин изготавливались из различных исследуемых материалов. На дне кюветы 4, изготовленной из плексиглаза, неподвижный образец фиксировался винтами. Кювета 4 располагалась на подшипниках качения, закрепленных в станине, и соединялась с датчиком трения. Сила трения регистрировалась упругой тензобалкой 9, воспринимающей момент трения. Сигнал с тензодатчиков поступал на усилитель 11, а затем на шлейфовый осциллограф 12 и самописец 10. Нагружение осуществлялось плоскими разновесами, крепившимися на обойме 1.

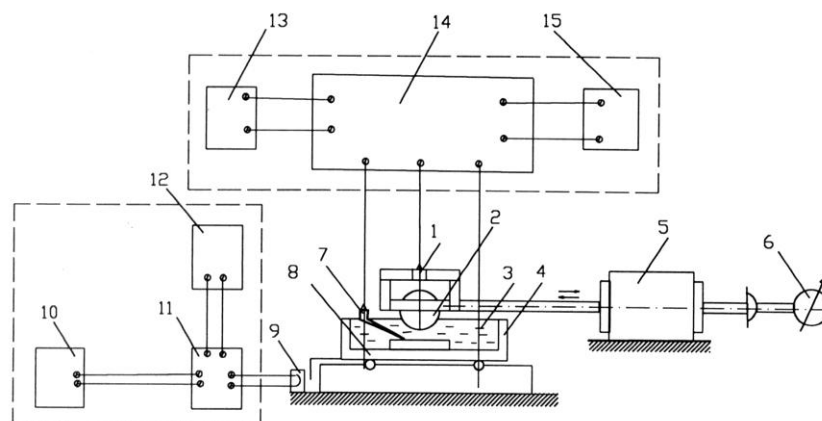


Рис. 1 - Схема установки для электрохимического исследования фреттинг-коррозии в контакте шар-плоскость

Неподвижные образцы шлифовались, затем обезжиривались органическим растворителем. Непосредственно контактирующая с раствором часть поверхности шара и неподвижного образца дополнительно соединялись электрически для случая нарушения проводимости в зоне пятна контакта. Кончик капилляра электрода сравнения 7, находящегося в электролитическом ключе, заполненном

рабочим раствором, и вспомогательный электрод 3 подводился непосредственно в зону трения. Кювета заполнялась 3% раствором NaCl.

Потенциостат 14 типа П-5848 работал в гальваностатическом режиме, когда при пропускании через ячейку тока измеряется потенциал рабочего электрода в сравнении с хлорсеребряным электродом. Потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения фиксировался на самопишущем приборе 13 типа КСП-4. Ток поляризации регистрировался выносным миллиамперметром 15.

Ток коррозии определялся методом поляризационного сопротивления [4]. Этот метод позволяет определить ток коррозии в любой момент испытаний, тем самым более точно (по сравнению с измерением электродного потенциала металла) проследить кинетику электрохимических процессов при фреттинге. После того, как с помощью самопишущего потенциометра определена установившаяся величина электродного контактного потенциала пары материалов и по показаниям миллиамперметра зафиксирован ток, протекающий в цепи, включалась машина трения и в динамике регистрировалось изменение потенциала в результате действия фреттинга. С помощью набора сопротивлений потенциостата задавалось изменение потенциала рабочего электрода не более 10 мВ и по выносному миллиамперметру определялся ток поляризации. По величине тока поляризации  $I$  и изменению потенциала  $\Delta E$  пары определялось поляризационное сопротивление:

$$R_n = \Delta ES / I,$$

где  $S$  - площадь электрода.

Ток коррозии (в момент измерения) рассчитывался по формуле:

$$I_k = K / R_n,$$

где  $K = b_a b_k / [2,3(b_a + b_k)]$ ;  $b_a$ ,  $b_k$  - коэффициенты уравнения Тафеля. Для железа и стали (в растворе NaCl)  $K = 3,2 \cdot 10^{-2}$  [5].

Торцевое трение по схеме “цилиндр-втулка” (рис. 2) осуществлялось на установке МФК-1 [5]. Подвижный образец 7 и неподвижный 10 изолировались от токопроводящих частей машины специальными цангами 8. Неподвижный образец имел выточку для размещения электрода сравнения 5 и вспомогательного электрода 6. Рабочий электрод 4 припаивался к образующей неподвижного образца. Образцы изолировались водостойким лаком, исключая дорожку трения площадью 1,5 см<sup>2</sup> и часть подвижного образца, выходящего в область выточки. Как и в первой методике, использовались потенциостат 2, самописец 1 и миллиамперметр 3.

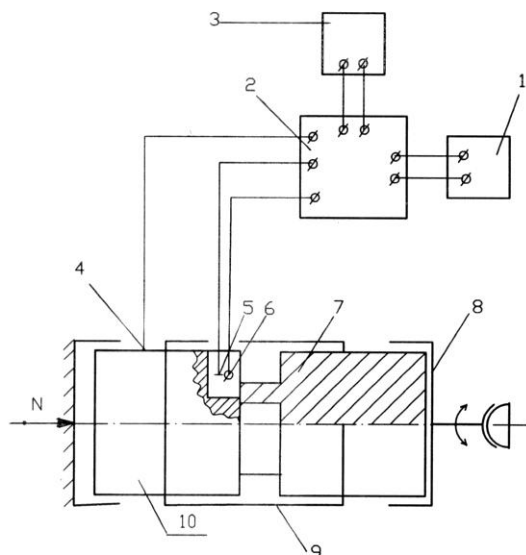


Рис. 2 - Электрохимическая ячейка для исследования фреттинга в торцевом контакте втулки с цилиндром

При выборе электролита (3 % раствор NaCl) учитывалось следующее [6]:

- эффекты, связанные с влиянием технологической наследственности после механической обработки (шлифование, притирка) образцов, становятся незначительными, если коррозионное растворение стали происходит с катодным контролем, что свойственно нейтральным средам;

- среда должна быть депассивирующей. Сильными депассиваторами являются галоиды (например, хлор), которые вследствие очень малых размеров иона способны проникать в мельчайшие поры и нарушать окисные пленки, ускоряя процесс их разрушения. Кроме того, хлор обладает

способностью к адсорбционному вытеснению кислорода с поверхности металла.

Средой, удовлетворяющей указанным требованиям, является 3% раствор NaCl ( $\text{pH} = 7$ ), в котором коррозия протекает при катодном контроле с кислородной деполяризацией. В этих условиях при перемешивании электролита наиболее затрудненной стадией коррозионного процесса является ионизация кислорода (кинетический контроль) [3].

Ток коррозии и электродный потенциал определялись перед началом опыта после двухчасовой выдержки, а также в динамике вибрационного трения без остановки процесса. По результатам испытаний построены зависимости электродного потенциала, плотности тока коррозии, силы трения от наработки при фреттинге различных сочетаний материалов, что отражает кинетику коррозионных процессов и условий контактного взаимодействия в трибосистеме (рис. 3-5).

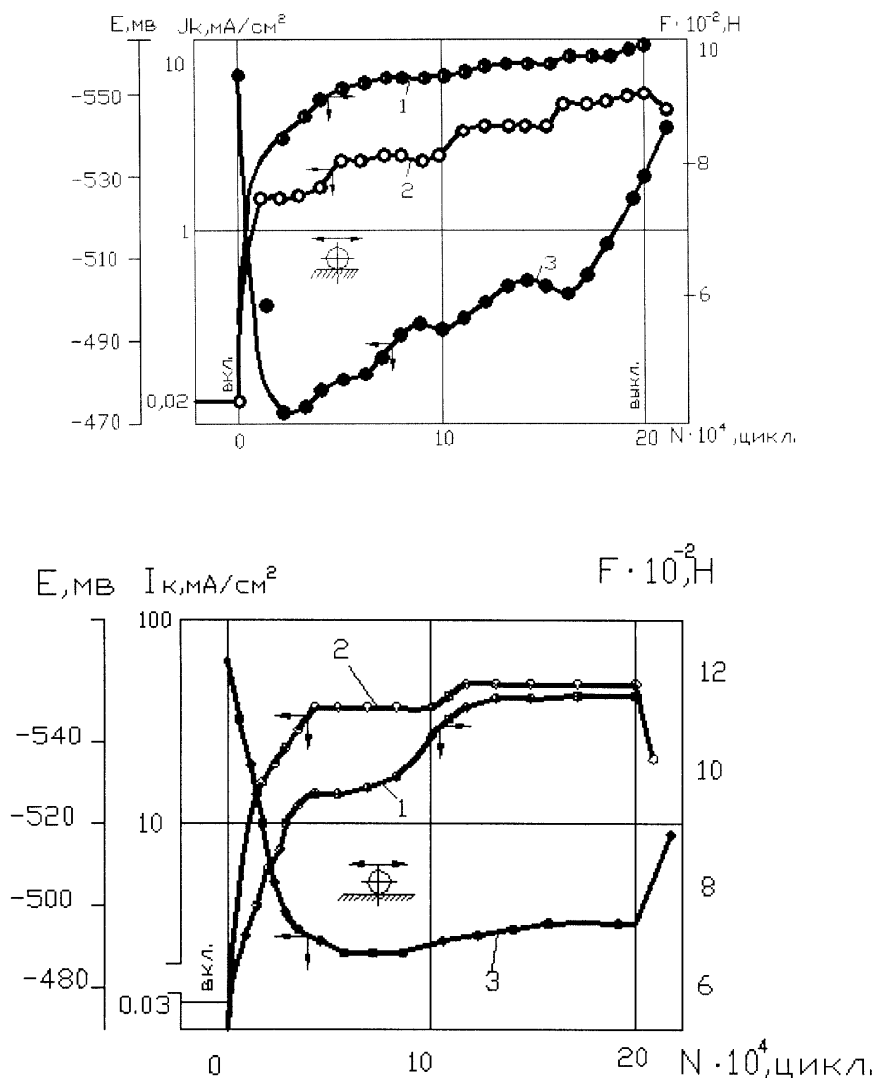


Рис. 3 - Изменение силы трения (1), тока коррозии (2), электродного потенциала (3) при фреттинге пары сталь ЭП-766-ШХ15 ( $A=100$  мкм): а)  $P=3$  Н; б)  $P=6$  Н

Для опытов по схеме шар-плоскость (рис. 3,4) характерно относительно быстрое (после запуска установки) смещение электродного потенциала трибосистемы в положительную сторону. В дальнейшем наступает частичное разблагораживание потенциала. Степень предварительного облагораживания и последующего разблагораживания электродного потенциала возрастает с уменьшением контактной нагрузки. Этот результат является следствием наложения двух конкурирующих факторов, по разному влияющих на величину потенциала: перемешивание раствора и эффект от трения. При точечном контакте (малый коэффициент перекрытия) первый фактор при определенных условиях может играть ведущую роль. Коррозия большинства металлов в нейтральных водных растворах протекает с кислородной деполяризацией, и ее скорость сильно зависит от скорости подвода и ионизации кислорода.

Поэтому следует учитывать, что на характер протекания электродных процессов будет влиять перемешивание раствора, сопровождающее трение. Увеличение скорости движения электролита приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя на электроде и облегчает диффузию кислорода. Так, в работе [7] также показано, что перемешивание в нейтральных электролитах вследствие трения смещает стационарный потенциал металлов в положительную сторону. С улучшением подвода кислорода при перемешивании облегчается катодный процесс и незначительно изменяется анодный. Поэтому для сохранения равенства скоростей анодной и катодной реакций стационарные потенциалы должны сдвигаться в положительную сторону [3].

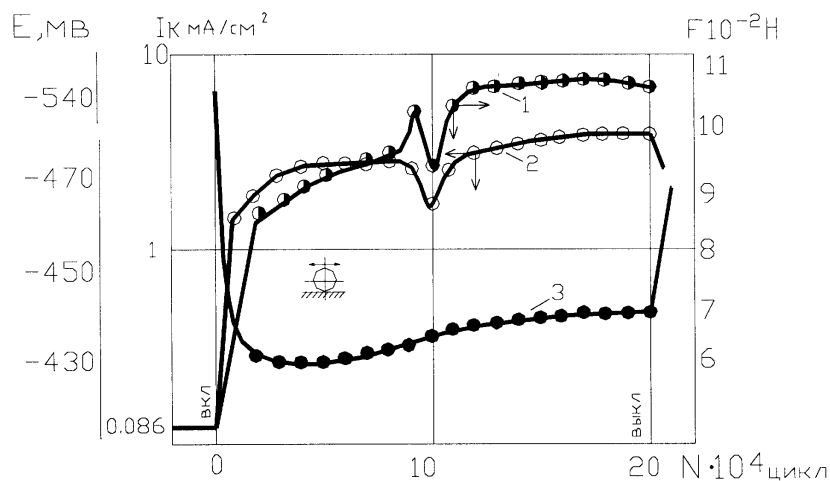


Рис. 4 - Изменение силы трения (1), тока коррозии (2) и электродного потенциала (3) при фреттинге пары бронза Бр.СУНЦСФ3-3-3-20-0,2 – сталь ШХ15 (P=3 Н; A=100 мкм)

Трение, наоборот, сдвигает стационарные потенциалы в отрицательную область [2], что свидетельствует о нарушении поверхностных пленок и ускорении анодных процессов вследствие уменьшения степени пассивации поверхности трения. Области интенсивных анодных процессов являются участки поверхности, свободные от окисных пленок и находящиеся в окружении окислов, играющих роль катодов. Вследствие этого на определенном этапе фреттинга действие механического фактора (трения) начинает проявляться в заметном смещении потенциала в катодную область (рис. 3а). При повышении контактной нагрузки действие фактора трения сразу проявляется в уменьшенной степени облагораживания электродного потенциала за счет перемешивания раствора (рис. 3б). Естественно ожидать, что в зависимости от свойств защитных пленок окислов и подложки фактор трения может стать доминирующим, что, например, наблюдается на определенной стадии фреттинга на рис. 3а.

Значение стационарного потенциала растворения металла определяется скоростями анодных и катодных процессов, протекающих на его поверхности. Пластическая деформация, вызывая изменение скоростей этих процессов, изменяет и величину стационарного потенциала. В работах [3,8] установлена прямая взаимосвязь некоторых структурных и субструктурных характеристик металла с величиной его электродного потенциала. Повышение реакционной способности металла при деформации, сопровождающееся сдвигом электродного потенциала в отрицательную область, в большой мере обусловлено ростом плотности активных мест на поверхности в результате увеличения плотности дислокации и дроблении блоков мозаики. Действительно, в [9] также показано, что механические воздействия сдвигают электродный потенциал металла в сторону отрицательных значений и приводят к повышению скорости коррозии. Однако в ряде случаев повышение скорости коррозии металла при деформации не соответствовало смещению его электродного потенциала и, более того, механические воздействия приводили также к сдвигу электродного потенциала металла в положительную сторону [10]. В работах [6,8] эти противоречивые результаты объясняются зависимостью скорости коррозии как от изменения скорости анодных, так и от характера катодных процессов. Показано, что чем более эффективны катоды на поверхности металла, тем меньше изменится электродный потенциал и тем больше возрастет ток коррозии. В случаях, когда облегчение катодной реакции превышает облегчение анодной реакции, возможен сдвиг электродного потенциала металла в положительную сторону.

При больших деформациях возможно снижение реакционной способности металла вследствие образования защитного поверхностного слоя, который может иметь двойную природу. Во-первых, это

может быть твердый раствор газов или окисная пленка. Во-вторых, более высокая коррозионная стойкость может быть связана с образованием мелкоблочной, высокодисперсной структуры [6], имеющей высокую однородность и благоприятную текстуру, препятствующую возникновению активных микрогальванопар.

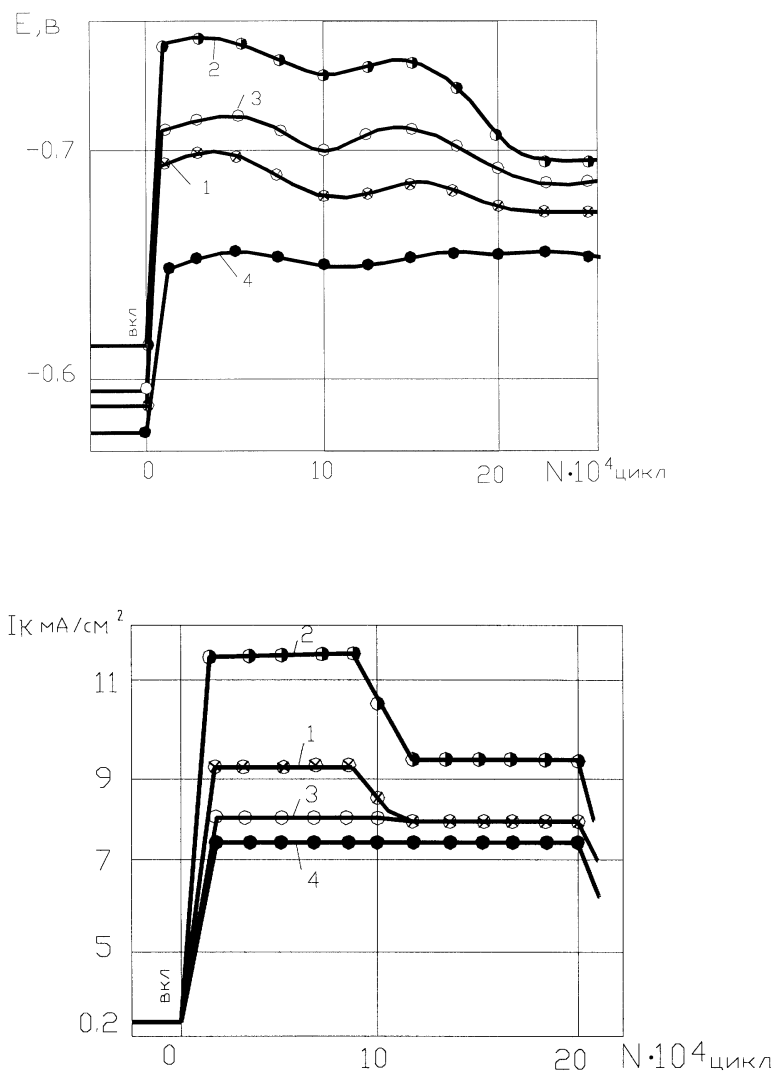


Рис. 5 - Изменение электродного потенциала (а) и тока коррозии (б) при фреттинге стали У8 ( $A=100$  мкм,  $P=30$  МПа): 1 – закалка; 2,3,4 – отпуск 400, 600, 800 °С

Во всех случаях с началом фреттинга (рис. 3,4) плотность тока коррозии (в перерасчете на площадь контакта) возрастает в несколько сотен раз. Хотя имеются указания [3] на то, что возрастание тока коррозии при фреттинге вызывается перемешиванием электролита в процессе вибрации, нельзя оставлять без внимания и такие факторы, как разрушение окисных пленок и пластическая деформация металла в зоне контакта. В нашем случае это отчетливо проявляется в том, что увеличение нормальной нагрузки в два раза приводит к возрастанию плотности тока коррозии на порядок. Ясно, что при неизменных условиях перемешивания этот эффект связан чисто с трибологическими явлениями.

Отметим, что характер изменения тока коррозии в процессе фреттинга соответствует изменению силы трения. Рост силы трения с увеличением контактной нагрузки также сопровождается общим ростом тока коррозии. Этот факт может свидетельствовать, с одной стороны, о том, что механические и коррозионные процессы в контакте взаимосвязаны; и с другой - о том, что физико-механические свойства трибосистемы могут идентифицироваться электрохимическими показателями. В ряде случаев (рис. 3) наблюдается некоторое запаздывание периодического изменения тока коррозии за изменением силы трения. Это, по-видимому, прежде всего связано с тем, что для возникновения и роста узлов

схватывания требуется определенное время, после чего происходит их разрушение, а изменение тока коррозии вероятнее всего должно происходить после разрушения адгезионных узлов.

Сила трения и ток коррозии имеют тенденцию к стабилизации в диапазоне наработки 50...100 тыс. циклов, когда возможны лишь отдельные кратковременные “всплески” силы трения в моменты очагового схватывания. Каждый такой “всплеск” неизбежно вызывает соответствующее увеличение тока коррозии. Однако наблюдения показывают, что последующая стабилизация силы трения, как правило, не приводит к падению величины тока коррозии. Очевидно, для залечивания поврежденного при схватывании узла и оседания новой защитной пленки необходимо определенное время и наличие достаточного количества продуктов изнашивания, обладающих стабилизирующим действием и создающих постоянный токообмен в парах трения.

Во второй серии опытов коэффициент перекрытия был близок к единице. Методически эксперимент был поставлен так, чтобы свести к минимуму эффект перемешивания электролита. В этом случае явление облагораживания потенциала либо проявлялось слабо, либо не проявлялось вообще (рис.5а) и происходило его смещение в катодную область. В то же время общий уровень и характер изменения тока коррозии в процессе фреттинга остались такими же, как и в предыдущей серии опытов (рис.5б). Сохранилось и соответствие между изменением силы трения и тока коррозии, что дополнительно подтверждает наличие тесной связи между механическими и электрохимическими процессами при фреттинге.

Ранее было показано [11-13], что фреттингостойкость стали зависит от ее структурного состояния, приобретенного в результате термообработки. В связи с этим исследовалось изменение электродного потенциала и тока коррозии при фреттинге стали У8 закаленной, а также отпущенной при различных температурах (рис. 5) Результаты исследований показывают соответствие между степенью повреждаемости стали и относительными величинами электродного потенциала и тока коррозии, устанавливающимися в процессе фреттинга.

Иногда считают, что величина электродного потенциала в первую очередь характеризует состояние поверхностей трения в процессе образования и разрушения пленок вторичных структур [14]. Однако по данным [15] электродный потенциал является интегральной характеристикой, отражающей не только изменение относительной площади этих пленок, но и качественные изменения электрохимических процессов, а также характер контактных явлений при взаимодействии металлов. Наши результаты подтверждают этот вывод. В частности для стали, отпущенной при 400<sup>0</sup>С и обладающей наименьшей фреттингостойкостью [11-13], характерно не только максимальное разблагораживание электродного потенциала в процессе фреттинга, но и наибольшее увеличение тока коррозии, характеризующего скорость коррозионных процессов. Все это свидетельствует о тесной связи между физико-механическими свойствами стали и электрохимическими характеристиками как в исходном состоянии стали, так и в динамике фреттинга.

В процессе фреттинга электродный потенциал и ток коррозии изменяется немонотонно, причем степень нестабильности указанных параметров зависит от структурного состояния стали. Наименьшая стабильность характерна для троостита (отпуск 400<sup>0</sup>С, тем не менее показатели коррозионной активности этой структуры, определенные в исходном состоянии, сохраняют свои максимальные значения и в процессе фреттинга (по отношению к другим структурам).

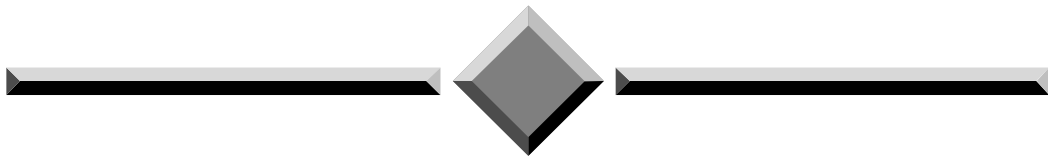
Факторы, определяющие коррозионную активность стали, зависят от степени ее структурной стабильности. Действительно, в нашем случае (рис. 5) наибольшую стабильность электрохимических показателей в процессе фреттинга показали структуры высокого отпуска. С увеличением наработки проявляется тенденция к сближению значений электродного потенциала и тока коррозии различных структур стали.

### Литература

1. Уотерхауз Р.Б. Фреттинг-коррозия. - Ленинград: Машиностроение, 1976. – 272 с.
2. Дзюб А.Г., Коробов Ю.М., Прейс Г.А. Исследование процесса трения в среде нейтрального электролита // Проблемы трения и изнашивания. - 1978. - вып. 13. - - С. 53-57.
3. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. - М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
4. Мансфелд Ф. Определение типа коррозии методом поляризационного сопротивления // В кн.: Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее. - М.: Металлургия. - 1980. - С. 174-268.
5. Голего Н.Л., Алябьев А.Я., Шевеля В.В. Фреттинг-коррозия металлов. – К.: Техніка, 1974. – 270 с.
6. Гурский Л.И., Зеленин В.А. Структура и кинетика взаимодействия металла с окисляющими средами. - Минск: Наука и техника, 1982. – 192 с.
7. Мачевская Р.А., Турковская А.В. Влияние трения на потенциал стали в растворах с различными значениями рН // ЖПХ. 1965.-Т. 38, вып. 2. -С.335-341.
8. Гутман Э.М. Механохимия металла и защита от коррозии. - М.: Металлургия, 1974. - 232 с.

9. Зеленин В.А. О возможности применения электрохимического метода к расчету плотности дефектов кристаллической решетки поверхностного слоя холоднокатаного металла // В кн.: Вопросы прочности и пластичности металлов. - Минск, 1972. - С. 30-32.
10. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. - М.: Машгиз, 1962. – 856 с.
11. Шевеля В.В., Калда Г.С. Фреттинг-усталость металлов. - Хмельницкий: Поділля, 1998. – 299с.
12. Шевеля В.В., Калда Г.С. Влияние структурного состояния стали на фреттингостойкость // В сб. науч. трудов “Savremena poljoprivreda”. - Чачак, Югославия, 1998. – С. 105-110.
13. Шевеля В.В., Калда Г.С. Вплив структурного стану і мікропластичності сталі на її фреттингостійкість // машинознавство. - Львів. - 1998. - № 11-12. – С. 24-29.
14. Костецкий Б.И. и др. Поверхностная прочность материалов при трении: - К.: Техника, 1976. – 293 с.
15. Портер А.И., Прейс Г.А., Сологуб Н.А. О комплексном исследовании коррозионно-механического изнашивания металла // Проблемы трения и изнашивания. 1974. - вып. 5. - С. 51-59.

Надійшла 5.02.2001



ЧИТАЙТЕ  
журнал  
“**Problems of Tribology**”  
во всемирной сети  
INTERNET !

<http://www.tup.km.ua>

ИЛИ

<http://www.r-style.kiev.ua/tribology/journal.htm>