

Arkadiusz STACHOWIAK*, Wiesław ZWIERZYCKI**

**BADANIE KINETYKI PROCESU PASYWACJI
POWIERZCHNI STALI NIERDZEWNYCH
NA POTRZEBY MODELOWANIA TRIBOKOROZJI
WĘZŁÓW ŚLIZGOWYCH**

**THE EVALUATION OF THE KINETICS OF THE PROCESS
OF PASSIVATION PHENOMENA ON A STAINLESS STEEL
SURFACE FOR THE TRIBOCORROSION OF SLIDING PAIRS**

Słowa kluczowe:

tribokorozja, pasywacja, model obliczeniowy

Key words:

tribocorrosion, passivation, computational model

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań procesu pasywacji stali AISI 420, AISI 430 i AISI 304 w 0,5M roztworze H₂SO₄. Eksperyment realizowano na dwóch etapach. W trakcie pierwszego etapu przez 15 minut polaryzo-

* Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, tel. (61) 6652655, fax. (61) 6652855, e-mail: arkadiusz.stachowiak@put.poznan.pl.

** Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, email: wieslaw.zwierzycki@put.poznan.pl.

wano powierzchnię próbki potencjałem katodowym (około 0,3 V niższym od potencjału stacjonarnego). Na drugim etapie w sposób skokowy zwiększono potencjał do wartości odpowiadającej początkowi zakresu pasywnego i monitorowano zmiany natężenia prądu (około 20 pomiarów w ciągu sekundy). Zgodnie z modelem wzrostu warstw pasywnych (zaproponowanym przez S. Mischlera) uzyskane wyniki aproksymowano charakterystykami liniowymi w układzie $(q^{-1})-\log(i)$ (q – ładunek przepływający w badanym układzie, i – gęstość natężenia prądu pasywacji). Stałe materiałowe wyznaczone w wyniku aproksymacji wykorzystano do prognozowania tribokorozji w węźle ślizgowym typu pin-on-disc.

WPROWADZENIE

W przypadku wielu węzłów ślizgowych pracujących w środowiskach elektrolitycznym (np. elementy maszyn przemysłu chemicznego, spożywczego) zużywanie następuje wskutek jednoczesnych oddziaływań tarciovych i korozyjnych (zużywanie korozyjno-mechaniczne, tribokorozja). Wyniki badań tego procesu wskazują, że ubytek materiału następuje głównie w wyniku korozji inicjowanej tarcieniem [L. 1–3]. Autorzy artykułu od lat prowadzą działania zmierzające do opracowania i udoskonalenia narzędzi komputerowych pozwalających prognozować skutki zużywania korozyjno-mechanicznego powierzchni chropowatych w węźle ślizgowym typu pin-on-disc [L. 3, 4]. Istotnym elementem wykorzystywanego algorytmu obliczeniowego jest moduł prognozujący zmiany natężenia prądu w trakcie odbudowy warstw pasywnych na powierzchniach odsłoniętych w wyniku tarcia.

MODELE SYMULACYJNE PROCESU PASYWACJI

W węźle ślizgowym typu pin-on-disc twardy trzpień oddziałuje tarciovo na powierzchnię metalu pokrytego warstwą tlenków. W obszarze rzeczywistego styku następuje całkowite usunięcie lub zmniejszenie grubości warstwy pasywnej. Po przemieszczeniu się trzpienia na odsłoniętej powierzchni rozpoczyna się ponowna pasywacja. W eksperymencie elektrochemicznym, ładunek anodowy potrzebny do odbudowy pasywnej warstwy może być określony na podstawie pomiaru prądu. Prąd mierzony w trakcie eksperymentów na powierzchniach ulegających pasywacji jest funkcją czasu. Szybki proces tworzenia warstw pasywnych na świeżo

odsłoniętej powierzchni stali najczęściej opisywany jest modelem potęgowym [L. 5, 6]:

$$i = A \cdot t^{-n} \quad (1)$$

gdzie: i – gęstość natężenia prądu, t – czas, A , n – stałe materiałowe ($n \in 0,3-1,0$ [L. 6]).

Powyższy model nie uwzględnia geometrii elektrody (obszaru pasywacji) i w związku z tym nie może być wykorzystywany do ilościowej oceny procesu pasywacji w warunkach tarcia (tribokorozji). Pierwsze matematyczne modele kinetyki pasywacji uwzględniające gabaryty elektrody zaproponował S. Mischler. W swojej pracy [L. 7] przedstawił dwie różne koncepcje:

- model pokrycia powierzchni,
- model wzrostu warstwy.

Pierwszy model zakłada, że utlenianie metalu przebiega wyłącznie na odsłoniętym obszarze, prowadząc do bocznego wzrostu warstwy tlenków (w podstawie warstwa o pojedynczej grubości). Prąd przestaje przepływać w momencie, gdy warstwa tlenków pokrywa całą powierzchnię.

W drugim modelu przyjęto, że warstewka tlenku rośnie jednolicie na całej powierzchni, a tempo wzrostu determinowane jest przez pole elektryczne. Model ten mniej realistycznie niż poprzedni opisuje fizyczną stronę zjawisk w pierwszych chwilach pasywacji, ale daje możliwość lepszej analizy w późniejszych stadiach. Gęstość prądu w polu o dobrym przewodnictwie można wyrazić równaniem:

$$i = k_B e \frac{B \Delta \Phi}{L} \quad (2)$$

gdzie: k_B – stała opisująca kinetykę procesu, B – stała charakteryzująca wzrost warstwy pasywnej, $\Delta \Phi$ – różnica potencjałów zmierzona w poprzek warstewki tlenku, $L = k_{vq}$ – grubość warstwy, $q = \int i dt$ – ładunek przepływający w układzie, k_v – stała materiałowa.

Przyjmuje się, że ($\Delta \Phi$) odpowiada różnicy między potencjałem elektrody (E) i minimalną wartością potencjału potrzebną dla budowy warstwy pasywnych tlenków (E_g). Opór omowy (R_Ω) elektrolitu między elektrodą odniesienia i elektrodą roboczą powoduje, że wartość faktycznego potencjału anodowego (E) może różnić się od stosowanego potencjału polaryzacji (E_{stos}):

$$E = E_{stos} - iAR_{\Omega} \quad (3)$$

gdzie: A – powierzchnia elektrody roboczej.

Wykorzystując powyższe równania, otrzymano po przekształceniach:

$$\frac{di}{dt} = \frac{i(\ln i - \ln k_B)^2}{-B'AR_{\Omega}(\ln i - \ln k_B) + B'AR_{\Omega} - \frac{B'(E_{stos} - E_g)}{i}} \quad (4)$$

gdzie: $B' = B/k_v$.

Równanie to można rozwiązać dla gęstości prądu (i), wykorzystując iteracyjną metodę Runge-Kutty. W przypadku, gdy opór omowy jest pomijalnie mały, równanie (4) można zastąpić zależnością (5), wyrażając logarytm gęstości prądu (i) jako funkcję odwrotności ładunku (q):

$$\ln i = \ln k_B + \frac{B'(E - E_g)}{q} \approx \ln k_B + \frac{B'(E_{stos} - E_g)}{q} \quad (5)$$

WYNIKI BADAŃ. WYZNACZANIE STAŁYCH MATERIAŁOWYCH

Zgodnie z koncepcją badawczą przedstawioną w pracy S. Mischlera [L. 7] wykonano eksperymenty w celu wyznaczenia charakterystyk materiałowych (B') i (k_B) na potrzeby modelu wzrostu warstwy pasywnej. Badania wykonano w 0,5M roztworze H_2SO_4 dla trzech stali odpornych na korozję przy potencjale polaryzacji odpowiadającym początkowi obszaru pasywnego. Szczegółowe dane zebrano w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Parametry badanych stali

Table 1. They steels of the parameters of studied

stal	struktura	twardość	potencjał pasywacji (E_g)	potencjał polaryzacji (E_{stos})
			[mV] (SCE)	[mV] (SCE)
AISI 304	austenit	300 HV0,2	-245	100
AISI 420	martenzyt	500 HV0,2	-375	100
AISI 430	feryt	200 HV0,2	-360	50

Do monitorowania zjawisk elektrochemicznych wykorzystano układ trójelektrodowy z precyzyjnym czterokanałowym potencjostatem

ATLAS 9833 [L. 3]. Jako elektrodę odniesienia wykorzystano elektrodę kalomelową. Funkcję elektrody pomocniczej pełniła siatka platynowa o wymiarach 20×140 mm. Elektrodę roboczą (badana próbka) stanowił dysk o średnicy 10 mm i grubości 5 mm, umieszczony w odległości około 2,2 mm od elektrody pomiarowej. Do oszacowania oporu omowego elektrolitu zastosowano zależność [L. 7]:

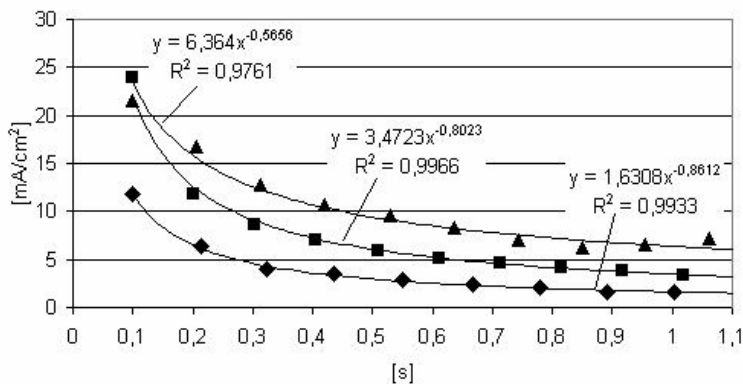
$$R_{\Omega} = \frac{1}{4\kappa r} + \frac{1}{\kappa r} \left(\frac{d}{r} \right) \quad (6)$$

gdzie: r – promień dysku, d – odległość między elektrodami (badaną i pomiarową), κ – przewodnictwo elektrolitu (dla 0,5M roztworu H_2SO_4 $\kappa = 0,19$ 1/(Ωcm)).

Eksperyment realizowano na dwóch etapach. W trakcie pierwszego etapu przez 15 minut polaryzowano powierzchnię próbki potencjałem katodowym (około 0,3 V niższym od potencjału stacjonarnego). Na drugim etapie w sposób skokowy zwiększano potencjał do wartości odpowiadającej początkowi zakresu pasywnego i monitorowano zmiany natężenia prądu (około 20 pomiarów w ciągu sekundy).

Na **Rysunku 1** przedstawiono przykładowe przebiegi prądu pasywacji dla trzech badanych stali. Wszystkie przebiegi można z zadowalającą dokładnością ($R^2 > 0,97$) aproksymować zależnością potęgową (1). Oszacowane wartości wykładników (n) mieszczą się w postulowanym przedziale (0,3–1). Najniższe wartości natężenia prądu zaobserwowano dla stali AISI 304. Stan ten może wynikać z pierwotnych własności materiałowych. Stal AISI 304 w grupie badanych materiałów cechuje się najwyższą odpornością na działanie środowisk korozyjnych.

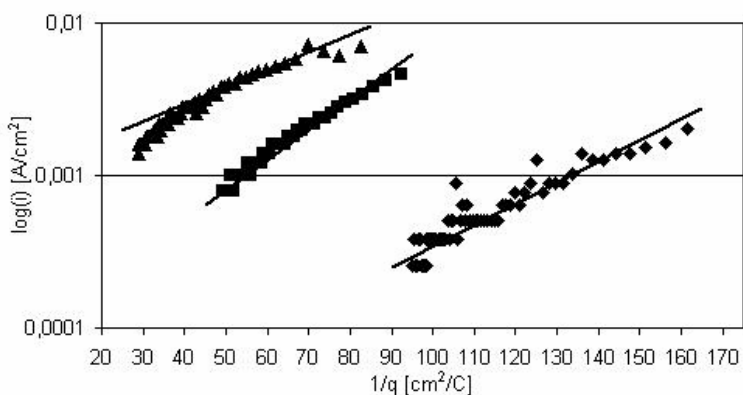
Zgodnie z modelem wzrostu warstw pasywnych uzyskane wyniki badań aproksymowano charakterystykami liniowymi w układzie $(q^{-1})-\log(i)$. Ładunek (q) wyznaczono poprzez numeryczne całkowanie zmierzonego prądu. Wyniki aproksymacji przedstawiono na **Rysunku 2** oraz w **Tabeli 2**. We wszystkich przypadkach zastosowany model wzrostu warstwy dobrze opisuje wyniki badań ($R^2 > 0,97$).



Rys. 1. Prąd pasywacji dla różnych stali (0,5M H₂SO₄)

Fig. 1. Current during a passivation for different steels (0.5M H₂SO₄)

(◆ AISI 304, ■ AISI 420, ▲ AISI 430)



Rys. 2. Natężenie prądu w funkcji odwrotności ładunku dla procesu pasywacji

Fig. 2. Current density vs. the inverse of the charge passed for passivation transients

(◆ AISI 304, ■ AISI 420, ▲ AISI 430)

Tabela 2. Stałe opisujące kinetykę pasywacji – model wzrostu warstwy

Table 2. Kinetic constants derived from passivation experiments – film growth model

stal	B'	$\log k_B$	współczynnik korelacji R^2
	[C/(cm ² V)]	[-]	
AISI 304	0,09187	-4,842	0,988
AISI 420	0,06793	-2,985	0,978
AISI 430	0,11029	-4,084	0,988

PROGNOZOWANIE PRĄDU W WARUNKACH TRIBOKOROZJI

Stałe materiałowe (B') i (k_B) wyznaczone w wyniku aproksymacji danych eksperymentalnych wykorzystano do prognozowania tribokorozji w węzle ślizgowym typu pin-on-disc. W Tabeli 3 porównano wyniki badań oraz rezultaty symulacji dla trzech stali w 0,5M roztworze H_2SO_4 . Badania wykonano na specjalistycznym stanowisku znajdującym się w Politechnice Poznańskiej [L. 3]. Węzeł modelowy stanowił twardy, nieodkształcalny trzpień ślizgający się ruchem posuwisto-zwrotnym po powierzchni próbki ze stali odpornej na korozję. Trzpień miał kształt ściętego stożka (średnica płaskiego wierzchołka około 0,5 mm) i przemieszczał się na dystansie 6 mm. Jako miarę zużycia przyjęto przyrost głębokości rowka (ślądu zużycia) odniesiony do jednego przesunięcia trzpienia. Głębokość rowka określano na podstawie pomiarów profilometrycznych powierzchni próbki po zakończeniu testu. Do prognozowania prądu tribokorozji wykorzystano program opracowany przez autorów artykułu [L. 4]. Cechą charakterystyczną tego programu jest analizowanie elementarnych oddziaływań stykowych (mechanicznych i elektrochemicznych) w odniesieniu do rzeczywistej powierzchni styku. Identyfikacja tego obszaru możliwa jest dzięki przedstawieniu powierzchni próbki jako układu przylegających do siebie prostopadłościów odpowiadających pojedynczym występom chropowatości powierzchni (model pręcikowy [L. 8]). Dla każdego położenia trzpienia na drodze tarcia program wyszukuje występy chropowatości próbki wchodzące w styk z powierzchnią trzpienia. Kryterium identyfikacji stanowi założenie, że rzeczywiste naprężenia równe są twardości stali. W obrębie wyselekcjonowanych występów program analizuje oddziaływania stykowe, identyfikując przypadki zużycia mechanicznego (mikroskrawanie, zmęczenie niskocyklowe). Symulacje numeryczne przebiegu prądu pasywacji wykonywane są tylko dla obszaru odsłoniętego w wyniku zużycia mechanicznego. W tych warunkach do oceny oporu omowego elektrolitu posłużono się wzorem dla elektrody mającej kształt prostokąta:

$$R_{\Omega} = \frac{1}{2\pi\kappa b} \ln \left[2 \left(1 + \frac{b^2}{a^2} \right)^{0,5} + \frac{2b}{a} \right] \quad (7)$$

gdzie: a – połowa długości elektrody, b – połowa szerokości elektrody.

W **Tabeli 3** przedstawiono średnie wartości natężenia prądu tribokorozji. Dane te charakteryzują zachowanie trzech różnych stali przy dwóch wartościach nacisków nominalnych. We wszystkich przypadkach prognozowana średnia wartość prądu tribokorozji mieści się w zakresie zmienności wyników rejestrowanych podczas eksperymentów. O skuteczności prognozy decydują dwa elementy algorytmu obliczeniowego:

- model powierzchni chropowatej, który pozwala zidentyfikować rzeczywisty obszar styku i w konsekwencji odzwierciedlić wpływ nacisku nominalnego na natężenie prądu,
- model wzrostu warstwy pasywnej umożliwiający prognozowanie kinetyki procesów elektrochemicznych związanych z pasywacją adekwatnie do rzeczywistych warunków eksploatacji (geometria obszaru).

Tabela 3. Natężenie prądu podczas badań tribokorozji (pin-on-disc, 0,5M H₂SO₄)

Table 3. Average current during a tribocorrosion test (pin-on-disc, 0.5M H₂SO₄)

stal	nacisk	potencjał polaryzacji	częstotliwość ruchu	natężenie prądu tribokorozji	
				wynik badań	wynik obliczeń
	[MPa]	[mV] (SCE)	[Hz]	[mA]	[mA]
AISI 304	12	100	5	0,33–0,58	0,54
	45	100		1,06–1,35	1,24
AISI 430	8	100	5	0,60–0,83	0,78
	45	100		1,93–2,21	2,14
AISI 420	12	50	5	0,63–0,92	0,83
	45	50		1,33–1,70	1,59

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono wyniki badań pasywacji wybranych stali odpornych na korozję. Potwierdzono skuteczność modelu wzrostu warstwy w opisie kinetyki procesu. Wyznaczono stałe materiałowe (parametry modelu) dla stali AISI 304, AISI 420 i AISI 430 w 0,5M roztworze H₂SO₄ przy polaryzacji potencjałem z obszaru pasywnego. Zastosowanie uzyskanych danych w programie symulacyjnym pozwala skutecznie prognozować skutki procesu zużywania korozyjno-mechanicznego (tribokorozji) skojarzenia pin-on-disc.

LITERATURA

1. 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.
2. Lazarev G.E., Osnovnye zakonomernosti iznašivaniya korrozionnostojkich staley i splavav pri trenii w elektrolitach. *Trenie i Iznos*, 1987, nr 2, s. 223–230.
3. Stachowiak A., Zwierzycki W., Zużycie korozyjno-mechaniczne stali 430 i 321 w warunkach tarcia ślizgowego. *Tribologia*, 2009, nr 2, s. 251–258.
4. Stachowiak A., New means for calculating sliding pairs corrosive and mechanical wear. *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 2007, vol. 42, s. 44–51.
5. Surowska B., Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2002.
6. Jakubowski M., Problemy propagacji pęknięć korozyjno-zmęczeniowych w stalach okrętowych i oceanotechnicznych. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2002.
7. Jemmely P., Mischler S., Landolt D., Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion. *Wear*, 2000, 237, 63–76.
8. 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.

Recenzent:
Dariusz OZIMINA

Summary

The article presents the results of passivation process evaluation of different steels – AISI 420, AISI 430 and AISI 304 in a 0.5M solution of H₂SO₄. The experiment was carried out in two stages. In the first stage for 15 minutes, the surface of sample was polarised with cathodic potential (roughly 0.3V lower than stationary potential). In the second stage, the potential was increased in stroke way till the value equal to the starting point of passive range and the changes of current intensity was monitored (roughly 20 measurements per second). According to film growth model (proposed by S. Mischler) the obtained results were approximated with linear characteristics in (q⁻¹)-log(i) system (i – density of passivation current intensity, q – charge running in evaluated system). Material constants evaluated after approximation were used for tribocorrosion forecast in pin-on-disc sliding pairs.

