

Arkadiusz STACHOWIAK*

ZRÓŻNICOWANIE MECHANIZMÓW ZUŻYWANIA KOROZYJNO-MECHANICZNEGO STALI ODPORNYCH NA KOROZJĘ W WĘZŁACH ŚLIZGOWYCH

VARIOUS MECHANISMS OF CORROSIVE AND MECHANICAL WEAR OF STAINLESS STEEL IN SLIDING PAIRS

Słowa kluczowe:

tribokorozja, model obliczeniowy, zużycie delaminacyjne, pękanie

Key words:

tribocorrosion, computational model, delamination wear, crack propagation

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań zużycia korozyjno-mechanicznego wybranych stali odpornych na korozję (AISI 430, AISI 420, AISI 321 i AISI 304) w 5% i 10% roztworze H_2SO_4 oraz 3,5% roztworze NaCl. Eksperymenty wykonano z wykorzystaniem specjalistycznego sta-

* Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, Politechnika Poznańska.

nowiska z węzłem modelowym typu pin-on-disc. Stanowisko zaprojektowano i wykonano w Instytucie Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych Politechniki Poznańskiej.

W artykule zaprezentowano wyniki badań, które umożliwiają identyfikację elementarnych mechanizmów powodujących zużywanie korozyjno-mechaniczne. Szczególną uwagę w artykule zwrócono na procesy związane z propagacją mikropęknięć. Przedstawiono przykład zużywania delaminacyjnego zaobserwowany w przypadku tarcia w węźle ślizgowym dla stali AISI 304 w 3,5% roztworze NaCl przy naciskach rzędu 0,36 MPa i średniej prędkości ślizgania 60 mm/s.

MODEL PROCESU ZUŻYWANIA KOROZYJNO-MECHANICZNEGO

Zużywanie korozyjno-mechaniczne (tribokorozja) to proces, w którym ubytek materiału następuje wskutek jednoczesnych oddziaływań fizykochemicznych i mechanicznych powierzchni współpracujących w styku tarciovym [L. 1]. Skutków tego procesu nie można przewidzieć na podstawie ogólnej wiedzy o odporności materiału węzła na zużycie wyłącznie mechaniczne i wyłącznie korozyjne. W warunkach tribokorozji procesy tarciove i elektrochemiczne wzajemnie na siebie oddziałują, a składowa interakcyjna może stanowić zasadniczą część całkowitego zużycia. Autorzy artykułu opracowali model pozwalający prognozować zużycie korozyjno-mechaniczne chropowatej powierzchni próbki w węźle ślizgowym typu pin-on-disc [L. 2]. Specyfika modelu polega na analizowaniu oddziaływań w odniesieniu do pojedynczych występow chropowatości stanowiących rzeczywistą powierzchnię styku. W celu zidentyfikowania tego obszaru chropowate powierzchnie próbki i trzpienia modelowane są przez ortogonalny układ przylegających do siebie prostopadłościów. Każdy prostopadłocian odpowiada pojedynczemu występowi chropowatości (tzw. model pręcikowy [L. 3]). Dla każdego położenia trzpienia na drodze tarcia wyszukiwane są występy chropowatości próbki wchodzące w styk z powierzchnią trzpienia zgodnie z założeniem, że rzeczywiste naprężenia równe są twardości stali. W obrębie wyselekcjonowanych występow program analizuje oddziaływania stykowe, identyfikując przypadki zużycia mechanicznego (mikroskrawanie, zmęczenie niskocyklowe). Symulacje numeryczne przebiegu prądu pasywacji (zgodnie z modelem opisanym w pracy [L. 4]) wykonywane są tylko dla obszaru odsłoniętego w wyniku zużycia mechanicznego.

Do analizy odkształceń i zużycia mechanicznego w styku tarciovym autorzy artykułu zastosowali model zmęczenia niskocyklowego [L. 5, 6]. Wykonane symulacje wskazują, że w przypadku stalowej próbki współpracującej w styku tarciovym z twardą, nieodkształcalną przeciwpróbką przy stosunkowo dużych naciskach oderwanie materiału podłoża może nastąpić po każdym oddziaływaniu stykowym [L. 2]. W takich warunkach zużywanie korozyjno-mechaniczne powodowane jest zasadniczo korozją równomierną na powierzchni odsłoniętej w wyniku mikroskrwania [L. 7, 8]. W przypadku małych nacisków odkształcenie powierzchni próbki prowadzi zazwyczaj do oderwania materiału podłoża po odpowiednio dużej liczbie wymuszeń i związane jest z propagacją pęknięcia. Do takiej koncepcji przebiegu procesu nawiązują Cherepanov A.G. [L. 9] i Jiang J. [L. 10]. Wspomniani badacze zakładają, że zużycie węzła ślizgowego w warunkach jednoczesnych oddziaływań mechanicznych i korozyjnych może następować w wyniku propagacji mikroszczeliny w głąb materiału wzdłuż granic elementów strukturalnych. W momencie kiedy mikroszczelina osiągnie długość równą krawędzi elementu, następuje jego oderwanie od podłoża.

Jednym z przypadków zużywania w wyniku propagacji pęknięcia może być zużywanie delaminacyjne, polegające na rozwoju szczeliny w kierunku równoległym do powierzchni tarcia pod wpływem wielokrotnych przesunięć pojedynczych występów chropowatości powierzchni [L. 11]. Taki mechanizm dla stali AISI 304 w 3,5% roztworze NaCl badał Szpunar J.A. [L. 12]. Przy małych naciskach w styku tarciovym nie następuje usuwanie warstwy pasywnej. Obecność tej warstwy utrudnia powstawanie szczepień adhezyjnych, przyczyniając się do cyklicznego odkształcania warstwy przypowierzchniowej. Cykliczne wymuszenia mogą powodować wzrost twardości odkształcanej warstwy. Umocniona warstwa narasta stopniowo, co sprzyja powstawaniu w jej strukturze nieciągłości mogących zainicjować mikropeęknięcia [L. 13]. Rozkład naprężeń w warstwie przypowierzchniowej za przemieszczającą się strefą styku występów chropowatości sprzyja dalszej propagacji pęknięcia. Powstały gradient twardości ukierunkowuje rozwój szczeliny równoległe do powierzchni tarcia.

W niektórych środowiskach (np. zawierających jony chloru) przy częściowym usuwaniu warstwy pasywnej w wyniku korozji lokalnej mogą powstawać wżery. W dnie wżerów w wielu wypadkach inicjowane jest pęknięcie korozyjne. Wynika to głównie z działania karbu, którym

jest dno wżeru. Karb powoduje wzrost lokalnych naprężeń, a działanie agresywnego środowiska może sprzyjać pękaniu korozyjnemu.

Można zatem wyróżnić następujące formy zużywania korozyjno-mechanicznego węzłów ślizgowych:

- 1) zużycie tarciove (mikroskrwanie) powodowane działaniem twardego występow chropowatości przeciwpróbki i korozja równomierna odsłoniętej powierzchni,
- 2) zużycie zmęczeniowe deformowanych występow chropowatości powierzchni próbki i korozja równomierna odsłoniętej powierzchni; szczególny przypadek w tym obszarze stanowić może zużywanie delaminacyjne,
- 3) propagacja pęknięcia korozyjno-zmęczeniowego zainicjowanego w dnie wżeru (karbu), będącego efektem korozji lokalnej w miejscu usunięcia warstwy pasywnej.

WYNIKI BADAŃ ZUŻYWANIA KOROZYJNO-MECHANICZNEGO

W celu zidentyfikowania wymienionych wyżej elementarnych mechanizmów składających się na zużywanie korozyjno-mechaniczne wykonano serie testów. Eksperymenty symulacyjne przeprowadzono na stanowisku typu pin-on-disc, zaprojektowanym i wykonanym w Instytucie Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych Politechniki Poznańskiej. Obszerny opis stanowiska i metody badań zamieszczono w pracy [L. 14].

Węzeł modelowy stanowi trzpień wykonany z węgla spiekanego, który ślizga się ruchem posuwisto-zwrotnym (na dystansie 6 mm) po powierzchni próbki wykonanej z badanej stali. Zakończenie trzpienia ma kształt ściętego stożka o kącie wierzchołkowym 40° . Stosowano trzpień o średnicy płaskiego końca wynoszącej 0,5 i 1,5 mm. Po zakończeniu testu dokonywano oceny zużycia powierzchni próbek. Jako miarę zużycia przyjęto głębokość śladu zużycia wyznaczaną na podstawie pomiarów profilometrycznych w kierunku prostopadłym do powierzchni styku.

Eksperymenty wykonano dla czterech stali:

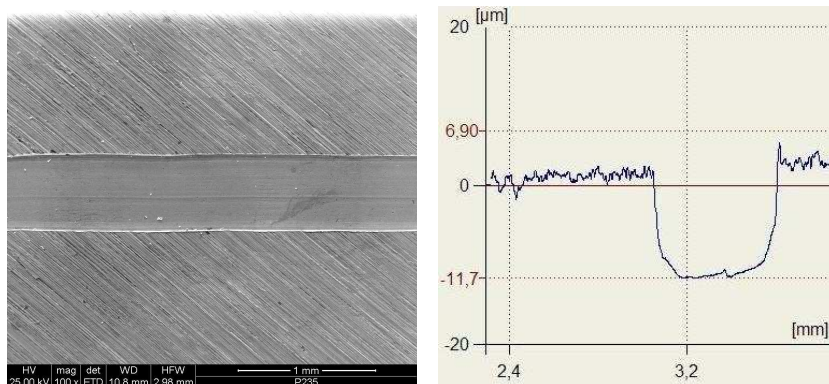
- stal ferrytyczna AISI 430 o twardości 200 HV_{0,2},
- stal austenityczna AISI 321 o twardości 270 HV_{0,2} (po przesyleniu),
- stal austenityczna AISI 304 o twardości 300 HV_{0,2},
- stal martenzytyczna AISI 420 o twardości 500 HV_{0,2} po hartowaniu.

Stal AISI 430 wybrano z uwagi na możliwość porównania wyników badań własnych z rezultatami otrzymanymi przez P. Jemmely'ego

[L. 10]. Wybór pozostałych stali podyktowany był zróżnicowaniem pierwotnych właściwości materiałowych. Stale austenityczne AISI 321 i AISI 304 mają wyższą odporność na korozję. Stal martenzytyczną AISI 420 cechuje wysoka odporność na zużycie ścierne. W celu umożliwienia oceny porównawczej w badaniach własnych zastosowano takie same wymuszenia co w pracy P. Jemmely'ego [L. 8]:

- naciski jednostkowe od 8 do 45 MPa; stosowane obciążenie odpowiednio 1,57N i 9N,
- potencjał polaryzacji odpowiadający początkowi zakresu pasywnego.

Pierwszą serię badań wykonano dla stali AISI 430, AISI 304 i AISI 420 (po hartowaniu) w 0,5 M roztworze H_2SO_4 (stężenie 5%). Na **Rysunku 1** przedstawiono przykładowy ślad zużycia dla stali AISI 420. Brak wyraźnych odkształceń plastycznych może świadczyć, że zużycie mechaniczne w styku tarciovym determinowane jest mikroskrawaniem podłoża lub tylko usuwaniem warstw pasywnych (zużycie chemiczno-mechaniczne). Brak wżerów wskazuje również na korozję równomierną świeżo odsłoniętej powierzchni. Przedstawione ilustracje świadczą, że w analizowanych warunkach zużywanie korozyjno-mechaniczne następuje w wyniku korozji równomiernej powierzchni odsłoniętej przez mikroskrawanie (wariant 1).



Rys. 1. Ślad zużycia dla stali AISI 420: a) zdjęcie mikroskopowe powierzchni, b) profil, (0,5M H_2SO_4 , 100 mV(SCE), 8 MPa, 5 Hz, 27 000 przemieszczeń)
 Fig. 1. Wear scars of AISI 420 a) optical micrographs, b) profil (0,5M H_2SO_4 , 100 mV(SCE), 8 MPa, 5 Hz, 27 000 strokes)

Druga grupa testów miała na celu zidentyfikowanie warunków, w których proces zużywania korozyjno-mechanicznego (w skojarzeniu

pin-on-disc) może być determinowany rozwojem mikroszczeliny w głąb materiału próbki równoległe do powierzchni styku (tarcia). Za istotne czynniki umożliwiające taki przebieg procesu zużywania uznano lokalne formy korozji powodujące powstawanie wżerów (karbów) oraz małe naciski i mało agresywne środowiska sprzyjające kumulacji odkształceń prowadzącej do zużycia zmęczeniowego lub delaminacji. Wykonano trzy serie testów.

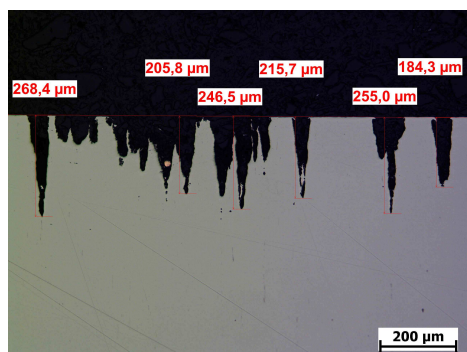
Pierwszą serię testów wykonano dla stali AISI 420 w stanie wyżarzonym. Oczekiwano, że wysoka zawartość węgla (powyżej 0,2%) będzie sprzyjała korozji lokalnej. Badania wykonano w 10% roztworze H_2SO_4 dla potencjału początku obszaru pasywnego (0 mV(SCE)). Na **Rysunku 2** przedstawiono przykładowy ślad zużycia po 17000 przemieszczeń z częstotliwością 2 Hz i obciążeniem 9N (45 MPa). Liczne i dość głębokie wżery wskazują na istnienie lokalnych ogniw intensywnej korozji.

Druga seria testów dotyczyła zużywania korozyjno-mechanicznego stali AISI 321 w 3,5% roztworze NaCl. Stale austenityczne w roztworach zawierających jony chloru wykazują skłonność do korozji wżerowej i kruchego pęknięcia. Na **Rysunku 3** przedstawiono zgląd wykonany wzdłuż śladu zużycia. Widoczny wżer powstał, mimo że zastosowany potencjał (wyższy od potencjału całkowitej repasywacji wżeru wynoszącego -90 mV (SCE)) nie sprzyjał powstawaniu nowych „otworów”. W tych warunkach czynnikiem inicjującym lokalną korozję mogło być miejscowe usunięcie warstwy pasywnej (skutek działania trzpienia).

W żadnym z prezentowanych przypadków (**Rys. 2 i 3**) w obszarze dna wżeru nie zaobserwowano pęknięć. Według B. Surowskiej [**L. 15**] pęknięcie naprężeniowe i zmęczeniowe wywołane są głównie naprężeniami w makroskali występującymi w całej objętości i współmiernymi z wielkością elementu. Naciski odpowiadające odkształceniom sprężystym nie prowadzą do powstania pęknięć materiału, a jedynie sprzyjają korozji ogólniej, naruszając ciągłość warstw pasywnych.

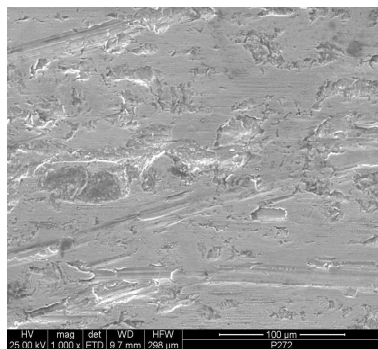
Trzecia seria testów dotyczyła identyfikacji zużycia delaminacyjnego. W tym celu wykonano badania stali austenitycznej AISI 304 wykazującej zdolność do umocnienia w wyniku odkształcenia. Zastosowano 3,5% roztwór NaCl, mniej agresywny niż 0,5 M roztworem H_2SO_4 . Dzięki temu w wyniku procesów elektrochemicznych nie następowało usuwanie odkształcanej warstwy. Po próbach przy nacisku rzędu 0,36 MPa i prędkości 0,06 m/s (5 Hz) na powierzchni tarcia zaobserwowano ślady charakterystyczne dla zużywania delaminacyjnego (ubytki materiału

w kształcie „łusek”, pęknięcie propagujące równoległe do powierzchni tarcia). Stwierdzono również wyraźny wzrost twardości w obszarze śladu zużycia (od 290 HV_{0,5} do 384 HV_{0,5}) będący efektem kumulacji odkształceń.



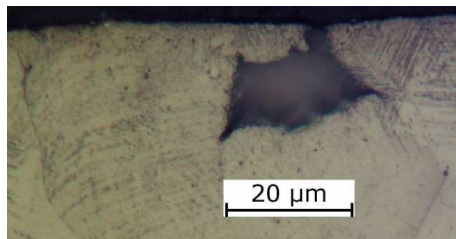
Rys. 2. Zgląd wzdłuż śladu zużycia dla stali AISI 420 (10% H₂SO₄; -350 mV(SCE), 45MPa, 2Hz; 17000 przemieszczeń)

Fig. 2. Micrograph from the cross-section of the wear scars of AISI 420 (10% H₂SO₄; -350 mV(SCE), 45MPa, 2Hz; 17000 strokes)



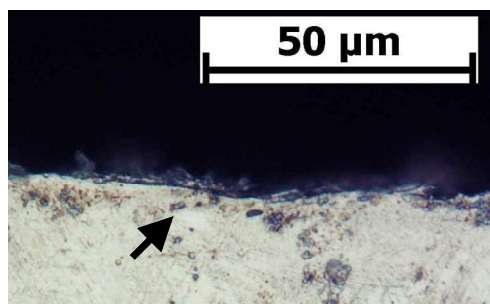
Rys. 4. Ślad zużycia dla stali AISI 304 – zużycie delaminacyjne (3,5% NaCl; -120 mV (SCE), 0,36 MPa; 5 Hz, 94000 przemieszczeń)

Fig. 4. Wear scars of AISI 304 – delamination (3,5% NaCl; -120 mV(SCE), 0,36 MPa; 5 Hz, 94000 strokes)



Rys. 3. Wżer na powierzchni stali AISI 321 – zgląd wzdłuż śladu zużycia (3,5% NaCl, 0 mV (SCE), 45 MPa, 2 Hz, 14000 przemieszczeń)

Fig. 3. Pit into the sample of AISI 321 – micrograph from the cross-section of the wear scars (3,5% NaCl, 0 mV (SCE), 45 MPa, 2 Hz, 14000 strokes)



W **Tabeli 1** porównano wynik badań oraz rezultaty obliczeń szybkości zużywania korozyjno-mechanicznego uzyskane na podstawie modelu

opracowanego przez autorów artykułu [L. 2]. Zestawienie dotyczy stali AISI 304. Maksymalna różnica między wynikiem eksperymentu i symulacji nie przekracza 4,5%. Opracowany przez autorów artykułu model obliczeniowy zużywania korozyjno-mechanicznego można uznać za skuteczne narzędzie do prognozowania skutków procesu. Narzędzie to pozwala również właściwie prognozować wpływ wymuszeń zewnętrznych (stosowane naciski i charakter środowiska korozyjnego) na przebieg procesu w zakresie identyfikacji dominującego mechanizmu zużywania (mikroskrawanie, zmęczenie niskocyklowe). W ostatniej kolumnie **Tabeli 1** podano, jaką część wszystkich przypadków zużycia mechanicznego stanowi efekt kumulacji odkształceń. Są to dane charakteryzujące okres dwóch minut testu w ustabilizowanej fazie procesu zużywania. Uzyskane wyniki wskazują, że udział zużycia determinowanego zmęczeniem deformowanych wierzchołków chropowatości rośnie z obniżeniem nacisku normalnego oraz agresywności środowiska korozyjnego. O skuteczności symulacji decyduje przede wszystkim numeryczny model powierzchni chropowatej.

Tabela 1. Porównanie zużycia wyznaczonego eksperymentalnie i za pomocą programu

Table 1. Comparison of the results of the programme and experimental data

nacisk	środowisko	potencjał	zużycie korozyjno-mechaniczne			udział zmęczenia w zużyciu mechanicznym
			eksperyment		obliczenia	
			zakres	średnia		
[MPa]		[mV] _(SCE)	[nm/suw]	[nm/suw]	[nm/suw]	[%]
45	0,5M H ₂ SO ₄	100	1,41–1,82	1,66	1,65	0,0006
12	0,5M H ₂ SO ₄	100	0,42–0,68	0,56	0,55	0,10
0,36	3,5% NaCl	-120	2,0–2,4 · 10 ⁻³	0,0023	0,0022	9,5

OCENA SKUTECZNOŚCI PROGRAMU. PODSUMOWANIE

Wykonane eksperymenty wskazują, że zużywanie korozyjno-mechaniczne stali odpornych na korozję w węzle ślizgowym typu pin-on-disc może być determinowane:

- 1) zużyciem tarciovym (mikroskrawanie) i korozją równomierną odsłoniętej powierzchni,

- 2) zużyciem zmęczeniowym deformowanych występów chropowatości powierzchni i korozją równomierną odsłoniętej powierzchni; w szczególnym przypadku (stałe podatne na umocnienie w wyniku odkształcenia) zużyciem delaminacyjnym.

LITERATURA

1. Landolt D., Mischler S., Stemp M., Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, s. 3913–3929.
2. Stachowiak A., New means for calculating sliding pairs corrosive and mechanical wear. *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 2007, vol. 42, s. 44–51.
3. Dickrell D.J., Dugger M., Hamilton M.A., Direct contact-area computation for MEMS using real topographics surface data. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2007, vol. 16, nr 5, s. 1263–1268.
4. Jemmely P., Mischler S., Landolt D., Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion. *Wear*, 2000, 237, 63–76.
5. Lazarev G.E., Osnovnye zakonomernosti iznašivanija korroziionnostojkich stalej i splavav pri trenii w elektrolitach. *Trenie i Iznos*, 1987, nr 2, s. 223–230.
6. Kapoor A., Franklin F.J., Tribological layers and the wear of ductile materials. *Wear*, 2000, vol. 245, s. 204–215.
7. Adler T.A., Walters R.P., Corrosion and wear of 304 stainless steel using a scratch test. *Corrosion Science*, 1999, vol. 33, nr 12, s. 1855–1876.
8. Jemmely P., Mischler S., Landolt D., Tribocorrosion behavior of Fe-17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions. *Tribology International*, 1999, vol. 32, s. 295–303.
9. Cherepanov A.G., Cherepanov G.P., K teorii ustalostno – korroziionnogo iznašivanija metallov. *Fiziko-Chimičeskaja Mehanika Materialov*, 1987, nr 1, s. 3–6.
10. Jiang J., Stack M.M., Neville A., Modelling the tribo-corrosion ineraction in aqueous slipping conditions. *Tribology International*, 2002, vol. 35, s. 669–679.
11. Fleming J.R., Suh N.P., Mechanics of crack propagation in delamination wear. *Wear*, 1977, vol. 44, s. 39–56.
12. Reza Betani M., Szpunar J.A., Wang X., Li D.Y., Wear and corrosion wear of medium carbon steel and 304 stainless steel. *Wear*, 2006, vol. 260, s. 116–122.
13. Ye-Yuan Yang, Hong-Sheng Fang, The failure models induced by white layers during impact wear. *Wear*, 1995, vol. 185, s. 17–22.
14. Stachowiak A., Zwierzycki W., Zużycie korozyjno-mechaniczne stali 430 i 321 w warunkach tarcia ślizgowego. *Tribologia*, 2009, 2, s. 251–258.

15. Surowska B., Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2002.

Recenzent:
Dariusz OZIMINA

Summary

The paper presents the results of tests on corrosive and mechanical wear of different kinds of stainless steel (AISI 430, AISI 420, AISI 321 and AISI 304) in solution of 0.5M H₂SO₄ and in a solution of 3.5% NaCl. The experiments were carried out on a technical stand with a model pair type pin-on-disc. The stand was designed and implemented in the Institute of Machines and Motor Vehicles of Poznań University of Technology. The paper presents partial test results. The selected results enable one to identify the elementary mechanism of corrosive and mechanical wear. In this article, the core issue is crack propagation. The example of delamination in case of friction in a sliding pair for steel AISI 304 in a solution of 3.5% NaCl at a pressure 0.36 MPa and mean sliding speed of 60 mm/s is shown.