УДК 620.194.3

ОЦІНЮВАННЯ ЗА ЕЛЕКТРОДНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ МЕХАНІЗМУ ТРИБОКОРОЗІЇ СПЛАВУ Д16Т

В. А. ВИНАР, В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, І. М. ЗІНЬ, Х. Б. ВАСИЛІВ, О. П. ХЛОПИК

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

Вивчено вплив швидкості контакту фрикційних поверхонь на трибокорозійну поведінку сплаву Д16Т у кислому дощі. Виявлено, що електродний потенціал, коефіцієнт тертя та втрати матеріалу під час трибокорозії якісно корелюють між собою і залежать від швидкості взаємного переміщення поверхонь пар тертя. Встановлено, що за потенціалами активації, корозії і трибопотенціалом можна оцінити механізми руйнування матеріалів, що пасивуються у корозивних середовищах.

Ключові слова: *трибокорозія, кислий дощ, алюмінієвий сплав, електродний потенціал, коефіцієнт тертя.*

Прогнозувати наслідки одночасної дії тертя та корозії складно через синергізм перебігу цих процесів, оскільки тертя змінює чутливість матеріалу до корозії, а корозійний чинник – умови тертя [1–3]. Фрикційна взаємодія може різко активувати корозію, зокрема, внаслідок наведення напружень у поверхневих шарах, трансформації і механічного видалення захисних (пасивних) плівок, що впливає на перебіг і тривалість електродних процесів [4]. Однією із інформативних характеристик, які використовують, досліджуючи трибокорозію, є зміна електродного потенціалу системи, який, своєю чергою, залежить від природи контактуючих металів, середовища, зовнішніх умов тертя (контактні напруження, швидкість, температура тощо) та часу їх функціонування [5–7].

Мета досліджень – оцінити механізм руйнування алюмінієвого сплаву Д16Т під час трибокорозії у середовищі кислого дощу за допомогою електродного потенціалу.

Матеріали та методика. Трибокорозійні дослідження виконували в розчині синтетичного кислого дощу [8] (3,18g/l H_2SO_4 + 4,62 $(NH_4)_2SO_4$ + 3,20 Na_2SO_4 + + 1,58 HNO_3 + 2,13$NaNO_3$+8,48NaCl, pH4,5) на установці за однонапрямленого тертя (рис. 1). Зі сплаву Д16Т виготовляли зразки ∅ 50 mm і завтовшки 5 mm, їх поверхню полірували до шорсткості R_z = 2,5 μm. Зразок *4* кріпили на столик у камері зі середовищем *5* і обертали електродвигуном з регульованою частотою. Контртіло *1* (керамічну кульку з Al_2O_3 ∅ 9 mm) кріпили на індеторі *2* з тензодавачами. Під час випробувань одночасно фіксували зміни моменту тертя та електродного потенціалу, застосовуючи насичений хлоридсрібний електрод *3*. Кінетику зміни параметрів реєстрували з кроком 0,25 s за допомогою аналого-цифрового пристрою *6* і персонального комп'ютера. Прикладене нормальне навантаження P = 1 N, радіус обертання зразка R = 10 mm, швидкості обертання 0,8; 8; 80 і 800 min^{-1}, що відповідають лінійним швидкостям у зоні контакту 0,05; 0,5; 5 і 50 m/min. Втрати матеріалу визначали за шириною треку, який формується в результаті взаємодії поверхні зразка і керамічної кульки з високою твердістю.

Контактна особа: В. А. ВИНАР, e-mail: tryzor@ukr.net

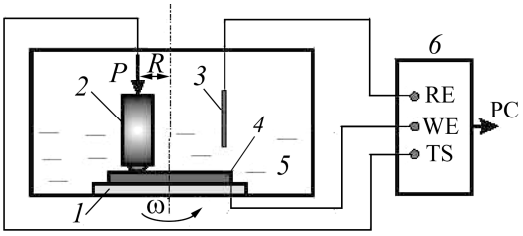

Рис. 1. Схема установки для трибокорозійних досліджень: RE – електрод порівняння; WE – робочий електрод; TS – тензодавач; *R* – радіус обертання зразка; PC – комп'ютер.

Fig. 1. Chart for tribocorrosion testing: RE – reference electrode; WE – working electrode; TS – tensor sensor. *R* – radius of the sample rotation; PC – computer.

Репасивацію дюралюмінію вивчали на спеціальному пристрої (рис. 2) згідно з відомою методикою [9]. Зразок у вигляді дроту подавали крізь ущільнений отвір у комірку з корозивним розчином до мінігільйотини з керамічним непровідним лезом. Кулачковим механізмом дріт відрізали по лінії перерізу, щоб одержати поверхню без оксидної плівки на торці дроту. За допомогою потенціостата Gill AC, насиченого хлоридсрібного електрода порівняння Ag/AgCl фіксували зміну електродного потенціалу.

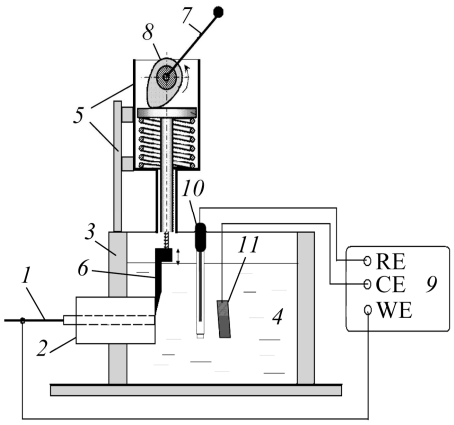

Рис. 2. Схема пристрою для гільйотинування металевого дроту в корозивному розчині та вимірювання поляризаційного струму: *1* – зразок; *2* – політетрафторетиленовий блок; *3* – камера; *4* – корозивний розчин; *5* – мінігільйотина; *6* – керамічне лезо; *7* – привід; *8* – кулачок; *9* – потенціостат; *10*, *11* – електроди; RE – електрод порівняння; WE – робочий; CE – допоміжний.

Fig. 2. Schematic diagram of the device to guillotine metal wire in corrosion solution and polarization current measurements: *1* – sample; *2* – polytetrafiuoroethylene block; *3* – chamber; *4* – corrosion solution; *5* – miniguillotine; *6* – ceramic blade; *7* – gear; *8* – cam; *9* – potentiostat; *10*, *11* – electrodes; RE –reference electrode; WE – working; CE – counter.

Мікроструктуру поверхонь вивчали металографічним методом на оптичному мікроскопі "Neophot-2" і сканівному електронному EVO 40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу, використовуючи енергодисперсійний спектрометр INCA ENERGY 350.

Результати та їх обговорення. Для визначення потенціалу чистого сплаву Д16Т без плівки поверхню оновлювали в кислому дощі за допомогою гільйотини (рис. 3). Під час експозиції значення потенціалу поверхні стабілізується на рівні –520 mV, після гільйотинування різко зміщується до –1200 mV внаслідок повного її оновлення від плівок і поступово ушляхетнюється, що свідчить про формування нового захисного шару. Однак електродний потенціал сплаву не набуває тих значень, що до гільйотинування, оскільки новоутворена плівка має дещо іншу природу проти сформованої у повітрі.

Швидкість репасивації поверхні в активному середовищі змінюється з часом, про що свідчать різні кути нахилу кривої $E(t)$ на ділянках I–V (рис. 3). Зокрема,

максимальну швидкість ушляхетнення потенціалу (12 mV/s) зафіксували відразу після гільйотинування (ділянка II). З часом вона поступово знижується і через 600 s досягає 0,04 mV/s (ділянка V). Як бачимо, час експозиції поверхні в середовищі суттєво впливає на швидкість утворення плівки, а отже, на характер корозійних і трибокорозійних процесів. Тому встановимо взаємозв'язок між часом репасивації та параметрами фрикційної взаємодії поверхонь.

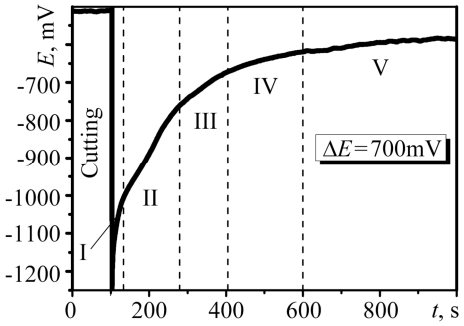

Рис. 3. Зміна електродного потенціалу сплаву Д16Т в кислому дощі до і після гільйотинування.

Fig. 3. Change D16T alloy electrode potential in acidic rains before and after cutting.

Виявили (рис. 4), що значення електродного потенціалу після експозиції сплаву у кислому дощі без тертя становить –520 mV. З початком фрикційної взаємодії потенціали зміщуються у від'ємний бік. Зміщення тим менше, чим нижча швидкість обертання зразків (від 650 mV за швидкості 800 min^{-1} до 160 mV – за 0,8 min^{-1}). Зі збільшенням шляху тертя потенціал сплаву поступово зміщується в бік додатніших значень і стабілізується на рівні –610 mV, оскільки поверхні припрацьовуються. Після фрикційної взаємодії він не відновлюється до тих значень, що відразу після гільйотинування, оскільки за трибокорозії руйнується тільки частина поверхні, а не вся її площа.

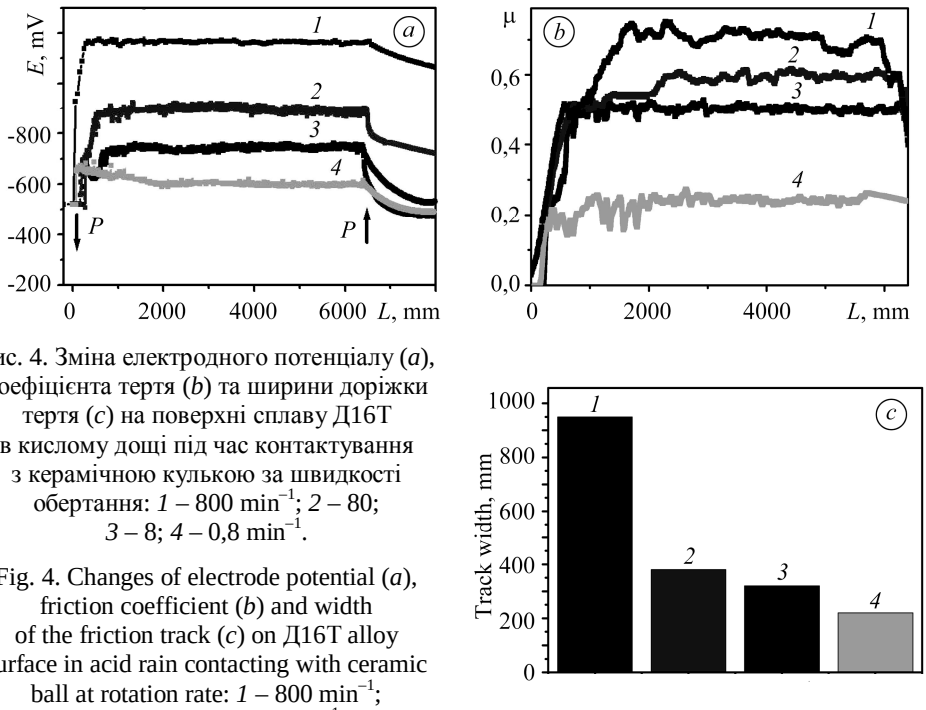

Рис. 4. Зміна електродного потенціалу (*a*), коефіцієнта тертя (*b*) та ширини доріжки тертя (*c*) на поверхні сплаву Д16Т в кислому дощі під час контактування з керамічною кулькою за швидкості обертання: *1* – 800 min^{-1}; *2* – 80; *3* – 8; *4* – 0,8 min^{-1}.

Fig. 4. Changes of electrode potential (*a*), friction coefficient (*b*) and width of the friction track (*c*) on Д16Т alloy surface in acid rain contacting with ceramic ball at rotation rate: *1* – 800 min^{-1}; *2* – 80; *3* – 8; *4* – 0.8 min^{-1}.

За швидкостей обертання 8 і 80 min^{-1} інтенсивність знешляхетнювання електродного потенціалу на початку тертя менша, ніж за 0,8 min^{-1}. Це пов'язано з різними швидкостями переміщення індентора і відновлення оксидної плівки в певній точці поверхні тертя. Значення трибопотенціалу за усталеного тертя також залежить від швидкостей взаємного переміщення контактуючих пар, тобто від часу

оновлення трибоплівок. Зокрема, для швидкості обертання 8 min^{-1} потенціал встановлюється на рівні –750 mV, а для 80 min^{-1} – у межах – 900 mV.

Для швидкості обертання 800 min^{-1} ділянка кривої, пов'язана з пошкодженням природної плівки, практично відсутня, оскільки миттєво руйнується і контртіло контактує з ювенільною поверхнею. Про це свідчить значення трибопотенціалу –1190 mV, що сумірне з потенціалом активації під час гільйотинування (рис. 3). Після припинення тертя пасивація поверхні повільніша, ніж після випробувань за нижчих швидкостей, що пов'язано з більшою дефектністю та деформацією поверхневого шару у зоні тертя (рис. 5).

Встановили, що електродний потенціал, коефіцієнт тертя та втрати матеріалу якісно корелюють зі зміною швидкості взаємного переміщення поверхонь пар тертя. Зокрема, з її зростанням від 0,8 до 800 min^{-1} коефіцієнти тертя збільшуються від 0,25 до 0,72, а ширина доріжки тертя – від 220 до 950 μm.

Особливо великі втрати матеріалу, високі коефіцієнти тертя та суттєві зміни трибопотенціалу за швидкості 800 min^{-1} пояснюють катастрофічним руйнуванням матеріалу внаслідок адгезійного схоплювання з відривом. Згідно з результатами спектрального хімічного аналізу, кількість кисню на доріжці тертя дуже низька (0,3 mass%) через руйнування поверхневих плівок (див. таблицю). На поверхні виявили сліди пластичного затягування матеріалу, відриви та тріщини (рис. 5), що сприяє пришвидшеному утворенню продуктів зношування. Частинки оксиду алюмінію, які вони містять, стають додатковим абразивом, збільшуючи втрати матеріалу. Руйнування відбувається за адгезійно-втомним механізмом [10].

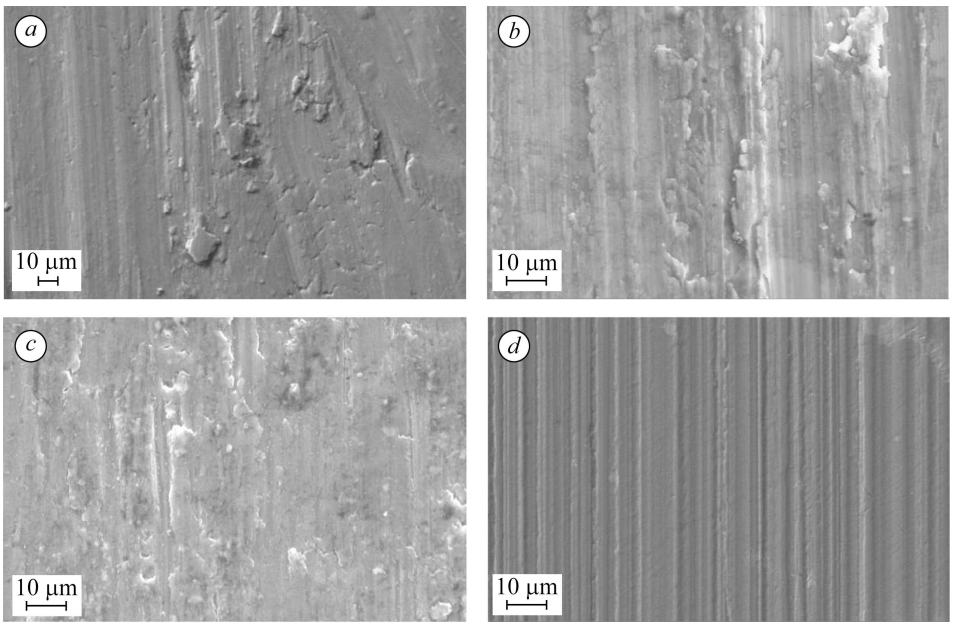

Рис. 5. Характер руйнування поверхні сплаву Д16Т після тертя в парі з корундовою кулькою у кислому дощі за швидкості тертя: *a* – 800 min^{-1}; *b* – 80; *c* – 8; *d* – 0, 8 min^{-1}.

Fig. 5. Fracture surfaces of Д16Т alloy after friction in pair with alumina ball in acid rain at the friction rate: *a* – 800 min^{-1}; *b* – 80; *c*– 8; *d* – 0.8 min^{-1}.

Характер руйнування матеріалу за швидкостей тертя 8 і 80 min^{-1} (рис. 5*b*–*c*) суттєво відрізняється від розглянутого вище. Тут на поверхні виявлено підвищений вміст кисню, що може свідчити про формування щільніших оксидних плівок, а також гідроксидних продуктів (див. таблицю). За швидкості 8 min^{-1} майже вся поверхня доріжки покрита товстішою і суцільнішою плівкою (рис. 5*c*), яка по-

слаблює взаємодію індентора з металом. Внаслідок цього знижуються трибопотенціали, коефіцієнти тертя та втрати матеріалу.

Локальний мас-спектральний аналіз поверхонь алюмінієвого сплаву Д16Т[*]

Елемент	Вміст елемента, mass%				
	на вихідній поверхні	на поверхні після випробування за різних швидкостей, min^{-1}			
		0,8	8	80	800
O K	3,03	3,45	7,28	9,77	0,30
Mg K	1,71	1,68	1,73	1,56	1,77
Al K	90,20	90,26	86,2	83,45	92,54
Mn K	0,63	0,58	0,62	0,76	0,51
Fe K	0,58	0,49	0,46	0,99	0,62
Ni K	0,16	0,1	0,13	0,12	0,12
Cu K	3,69	3,44	3,58	3,35	3,94
Разом	100	100	100	100	100

[*] Розмір ділянок аналізу 100×200 μm.

За лінійної швидкості 0,8 min^{-1} інтенсивного руйнування поверхневої плівки не зафіксували (рис. 5*b*), оскільки зруйнований шар встигає частково відновити свою товщину за час повного оберту індентора. Тобто швидкості активації і пасивації практично сумірні. Тертя відбувається по поверхні оксидного шару, тому коефіцієнт тертя утричі менший, ніж під час руйнування за адгезійно-втомним механізмом (за 800 min^{-1}). Відповідно знижуються інтенсивність зношування та трибопотенціал. На доріжці тертя плівка локально руйнується здебільшого, у приінтерметалідній зоні, оскільки корозія зумовлює локальне розчинення. Як виявив спектральний хімічний аналіз (див. таблицю), кількість кисню на доріжці тертя та поза нею практично однакова, що підтверджує відновлення товщини плівки і руйнування за механізмом окиснювального зношування.

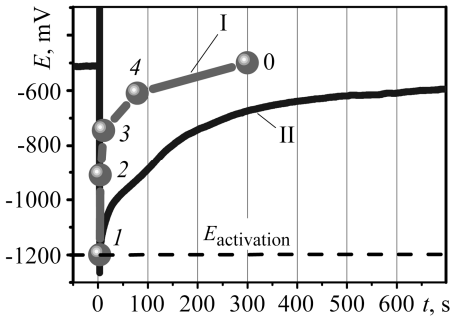

Рис. 6. Зв'язок між параметрами корозійно-механічного руйнування та потенціалом репасивації, визначеним за допомогою гільйотинування: I – значення електродних трибопотенціалів поверхонь сплаву ДТ16Т під час тертя за швидкостей: *1* – 800 min^{-1}; *2* – 80; *3* – 8; *4* – 0,8; 0 – після припинення тертя; II – зміна потенціалу після гільйотування.

Fig. 6. Relationship between parameters of corrosion-mechanical damage and potential repassivation after guillotining: I – values of electrode tribopotential of ДТ16Т alloy surface at rotation rate: *1* – 800 min^{-1}; *2* – 80; *3* – 8; *4* – 0.8; 0 – without friction; II – change of potential after guillotining.

Виявили, що між параметрами репасивації після гільйотинування (див. рис. 3) та триботехнічними характеристиками сплаву Д16Т у середовищі кислого дощу (див. рис. 4) існує певна залежність, за якою можна встановити механізми тертя, використавши електродний потенціал. Зіставивши потенціали активації ($E_{activation}$) і ті, що встановлюються під час тертя ($E_{friction}$) (рис. 6), можна описати поведінку

плівок, сформованих на контактуючих поверхнях. Якщо E_{friction} наближається до $E_{\text{activation}}$, це свідчить про видалення плівок під впливом тертя, що може призвести до схоплювання поверхонь. Навпаки, збільшення різниці між ними вказує на наявність захисних плівок, які запобігають схоплюванню і знижують інтенсивність зношування.

Таким чином, електродний потенціал може служити критерієм оцінки трибокорозійного механізму руйнування матеріалів, що пасивуються у корозивних середовищах, зокрема сплавів алюмінію.

ВИСНОВКИ

Вивчено вплив швидкості контактування фрикційних поверхонь на трибокорозійну поведінку сплаву Д16Т у кислому дощі. Встановлено, що електродний потенціал, коефіцієнт тертя та втрати матеріалу під час трибокорозії якісно корелюють між собою і залежать від швидкості взаємного переміщення поверхонь пар тертя. Виявлено, що за потенціалами активації, корозії і трибопотенціалом можна оцінити механізм руйнування матеріалів, що пасивуються у корозивних середовищах.

РЕЗЮМЕ. Изучено влияние скорости контакта фрикционных поверхностей на трибокоррозионное поведение сплава Д16Т в среде кислого дождя. Выявлено, что электродный потенциал, коэффициент трения и потери материала в процессе трибокоррозии качественно коррелируют между собой и зависят от скорости взаимного перемещения поверхностей пар трения. Установлено, что по потенциалам активации, коррозии и трибопотенциалу можно оценить механизмы разрушения материалов, пассивирующихся в коррозионных средах.

SUMMARY. The effect of friction surfaces contact rate on tribocorrosion behavior of Д16Т alloy in acid rain has been studied. It is shown that electrode potential, coefficients of friction and material loss during tribocorrosion qualitatively correlate and depend on the rate of surfaces mutual displacement in friction pairs. It was found that activation potential, corrosion potential and tribopotential allow to estimate the mechanisms of materials fracture passivated in corrosive environments.

1. *Похмурський В. І., Довгуник В. М.* Трібокорозія нержавних сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – № 1. – С. 76–85.
2. *Mischler S.* Materials deterioration in tribocorrosion: mechanisms and modeling // EUROCORR'07. – 2007. – Paper № 1455, CD ROM. – 10 p.
3. *Electrochemical* techniques for studying tribocorrosion processes / P. Pontiaux, F. Wenger, D. Drees, and J.-P. Celis // Wear. – 2004. – **256**. – P. 459–468.
4. *Landolt D. and Mischler S.* Tribocorrosion of Passive Metals and Alloys // Woodhead Publishing Cambridge, UK, 2011. – 584 p.
5. *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 // Wear. – 2001. – **249**. – P. 452–460.
6. *Похмурський А. Ю., Русин Б. П., Обух Ю. В.* Оцінювання впливу пітінгоподібних дефектів на міцність тонколистового сплаву Д16Т // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 1. – С. 95–99.

   (*Pokhmurs'kyi A. Yu., Rusyn B. P., and Obukh Yu. V.* Evaluation of the influence of pit-like defects on the strength of D16T sheet alloy // Materials Science. – 2012. – **48**, № 1. – P. 101–105.)
7. *Русин Б. П., Торська Р. В., Похмурський А. Ю.* Моделювання розвитку корозійних пітингів з використанням коміркових автоматів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – **50**, № 5. – С. 74–80.

   (*Rusyn B. P., Tors'ka R. V., and Pokhmurs'kyi A. Yu.* Modeling of the evolution of corrosion pitting with the use cellular automata // Materials Science. – 2015. – **50**, № 5. – P. 706–713.)
8. *Corrosive* wear of aluminium alloy in presence of phosphate / V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, V. A. Vynar, O. P. Khlopyk, L. M. Bily // Corr. Eng., Sci. and Techn. – 2012. – **47**. – P. 182–187.
9. *Похмурський В., Зінь І., Хлопик О.* Закономірності репасивації механічно активованої поверхні алюмінію у кислому дощовому розчині за присутності фосфатного та нітратного інгібіторів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – Спец. вип. № 10. – С. 399–403.
10. http://home.ufam.edu.br/berti/nanomateriais/8403_PDF_CH07.pdf

Одержано 27.01.2017