

УДК 539.621

Г. А. ПРЕЙС, А. Г. ДЗЮБ

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ТРЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Многие трущиеся пары оборудования химической, нефтедобывающей, горнорудной, металлургической, пищевой и других отраслей промышленности работают, находясь в контакте с коррозионно-активными средами. Большинство их деталей подвергается коррозионно-механическому изнашиванию в электролитах, к которым относятся различные кислые и щелочные среды, солевые растворы и расплавы, многие технологические продукты в пищевой промышленности. При трении металлов в растворах электролитов трехфазная фрикционная система (металл I—раствор—металл II) должна рассматриваться как специфическая электрохимическая система, к которой применимы соответствующие электрохимические законы и методы исследования. Наиболее распространенные среды, с которыми контактируют трущиеся детали — смазочные масла, также могут обладать электрохимической активностью вследствие присутствия в них химически активных присадок и влаги. Широким классом электролитов являются применяемые в металлообрабатывающей промышленности смазочно-охлаждающие жидкости на водной основе, от которых в значительной степени зависит износостойкость режущего инструмента.

Особенность трения металлов в электролитах заключается в том, что этот процесс зависит от величины  $\varphi$  — фундаментальной характеристики электрохимических систем. Именно это обстоятельство (аналогично тому, как это было сделано при выделении из химии электрохимии) позволяет объединить все случаи трения и коррозионно-механического изнашивания в жидких электропроводных средах в самостоятельную область. Для изучения таких процессов требуется привлечение, с одной стороны, современных знаний, накопленных в трибологии, а с другой — представлений и методов электрохимии. Такой подход привел к возникновению нового направления, родившегося на стыке трибологии и электрохимии и являющегося разделом физико-химической механики материалов.

### 1. ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Взаимодействие внешних сред с поверхностью металла рассматривается обычно с точки зрения образования граничных пленок, адсорбционного понижения прочности и пластифицирования деформируемого металла, химического модифицирования поверхностных слоев. Известно, что механические свойства большинства кристаллических материалов определяются поведением дислокаций. Следовательно, влияние среды на механические свойства твердых тел может быть связано с ее взаимодействием с дислокациями на поверхности. Особенности условий, соз-

дающихся на границе твердого тела, определяются наличием свободной поверхностной энергии. В настоящее время представление о прочности твердых тел как о величине, пропорциональной их поверхностной энергии, общепринято [1]. Именно понижение поверхностной энергии лежит в основе известного эффекта Ребиндера. Влияние среды на процесс деформации металлов обычно начинается с уменьшения поверхностной энергии при физической адсорбции, что является первичным актом [2]. В дальнейшем на этот процесс накладываются вторичные явления — химические, электрохимические, физические и др. Для их протекания необходима определенная энергия активации, зависящая от специфики процесса. В случае деформации и разрушения металлов в коррозионно-активных средах (коррозия под напряжением, к которой относят коррозионное растрескивание, коррозионную усталость и коррозионно-механическое изнашивание) особую роль играет механическая и электрохимическая активация. Пластическая деформация твердых тел способствует проявлению механохимического эффекта [3], заключающегося в облегчении химических реакций между внешней средой и металлом. Когда эти процессы протекают в электролитах, большую роль играют электрохимические явления в системе металл—раствор электролита. Металлический электрод, погруженный в электролит, электрически заряжается относительно раствора, что приводит к возникновению разности потенциалов. Согласно уравнению Гиббса—Липпмана,  $\sigma$  может быть определена из выражения [4]

$$d\sigma = -\epsilon d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (1)$$

При  $\varphi = \text{const}$  приведенное уравнение переходит в адсорбционную формулу Гиббса

$$\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (2)$$

на основе которой и объясняется снижение свободной энергии поверхности, приводящее к проявлению эффекта Ребиндера. При постоянном составе раствора получаем уравнение Липпмана

$$d\sigma = -\epsilon d\varphi, \quad (3)$$

которое описывает форму электрокапиллярных кривых и устанавливает связь между поверхностной энергией, потенциалом и зарядом. Из уравнения (3) видно, что изменения  $\sigma$  можно добиться изменением  $\varphi$  независимо от присутствия ПАВ в растворе. В соответствии с уравнением (3) в чистом растворе поверхностная энергия максимальна при нулевом заряде поверхности электрода ( $d\sigma/d\varphi = 0$ ).  $\varphi_0$  называется потенциалом нулевого заряда и играет большую роль в процессах адсорбции. А. Н. Фрумкин [4] показал, что адсорбция органических соединений на электроде может происходить только вблизи  $\varphi_0$ . Известны многочисленные работы [1, 5, 6], в которых изучалась зависимость от потенциала ряда механических величин, таких, как твердость, ползучесть и других, непосредственно связанных с поверхностной энергией. П. А. Ребиндером и Е. К. Венстром [5] показано, что при поляризации поверхности твердых тел (таллий, цинк, свинец, теллур) в водных растворах электролитов характер изменения твердости в зависимости от скачка потенциала на границе твердое тело—раствор аналогичен электрокапиллярным кривым для ртути, и она максимальна при  $\varphi_0$ . При смещении потенциала электрода от  $\varphi_0$  или при адсорбции ПАВ твердость металла снижается. Электрокапиллярный эффект в дальнейшем был обнаружен при исследовании ползучести металлических монокристаллов [6], при гидроабразивной и ультразвуковой эрозии [7], а также при трении металлов [8—12].

Электрохимические представления широко используются для объяснения таких явлений, как коррозионное растрескивание [13] и коррозионная усталость [2].

Результаты исследования влияния коррозионно-активных сред на механические свойства металлов (прочность, пластичность, ползучесть, усталость и др.) убедительно показывают, что наблюдаемые изменения механических свойств связаны прежде всего с электрическим заряджением поверхностей. При этом большинство исследователей считает, что в системе электролит—металл при деформации и разрушении последнего важную роль играет  $\phi$ .

## 2. СПЕЦИФИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТРЕНИИ

Основные отличия электрохимических процессов при трении от процессов, обычно рассматриваемых в электрохимии, связаны с тем, что они протекают в условиях движущихся деформируемых дискретных контактов отдельных микронеровностей, и поэтому необходимо учитывать возможность образования короткозамкнутых гальванических микроэлементов. С. Н. Постников [14], рассматривая акт взаимодействия металлов в присутствии щелевой прослойки электролита (рис. 1), приходит к заключению, что на границе металл—раствор будут возникать скачки потенциала  $\psi_{\text{II}}$  и  $\psi_{\text{III}}$ , а в местах металлического контакта — контактная разность потенциалов ( $\psi_{\text{II}}$ ). Электродвижущая сила образующегося элемента способствует протеканию на его электродах окислительно-восстановительных реакций. Учитывая дискретность трения, которая вызвана микрон неоднородностью структуры металла и локальных пластических деформаций, различным энергетическим состоянием ювенильных и покрытых пленками участков и другими причинами, трение представляет собой сложную многоэлектродную систему.

Величина  $\phi$  при трении может значительно отличаться от  $\phi$ , измеренных в статических условиях. Во-первых, это связано с механическим удалением поверхностных пленок (процесс зачистки) [15]. Во-вторых, при трении образуются вторичные структуры, также сдвигающие  $\phi$  в положительную или отрицательную область [16]. И, наконец, большое влияние на сдвиг  $\phi$  может оказать пластическая деформация. Разность в величине  $\phi$  на дислоцированных атомах и атомах совершенной кристаллической решетки составила 0,11—0,22 В [13].

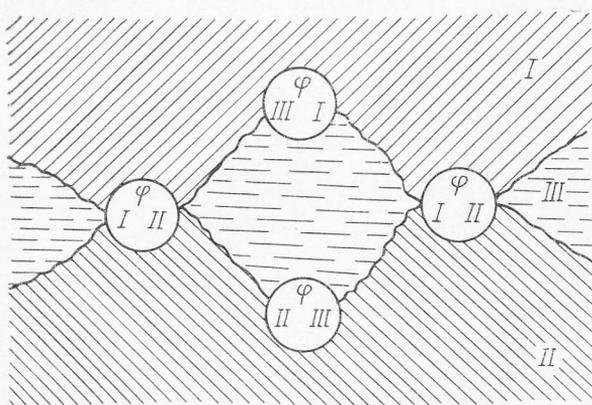


Рис. 1. Замкнутый участок системы металл (I)—электролит (III)—металл (II)

Трение представляет собой импульсивный колебательный процесс, при котором, помимо сдвига потенциалов, возможны также их колебания, при этом всегда можно выделить постоянную и переменную составляющие  $\varphi$  в процессе трения. При относительном скольжении микронеровностей происходит периодическое изменение межэлектродного промежутка, вызывающее изменение гидродинамического давления жидкости. В точках замыкания микронеровностей происходит зачистка локальных пленок. Все эти факторы приводят к резким колебаниям потенциала, частота которых зависит от скорости скольжения, шероховатости поверхности и др. В спектре колебаний  $\varphi$  при трении можно выделить как низко-, так и высокочастотные составляющие. Колебательные процессы на электроде могут оказать существенное влияние на процесс адсорбции. Известно [17], что адсорбция частиц на электроде протекает с конечной скоростью и успевает следовать за потенциалом на низких частотах (например, для водорода порядок 1000 Гц), но при дальнейшем увеличении частоты постепенно выключается из участия в изменении структуры межфазного слоя, уступая место только электростатическому заряджению этого слоя как конденсатора. Зависимость адсорбции от частоты колебаний  $\varphi$  характерна для локализованной адсорбции, которая наблюдается и при трении металлов. В свете работы А. Я. Гохштейна [17], создавшего новый метод количественного определения зависимости  $\sigma = f(\varphi)$ , в основе которого лежит измерение механических колебательных процессов на электроде при пропускании через него переменного тока, исследование колебательных механических и электромеханических процессов при трении металлов в электролитах представляется исключительно важным и перспективным. Значительный интерес представляет разработанная Г. П. Шпеньковым [18] механическая модель двойного электрического слоя на границе раздела фаз, из которой следует, что если на двойной слой со стороны жидкости или электрода действует периодическая механическая сила, то потенциал электрода будет периодически изменяться с частотой, равной частоте возбуждения (так называемый эффект упругого заряджения [17]).

Таким образом, при изучении электрохимических процессов при трении металлов следует учитывать их колебательный (импульсный) характер. Так, увеличение скорости скольжения должно приводить к росту частоты колебаний  $\varphi$ , а тем самым к изменению адсорбции компонентов раствора на локальных участках трущихся поверхностей.

### 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ТРЕНИИ

Для успешного изучения электрохимических процессов при трении необходимо измерять  $\varphi$ , токи поляризации, токи саморастворения и другие важнейшие электрохимические характеристики. В настоящее время разработан ряд методов для исследования электрохимических явлений при трении, базирующихся на достижениях современной электрохимии.

*Потенциостатический метод.* Влияние  $\varphi$  на трение металлов может успешно изучаться с помощью потенциостатов — приборов, автоматический поддерживающих  $\varphi$  на заданном уровне или изменяющих его по определенной программе. Потенциостатические исследования трения металлов в средах электролитов позволяют изучать влияние  $\varphi$  на механические характеристики трения (износ, коэффициент трения и др.), снимать поляризационные кривые, позволяющие получить существенную информацию о кинетике электрохимических процессов при трении. На рис. 2 представлена одна из возможных схем, используемых при потенциостатическом методе исследования лабораторией кафедры мате-

риаловедения и технологии машиностроения КТИПП. В данном случае применена схема торцового трения, когда образец 1 вращается относительно прижатого к нему с нагрузкой  $P$  неподвижного цилиндрического образца 2. Поляризация системы и электрохимические измерения производятся с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой трехэлектродную систему. Она состоит из исследуемого электрода (ИЭ) — образца 2 (или 1), электрода сравнения 5 (ЭС) (например, хлорсеребряного), по отношению к которому измеряется  $\phi$ , и вспомогательного платинового электрода 3 (ВЭ), образующего с ИЭ цепь поля-

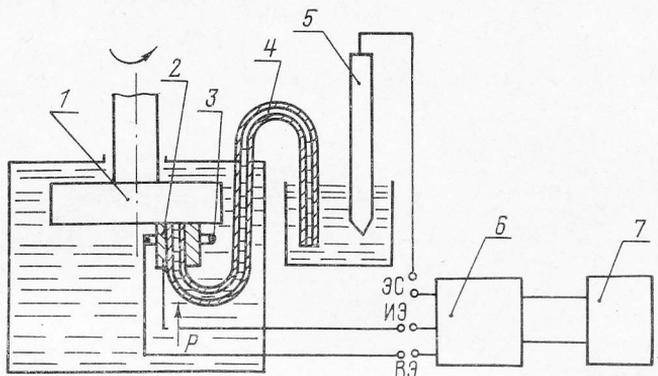


Рис. 2. Схема установки для исследования процесса трения металлов в электролите потенциостатическим методом

ризации. Измеряются  $\phi$  и снимаются поляризационные кривые с помощью потенциостата 6 (например, марки П-5827) и потенциометра 7 (КСП-4). Система снабжена динамометром для измерения момента трения (на рисунке не показан). С методической точки зрения в таких исследованиях очень важен правильный подвод ЭС. Как известно [19], оттянутый в виде капилляра конец электролитического ключа, соединяющий отделения ИЭ и ЭС, обычно подводится почти вплотную к поверхности ИЭ. Это необходимо для уменьшения  $\Delta\phi_{\text{ом}}$ , которое входит в измеряемую разность потенциалов при поляризации системы и искажает истинное значение  $\phi$ . Однако при трении решение этой задачи осложняется тем, что исследуемая поверхность закрыта контртелом. Как показали проведенные в нашей лаборатории исследования, наиболее достоверные результаты могут быть получены при подводе ЭС непосредственно к поверхности трения через сквозное отверстие в исследуемом образце, что и было сделано с помощью пластмассовой трубочки 4. Для получения сопоставимых результатов при использовании метода необходимо обязательно поддерживать постоянной величину развертки потенциала.

Если вместо верхнего металлического образца поставить шлифовальный круг или абразивную шкурку, то будет реализован широко известный метод зачистки поверхности металла под раствором [15, 20]. С его помощью измеряются  $\phi_3$ , т. е.  $\phi$  ювенильной поверхности металла, освобожденного от пленок. При трении металлов в коррозионно-активных средах измерение  $\phi_{\text{тр}}$  впервые было выполнено И. В. Васильевым [15]. Он показал, что сопоставление  $\phi_3$  и  $\phi_{\text{тр}}$  характеризует поведение пленок, образующихся на трущихся поверхностях. Если  $\phi_{\text{тр}}$  приближается к  $\phi_3$ , то это свидетельствует об удалении пленок под воздействием трения, что может привести к схватыванию поверхностей. Наоборот, увеличение раз-

ности между  $\varphi_{\text{тр}}$  и  $\varphi_3$  указывает на наличие защитных пленок, предотвращающих схватывание, и влечет за собой снижение интенсивности изнашивания. На основе этого И. В. Васильев пришел к выводу, что при подборе пар трения разность ( $\varphi_3 - \varphi_{\text{тр}}$ ) должна быть максимальной. В дальнейшем потенциалы зачистки и трения изучались в различных условиях [16], и было показано, что для трения металлов в электролитах они являются такой же важной характеристикой, как твердость или предел прочности при оценке механических свойств металлов.

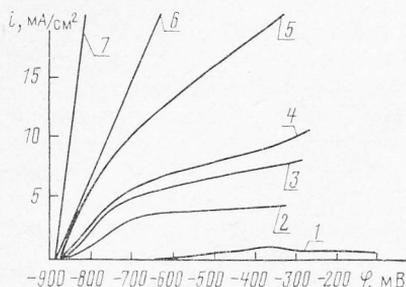


Рис. 3. Влияние скорости зачистки поверхности на характер анодных поляризационных кривых: 1 — без зачистки; 2 —  $v=0,4$  м/с; 3 — 0,8; 4 — 3,2; 5 — 4,8; 6 — 6,4; 7 — 11 и 12

Существенную информацию о кинетике электродных процессов при трении металлов можно получить с помощью поляризационных кривых. Такие кривые при трении снимались в ряде работ [21, 22]. Как известно [4], любой электродный процесс состоит из ряда последовательных стадий, и его скорость определяется скоростью наиболее медленной из них, с которой и связано возникновение электродной поляризации. Установление природы замедленной стадии (транспортировка участников реакции, их разряд или др.) является одной из главных задач электрохимической кинетики при трении металлов. Для ее решения с успехом может быть использован разработанный Н. Д. Томашовым с сотрудниками [20] метод сопоставления поляризационных кривых, снятых при зачистке и без зачистки поверхности, что позволяет получить полезную информацию о ее состоянии и о характере тормозящих стадий электродного процесса. Обновление поверхности обычно устраняет его торможение, вызванное образованием адсорбционных и фазовых пленок, и не оказывает существенного влияния на электродную стадию передачи заряда. Эта работа имеет принципиальное значение, так как показывает возможности применения потенциостатических поляризационных кривых и дает пример их трактовки. Применительно к проблемам трения данный метод должен быть дополнен изучением механических характеристик трущихся металлов, что позволит установить связь между электрохимическими и механическими параметрами трения.

На рис. 3 приведены анодные поляризационные кривые, снятые при шлифовании с разной скоростью стали 45 в среде 1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с микроподачей шлифовального круга  $s=5$  мкм/мин. Эти опыты позволили установить критическую скорость ( $v=11$  м/с), превышение которой уже не приводит к дальнейшему сдвигу поляризационных кривых. При  $v < 11$  м/с кинетика электродных процессов во многом определяется скоростью образования пленок, что особенно заметно в зоне скоростей 0,4—3 м/с. При увеличении частоты вращения скорость обновления поверхности постепенно начинает превосходить скорость образования пленок, и кинетика электродных процессов, по-видимому, определяется стадией передачи заряда. Аналогичным путем можно определить критическую нагрузку при разных ее сочетаниях со скоростью процесса.

Так как трение всегда сопровождается перемешиванием жидкости, необходимо снимать поляризационные кривые и при перемешивании, что позволит выявить его вклад в характер электродных процессов на фрикционном контакте [21].

*Метод определения скорости коррозии при трении.* Для правильного выбора износостойких материалов, работающих в условиях коррозионно-механического изнашивания, а также для изучения природы этого процесса большое значение имеет определение действительной скорости коррозии при трении. Первая попытка оценить коррозионные потери при трении была сделана Р. А. Мачевской и А. В. Турковской [21] с по-

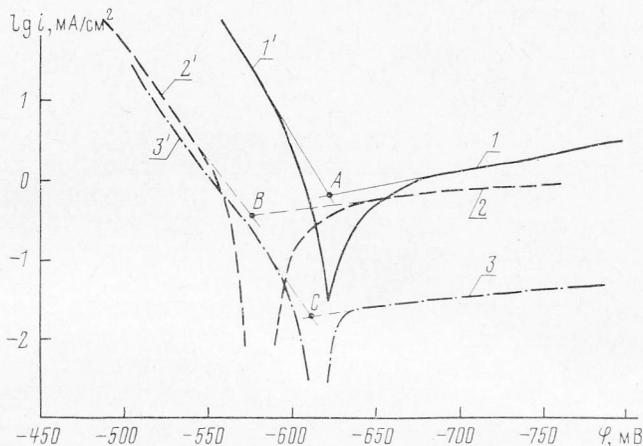


Рис. 4. Определение скорости коррозии методом экстраполяции линейных участков анодных ( $I', 2', 3'$ ) и катодных ( $I, 2, 3$ ) поляризационных кривых для пары быстрорежущая сталь P18—сталь 45 в 0,5 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $1, 1'$  — трение ( $p=0,2$  МПа,  $v=0,8$  м/с);  $2, 2'$  — перемешивание ( $v=0,8$  м/с);  $3, 3'$  — статика (образцы в контакте под давлением  $p=0,2$  МПа)

мощью поляризационных кривых. Определив плотность анодного тока при заданном потенциале, смещенном от потенциала трения на 50 мВ, и воспользовавшись законом Фарадея, авторы рассчитали весовое значение растворенного металла, что составило 16,3% от общего износа. Недостатком этой методики является то, что здесь фактически определялось влияние потенциала на износ, но не токи саморастворения металла при стационарном ф. Более точным является *метод линейной экстраполяции реальных поляризационных кривых* [23], снятых при трении. Сущность метода сводится к тому, что катодные и анодные реальные поляризационные кривые снимают непосредственно на образце, коррозия которого изучается. Затем их строят в полулогарифмических координатах и экстраполируют линейные (тафелевские) участки до точки пересечения (точки A, B, C на рис. 4), абсциссой которой будет стационарный потенциал, а ординатой — логарифм плотности тока электрохимического саморастворения металлов (ток коррозии). Этот метод применялся Р. Б. Уотерхаузом [24] при изучении фреттинг-коррозии. Хорошие результаты получены в нашей лаборатории в условиях трения (рис. 4). Видно, что скорость коррозии по сравнению со скоростью коррозии в статических условиях возросла при перемешивании примерно в 19, а при трении — в 30 раз. Недостатком метода является трудность нахождения линейных участков, что определяет точность экстраполяции.

При трении металлов вследствие непрерывного изнашивания кон-

тактных поверхностей скорость электрохимической коррозии изменяться во времени. Поэтому возникает необходимость измерить средней, а мгновенной скорости коррозии. Наиболее удачным является широко известный в электрохимии метод поляризационного противления [25, 26], в основе которого лежит наблюдающаяся пропорциональность между  $i_K$  и тангенсом угла наклона касатк к поляризационной кривой  $\varphi$ - $i$  вблизи стационарного  $\varphi$ :

$$(d\varphi/di)_{\varphi=\varphi_{ст}} = k_1 \cdot \frac{1}{i_K}.$$

Величина  $(d\varphi/di)_{\varphi=\varphi_{ст}} = R_{п}$ , отсюда

$$i_K = k_1 \cdot \frac{1}{R_{п}}.$$

Таким образом, для определения скорости коррозии необходимо знать  $R_{п}$  и  $k_1$ . Наиболее распространенный метод определения  $R_{п}$  следующий. На два одинаковых образца из исследуемого металла, помещенных в данную среду, накладывают разность потенциалов  $\Delta\varphi$  и измеряют протекающий при этом ток  $\Delta i$  [25]. На этом принципе созданы измерители скорости коррозии Р5030, ИСК-101 [25]. При сохранении основной идеи двухэлектродного коррозионного датчика были сконструированы специальные образцы-электроды, позволившие применить метод при трении [27]. На рис. 5, а представлены такие образцы для измерения торцового трения. Это своеобразные кольцевые «сэндвичи», рабочие поверхности которых являются элементами одной поверхности трения, разделенными электроизоляционным слоем. Каждый из кольцевых образцов склеен из двух колец, торцовые поверхности которых должны им

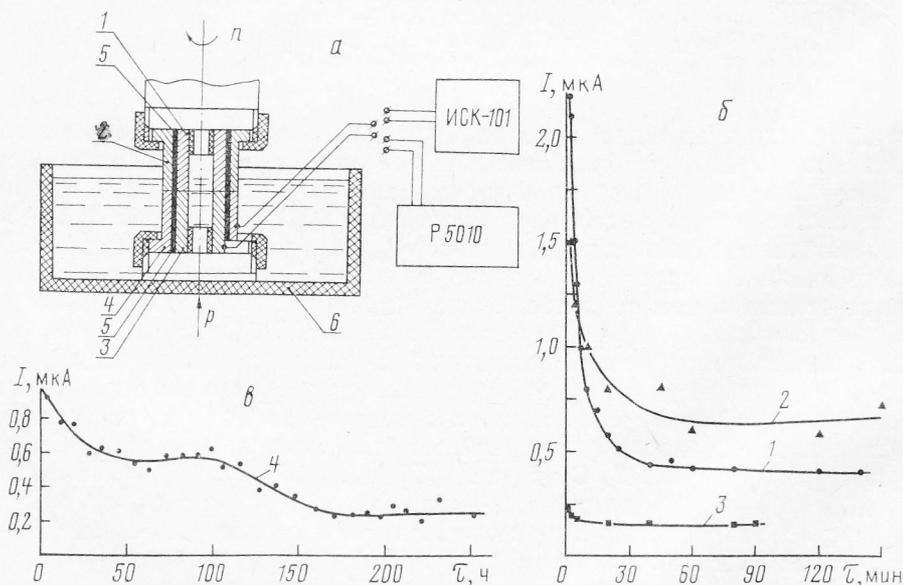


Рис. 5. Схема установки для измерения скорости коррозии при трении по методу поляризационного сопротивления (а), результаты исследования на ней коррозионных процессов в статических условиях (б) и при трении (в): 1 — статика нижнего образца, защищенного мелкой шкуркой; 2 — статика нижнего образца после испытания на трение; 3 — статика нижнего и верхнего образцов, находящихся в контакте при рабочей нагрузке; 4 — трение с частотой вращения верхнего образца 200 об/мин и нагрузкой 80 Н

одинаковую площадь. Рабочие участки электродов (1 и 2, 3 и 4), являющиеся элементами одной поверхности трения, разделены электроизоляционным слоем 5. Среда заливалась в пластмассовый бачок 6. Наружные 1, 3 и внутренние 2, 4 кольца, имеющие одинаковую площадь торцовых поверхностей, являлись рабочими электродами. Нерабочие поверхности датчика изолировались эпоксидным клеем. Величина  $I$ , пропорциональная скорости коррозии, определялась при подключении прибора ИСК-101 к наружному 4 и внутреннему 3 кольцам нижнего неподвижного образца. Омическое сопротивление электролита измерялось мостом переменного тока Р5010. Конструкция такого датчика позволяет определять мгновенную скорость коррозии в различных условиях трения. В качестве примера на рис. 5, б, в приведены результаты опытов при трении образцов из бронзы Бр. ОЦС-5-5-5 в воде. По оси ординат отложены величины отсчитываемого по прибору тока  $I$ , пропорционального мгновенному значению скорости коррозии. Пересчет токов в скорость коррозии следует производить по данным [25], но нужно учитывать, что коэффициенты пропорциональности при трении могут меняться и их нужно определять другими методами (например, по поляризационным кривым). Представленные графики отражают кинетику скорости коррозии. Из сравнения кривых, полученных в статике (рис. 5, б), видно, что трение активирует поверхность, приводя к увеличению скорости коррозии (кривая 2), а контакт образцов под нагрузкой, с чем мы сталкиваемся при трении, ее уменьшает (кривая 3), что может быть объяснено затруднением доступа среды. При приработке образцов скорость коррозии уменьшается (рис. 5, в).

#### 4. РОЛЬ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Являясь фундаментальной энергетической характеристикой двойного слоя,  $\varphi$  может оказать значительное влияние на трение и изнашивание металлов в электролитах. В большинстве известных нам работ, в которых изучались электрохимические явления при трении, поляризационные кривые снимались с единственной целью — получить информацию о поверхностных процессах на контакте, и, к сожалению, мало кто фиксировал происходящие при поляризации изменения механических параметров.

На рис. 6 показано влияние поляризации на износ, микротвердость и момент трения при абразивном изнашивании бронзы Бр. ОЦС-6-6-3 электрокорундовым кругом в 1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Видно, что смещение от стационарного  $\varphi$  ( $-500$  мВ) как в положительную, так и в отрицательную сторону влечет за собой увеличение момента трения. При катодной поляризации микротвердость поверхности возрастала, а износ снижался. В анодной области износ снижался до минимума ( $\varphi \approx 0$ ), после чего снова увеличивался. В данном случае влияние  $\varphi$  на механические свойства трудно объяснить с позиций электрокапиллярного эффекта, так как в области нулевого заряда меди ( $\varphi_{н.з} = -0,28 \div 0,48$  В [4]) вместо ожидаемого падения износа и увеличения момента трения наблюдается обратная картина. В катодной области характер установленных зависимостей можно объяснить увеличением микротвердости вследствие наводораживания поверхности. Значительный сдвиг поляризационных кривых при трении по сравнению с поляризационными кривыми в статике свидетельствует о большой роли торможения электродных процессов адсорбированными или фазовыми пленками. Аналогичные поляризационные эффекты были обнаружены при трении ряда металлов в различных электролитах.

В работах Бокриса и Пэрри-Джонса [8], Боудена и Янга [9] и др. изучалось влияние  $\varphi$  на коэффициент трения. Показано, что зависимость  $f=f(\varphi)$  для платины, никеля, кадмия, свинца, меди имеет форму электрокапиллярной кривой. Уменьшение коэффициента трения с увеличением заряда поверхности связывается с возрастанием расклинивающего действия двойного электрического слоя между трущимися поверхностями [9]. Если трущиеся металлические образцы погрузить в кислотный электролит, то при изменении разности потенциалов между трущимися поверхностями на них осаждается либо водород, либо кислород. Трение имеет максимум в области, где не осаждается ни кислород,

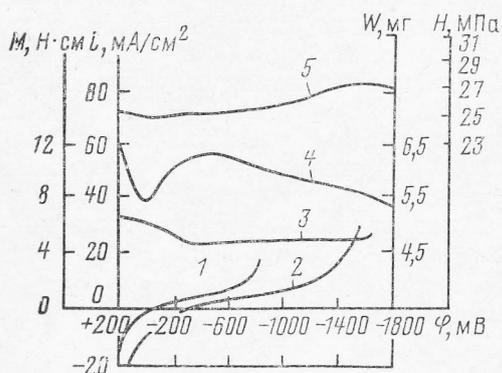


Рис. 6. Зависимость момента трения  $M$ , износа  $W$ , микротвердости  $H$  и плотности тока от потенциала при абразивном изнашивании бронзы Бр. ОЦС-6-6-3 в 1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  со скоростью  $v=1,6$  м/с: 1, 2 — поляризационные кривые соответственно без зачистки и с зачисткой поверхности; 3 — момент трения при  $p=0,8$  МПа; 4 — износ при  $p=0,2$  МПа; 5 — микротвердость при  $p=0,2$  МПа

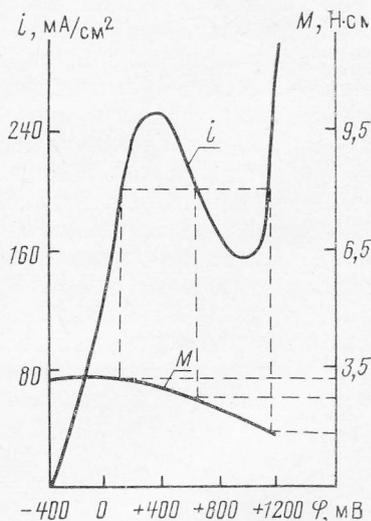


Рис. 7. Зависимость момента трения  $M$  и плотности тока  $i$  от потенциала при зачистке стали 40X13 абразивным кругом со скоростью  $v=0,45$  м/с и давлением  $p=0,2$  МПа

ни водород. Полученные результаты авторы объясняют зависимостью поверхностного натяжения платины от  $\varphi$ . Зависимость коэффициента трения от  $\varphi$  была получена многими электрохимиками [8, 11, 12], однако ее использование ограничивалось лишь задачами химического анализа (Кларк [11] даже предложил называть такие зависимости «фрикционными реакциями») либо определением  $\varphi_0$  (Бокрис [8], Стайкопулос [12] и др.). Однако такой подход является хотя и правильным, но односторонним. Зависимость  $f=f(\varphi)$  следует рассматривать с позиций трибологии с целью ее использования для управления трением и изнашиванием в электролитах. Известно [4], что в кинетике электродных процессов определяющую роль играет  $\varphi$ . В то же время во многих работах, посвященных электрохимическим явлениям при трении, в качестве электрической переменной выбирали  $I$ , а не  $\varphi$ , что нельзя считать обоснованным с электрохимической точки зрения. При абразивном изнашивании хромистой стали 40X13 в среде 1%  $\text{NaNO}_3+0,5\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с анодной поляризацией (рис. 7) была получена типичная поляризационная кривая с пассивной областью, что говорит о возможности образования пленок даже в условиях их интенсивной зачистки. Видно, что можно подобрать такие

значения  $\varphi$ , которым отвечают одинаковые величины плотности тока (штриховые линии), но различные значения момента трения. Из этого вытекает важный вывод об определяющем влиянии  $\varphi$  на механические параметры трения.

В работе [28], по-видимому, впервые изучалось влияние  $\varphi$  на дислокационную структуру поверхности трения. Опыты проводили на монокристаллах кремния, которые подвергались деформации на микротрибометре твердосплавным индентором при скорости скольжения  $5 \cdot 10^{-4}$  м/с и нагрузке 2 Н. В качестве сред применялись буферные водные растворы с рН 5,5 и 11, а также 45%-ный водный раствор углеводов. При деформации в слабокислой среде катодная поляризация способствовала уменьшению силы трения и увеличению ширины деформированной зоны и плотности дислокаций. Так, при  $\varphi = -6000$  мВ плотность дислокаций увеличилась в 3 раза по сравнению с трением без поляризации. Анодная поляризация увеличила силу трения и ширину деформированной зоны. Хотя средняя плотность дислокаций при этом несколько уменьшилась, размеры дислокационных колоний и плотность дислокаций в них увеличились, что свидетельствует о неоднородности деформации. В щелочной среде и в растворе углеводов также было установлено влияние поляризации на пластическую деформацию. Обнаруженные эффекты объясняются изменением поверхностной энергии и кинетики электрохимических процессов, обеспечивающих получение различных механических свойств пленок вторичных структур и поверхностных слоев металла. Поляризация, влияя на процессы эволюции дислокационной структуры, вызывает изменение реологического сопротивления фрикционного контакта и его жесткости, что является причиной изменения соотношения между упругой и пластической составляющими деформации, а также амплитудно-частотного спектра автоколебаний и энергосиловых характеристик процессов изнашивания. Хотя приведенные объяснения поляризационных эффектов требуют проверки, не вызывает сомнения, что мы имеем прямое доказательство влияния  $\varphi$  на процесс пластической деформации при трении скольжения в электролитах.

Известное открытие в области трения и изнашивания — избирательный перенос (ИП) — в настоящее время трактуется с электрохимических позиций [18, 29]. При трении пары бронза—сталь в среде глицерина в результате электрохимического действия поверхность медного сплава подвергается избирательному растворению. Причина его заключается в том, что все элементы сплава обладают значительно большей химической активностью по сравнению с медью и являются анодами, о чем свидетельствует величина стандартных электродных потенциалов компонентов, например, сплава Бр. ОЦС-5-5-5 ( $-0,136$ В Sn;  $-0,7628$ В Zn;  $-0,126$ В Pb;  $+0,337$ В Cu) [18]. Избирательное анодное растворение компонентов и удаление их со смазкой из зоны трения приводят к образованию тончайшего медного покрытия на поверхности бронзы. Затем ионы меди оседают на катодных участках стали, образуя медную пленку. Доказательством электрохимической природы ИП является установленная связь между износостойкостью металлов и величиной гальваноэдс, а также проявление ИП в таких коррозионно-активных средах, как серная кислота и едкий натр [29, 30].

Явление водородного износа в большинстве случаев также имеет электрохимическую природу и определяется электродным потенциалом металла. А. А. Поляков и Ю. С. Симаков [31] рассмотрели с позиций электрохимии возможные превращения на фрикционном контакте, которые приводят к образованию свободного водорода. Трение, с одной стороны, ускоряет десорбцию водорода с поверхности, а с другой — усили-

вает способность металла поглощать водород. При трении обычно потенциал смещается в катодную область, что способствует более интенсивному выделению водорода.

## 5. КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИЗНАШИВАНИЕ

При трении в коррозионно-активных средах поверхность металла должна обладать не только высокой износостойкостью, но и максимальной возможной коррозионной стойкостью. Трудность решения задач связана прежде всего с отсутствием теории этого процесса. Во многих работах до сих пор господствует упрощенное представление о коррозионно-механическом изнашивании как о процессе образования пленки продуктов коррозии и их периодическом срыве в результате механического воздействия. Не менее важным является также вопрос о роли механического и коррозионного факторов и об их взаимном влиянии друг на друга, от решения которого зависит выбор конкретных материалов и методов борьбы с коррозионно-механическим изнашиванием.

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение материалов вследствие их термодинамической неустойчивости при взаимодействии с электролитом, когда ионизация атомов металла и восстановление окислителя протекают не в одном акте и их скорости зависят от  $\phi$  [32].

Коррозия при трении является специфическим случаем коррозии под напряжением. Трение может резко активировать коррозионные процессы. Прежде всего это связано с изменением энергетических показателей — сдвигом  $\phi$ , что оказывает влияние на скорость электрохимических реакций. Кроме этого, трение активно влияет на транспортные стадии электродных процессов, которые осуществляются обычно диффузией или конвекцией. Безусловно, нужно учитывать и механическое удаление защитных (пассивных) пленок. Коррозия при трении имеет характер контактной коррозии, ибо трущаяся пара обычно состоит из разнородных металлов и представляет собой макрогальванический элемент. Вследствие дискретности контакта между металлами всегда имеются зазоры, что придает коррозии при трении черты щелевой коррозии. Существенную роль играют электрохимическая гетерогенность поверхности и импульсный характер процесса трения. Многократно повторяющиеся механические воздействия на фиксированный объем материала в приповерхностном слое приводят к его усталостному разрушению. На основе созданной И. В. Крагельским усталостной теории износа [33], а также с учетом электрохимических процессов усталостно-электрохимический механизм коррозионно-механического изнашивания в электролите может быть представлен следующим образом (рис. 8). При трении разнородных металлов в коррозионно-активных средах возникает коррозионный макроэлемент, характеризуемый определенной величиной  $\phi_{тр}$ . Импульсный характер трения способствует появлению колебаний  $\phi_{тр}$ , частота и амплитуда которых зависят от условий трения (давление, скорость, шероховатость поверхности и др.). Первичный акт взаимодействия среды и металла — адсорбция — протекает под контролем установившегося  $\phi$ , а локализованная адсорбция ПАВ определяется также и его колебаниями  $\Delta\phi$ . Адсорбция в соответствии с законами физико-химической механики материалов способствует уменьшению поверхностной энергии. Последняя может существенно изменяться в результате прямого влияния  $\phi$  и его колебаний. Затем происходит снижение поверхностных барьеров, тормозящих движение дислокаций, облегчая их выход на поверхность. Возникающие микроэлементы, согласно гетерогенно-электрохимической

теории коррозии, начинают активно растворяться. Растворение ионов металла на наиболее «слабых» участках поверхности способствует облегчению усталостного разрушения в этих местах. Таким образом, коррозионно-механическое изнашивание не может рассматриваться как простое суммирование механического и электрохимического факторов, а является сложным процессом, в котором электрохимическое растворение служит своеобразным катализатором усталостного разрушения. В свою очередь трение активирует протекание электрохимической коррозии. Во всех этих процессах существенную роль играет ф системы.

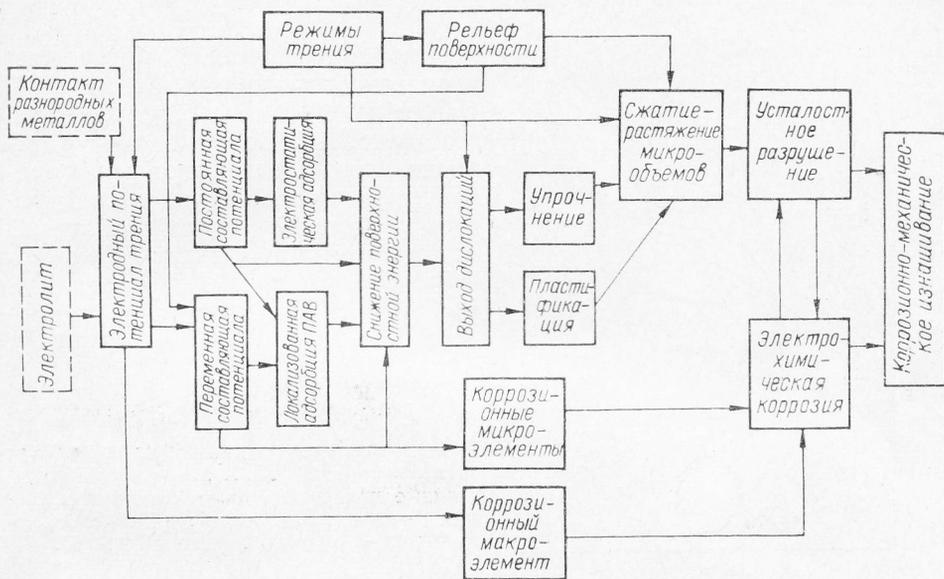
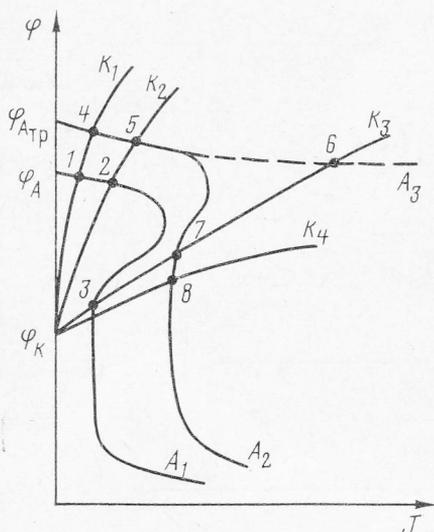


Рис. 8. Усталостно-электрохимический механизм коррозионно-механического изнашивания (структурная схема)

Проанализируем возможные случаи контактной коррозии при трении с помощью схематичной коррозионной поляризационной диаграммы (рис. 9). Точка 1 пересечения кривых  $K_1$  и  $A_1$  отвечает току саморастворения контактной коррозии. При трении происходит сдвиг потенциала анода в точку  $\phi_{A,тр}$  и изменение характера поляризационной кривой. Если анод сохраняет склонность к пассивации, то анодная кривая имеет вид, подобный кривой  $A_2$ . Однако чаще анод при трении находится в активном состоянии, и поляризационная кривая имеет вид, подобный кривой  $A_3$ . При неизменном катодном процессе ток саморастворения при трении возрастает (переход от точки 1 к точке 4). Если же трение повышает эффективность катода (кривые  $K_2$  и  $K_3$ ), то коррозионный ток пары сильно растет (точки 5 и 6). В случае, когда пассивность при трении сохраняется, коррозия увеличивается незначительно (ср. точки 3 и 7) и практически не зависит от катодного процесса (точки 7, 8). Если же пассивность при трении нарушается, то происходит максимальный рост тока саморастворения (точки 3 и 6).

Коррозионный ток будет тем больше, чем выше начальная разность  $\phi$ , чем меньше поляризуемость электродов и омическое сопротивление и чем больше площадь катода. При коррозионно-механическом изнашивании большую роль играет свободная поверхность, которая чаще всего и является катодом. Очень хорошо влияние свободной поверхности на

$U_2$  и  $U_1$  при трении в морской воде представлено в работе [34]. Показано, что увеличение отношения  $F_2/F_1$  от 0 до 8 способствовало примерному трехкратному росту  $U_1$ , в то же время интенсивность  $U_2$  повысилась лишь на 18%. Увеличение свободной поверхности  $F_2$ , т. е. макрокатода, повышает скорость коррозии направляющей, протекавшей весьма интенсивно, так как продукты коррозии непрерывно разрушались и удалялись поступательно движущимися ползунами. В то же время ползун корродировал в меньшей степени из-за плохого доступа среды в зазор между элементами пары трения. Авторы работы [34] установили, что коррозионный фактор определяет интенсивность износа только при малых давлениях.



Скорость коррозии при трении зависит от величины  $K_{\text{вз}}$ , которая может изменяться в пределах от 0 до 1 (рис. 10). От величины  $K_{\text{вз}}$  зависит соотношение анодных и катодных участков. Если рассматривать пару трения как коррозионный макроэлемент, то один из компонентов будет анодом с потенциалом  $\varphi_A$ , второй — катодом ( $\varphi_K$ ), а в зо-

Рис. 9. Коррозионная диаграмма при трении металлов:  $K_2, K_3, K_4, A_2, A_3$  — катодные и анодные поляризационные кривые при трении; 1—8 — точки пересечения соответствующих катодных и анодных кривых

не трения устанавливается  $\varphi_{\text{ТР}}$  (рис. 10). В зависимости от его знака и величины поверхности трения компонент может быть анодом или катодом, что определяет протекание процессов активации или пассивации на фрикционном контакте. В принципе возможны такие варианты: 1) свободная поверхность и поверхность трения находятся в активном состоянии; 2) свободная поверхность в пассивном (катод), поверхность трения в активном (анод) состоянии; 3) наоборот, свободная поверхность в активном, а поверхность трения в пассивном состоянии; 4) обе поверхности в пассивном состоянии. Последние два случая возможны, если трение инициирует процессы пассивации (трибохимические реакции, например, трибополимеризация и др.). Максимальной скоростью коррозии будет во втором случае, когда реализуется ситуация, представленная на диаграмме точкой  $b$  (рис. 9), причем здесь эффект трибокоррозии

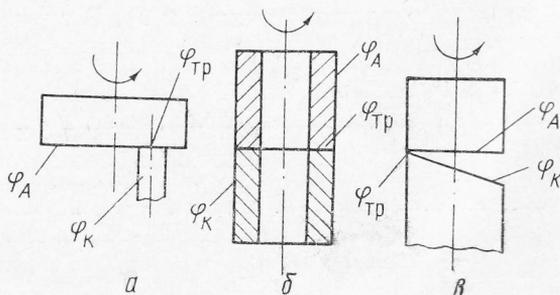


Рис. 10. Схемы торцевого трения с различными  $K_{\text{вз}}$ :  $a$  —  $K_{\text{вз}} < 0,5$ ;  $\delta$  —  $K_{\text{вз}} > 1$ ;  $\beta$  — макроприработка

будет тем больше, чем меньше  $K_{вз}$ . При  $K_{вз} \rightarrow 1$  затрудняется доступ среды во фрикционный зазор; при  $K_{вз} \rightarrow 0$  поверхность, активированная трением, выходя из зоны трения, мгновенно оmyвается значительным количеством электролита, что повышает скорость коррозии. Существенную роль при коррозионно-механическом изнашивании играют процессы макро- и микроприработки. При макроприработке (рис. 10, в)  $K_{вз}$  изменяется от 0 до 1. С ростом  $K_{вз}$  площадь катода уменьшается, доступ среды затрудняется, и скорость коррозии замедляется. При микроприработке устанавливается так называемая равновесная шероховатость поверхности [35]. При этом увеличивается площадь фактического контакта, которая составляет не более 0,01—0,1 номинальной площади. Отсюда ясно, что соотношение анодных (зона контакта микронеровностей) и катодных участков практически остается постоянным, т. е. при микроприработке  $K_{вз}$  не играет такой значительной роли, как при макроприработке. Протекание коррозии при формировании равновесной шероховатости в большей степени определяется частотой и амплитудой колебаний  $\varphi$ . Равновесная шероховатость с этой точки зрения — это такая шероховатость, которая обеспечивает колебание  $\varphi$ , способствующее протеканию избирательной адсорбции определенных компонентов среды, ингибирующих коррозионные процессы при трении.

Анализ приведенных схем показывает, что общепринятая точка зрения об обязательном резком увеличении скорости коррозии при трении не всегда выполняется. И возможны такие ситуации (случаи 3, 4), когда коррозия будет снижаться. Именно к этому необходимо стремиться при разработке методов борьбы с коррозионно-механическим изнашиванием.

## 6. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ТРЕНИЕМ И ИЗНАШИВАНИЕМ МАТЕРИАЛОВ

В области исследования электрохимических процессов при трении металлов можно выделить два взаимосвязанных направления: использование электрохимических параметров для получения информации о контактных процессах; попытка управления трением и изнашиванием материалов с помощью электрохимических методов. Второе направление — активное вмешательство в ход электрохимических процессов на фрикционном контакте — получило значительно меньшее развитие, чем первое, хотя представляется достаточно перспективным. Рассмотрим некоторые методы такого вмешательства, разрабатываемые в настоящее время.

*Поляризация фрикционной системы от внешнего источника.* Метод заключается в том, что  $\varphi$  системы с помощью внешнего источника поляризации (поляризатора) сдвигается в оптимальную для протекания процесса трения и изнашивания область и поддерживается на заданном уровне во время работы пары трения. Для реализации метода необходимо проведение исследований по выявлению оптимальных  $\varphi$  для различных условий работы пар трения, а также создание удобных и компактных поляризаторов. Поляризация фрикционной системы преследует различные цели: снизить поверхностную энергию, улучшить смачиваемость и адсорбцию компонентов среды и др. Частными случаями этого метода является анодная и катодная защита. Последняя нашла некоторое применение для предохранения от коррозии обсадных колонн нефтяных скважин [34]. В работе [10] катодная защита была применена при трении полимера о хром и сталь в среде масляно-водяной эмульсии. При  $\varphi < -950$  мВ происходит торможение коррозии, в результате чего износ снижается почти в 2 раза. Важно подчеркнуть, что эффект наблюдался

лишь в том случае, когда к эмульсии добавлялись катионы, и отсутствовал при стабилизации эмульсии анионами. Перспективным является пользование поляризации с целью повышения производительности и качества обработки металлов резанием в средах водных СОЖ [36]. Следует отметить, что поляризация с помощью вспомогательного третьего электрода может быть с успехом использована и тогда, когда один из элементов пары трения является неэлектропроводным (при трении пластмасса — металл, при обработке металлическим инструментом электродов или при использовании минералокерамики, при абразивной обработке и др.).

*Протекторная защита.* При коррозионно-механическом изнашивании для подавления коррозии в качестве защитных протекторов можно применять такие металлы, как цинк, магний, алюминий и их сплавы. Примером успешного применения протекторной защиты при трении могут служить результаты опытов Н. Д. Томашова и В. Г. Сапожников [37], которые показали, что при установке цинкового протектора износы образцов при трении в нейтральном солевом растворе уменьшились в 6-9 раз по сравнению с износом без протектора. Положительные результаты также были получены в работе [24].

*Оптимальное соотношение площадей трущейся и свободной поверхностей.* В работе [34] была показана роль свободной поверхности при коррозионно-механическом изнашивании, которая часто является эффективным катодом. Так, Г. Е. Лазарев с сотрудниками [22] показал, что при трении стали по керамике с увеличением нетрущейся поверхности металла растет скорость коррозионно-механического изнашивания на дорожке трения.

*Сдвиг  $\phi$  с помощью специальных добавок в электролит.* В тех случаях, когда это допускается, можно регулировать смазочное действие путем сдвига  $\phi$  в оптимальную область с помощью различных добавок в электролит. Видимо, наибольшее распространение этот метод может найти при синтезе смазочных и смазочно-охлаждающих средств.

*Применение ингибиторов коррозии.* Этот метод по своей идее близок к предыдущему, но цель его более узкая: замедлить коррозию при коррозионно-механическом изнашивании с помощью ввода в среду специальных поверхностно-активных веществ. Известны примеры успешного применения ингибиторов коррозии при трении [38]. Однако следует отметить, что так как большинство ингибиторов коррозии разработано для уменьшения скорости коррозии, многие из них не обладают хорошими смазочными свойствами, а в некоторых случаях резко ухудшают антифрикционные свойства. Так, например, один из распространенных ингибиторов — нитрит натрия — ухудшает смазочные свойства электролитов, увеличивая интенсивность изнашивания [38] и коэффициент трения. По-видимому, в случае коррозионно-механического изнашивания необходимо говорить о создании веществ — «ингибиторов изнашивания», обладающих хорошими как антифрикционными, так и антикоррозионными свойствами.

В заключение укажем основные задачи, которые, по нашему мнению, следует решить при исследовании электрохимических явлений, протекающих при трении и изнашивании металлов в электролитах.

1. Раскрытие физической природы влияния электродных потенциалов на процессы трения и изнашивания металлов в электролитах.

2. Широкое использование и стандартизация потенциостатического метода исследования процесса трения металлов в электролитах.

3. Разработка методики выбора материалов для пар трения, работающих в условиях коррозионно-механического изнашивания с исполь-

зованием электрохимических методов определения скорости коррозии при трении.

4. Разработка электрохимических методов управления процессами трения и изнашивания, которые могли бы быть использованы в промышленности.

### Обозначения

$\sigma$  — свободная энергия поверхности электрода;  $e$  — электрический заряд единицы поверхности электрода;  $\varphi$  — электродный потенциал, измеренный по отношению к некоторому электроду сравнения;  $\Gamma_i$  — адсорбция  $i$ -го компонента раствора;  $\mu_i$  — химический потенциал раствора;  $\varphi_0$  — потенциал, при котором поверхность имеет нулевой заряд;  $\Pi\Phi_I$  и  $\Pi\Phi_{II}$  — скачки потенциала;  $\varphi_{II}$  — контактная разность потенциалов;  $\Delta\varphi_{ом}$  — омическое падение напряжения;  $\varphi_з$  — потенциал зачистки;  $\varphi_{тр}$  — потенциал трения;  $s$  — микроподача шлифовального круга;  $v$  — критическая скорость;  $i_K$  — скорость коррозии;  $d\varphi/di$  — тангенс угла наклона касательной к поляризационной кривой;  $R_{II}$  — поляризационное сопротивление;  $k_1$  — коэффициент пропорциональности;  $I$  — величина тока;  $f$  — коэффициент трения;  $\varphi_A$  и  $\varphi_K$  — стационарные потенциалы анодных и катодных участков двух металлов, находящихся в контакте;  $A_1$  и  $K_1$  — анодная и катодная поляризационные кривые при отсутствии трения;  $F_1, U_1$  — поверхность контакта и интенсивность изнашивания направляющей;  $F_2, U_2$  — поверхность контакта и интенсивность изнашивания ползуна;  $K_{вз}$  — коэффициент взаимного перекрытия трущихся поверхностей;  $W$  — весовой износ.

### Nomenclature

$\sigma$  — free surface of electrode;  $e$  — electric charge of unit surface of electrode;  $\varphi$  — electrode potential measured relatively to standard electrode;  $\Gamma_i$  — adsorption of  $i$ -th component of solution;  $\mu_i$  — chemical potential of solution;  $\varphi_0$  — potential of zero surface charge;  $\Pi\Phi_I$  and  $\Pi\Phi_{II}$  — potential barriers;  $\varphi_{II}$  — contact potential difference;  $\Delta\varphi_{ом}$  — ohmic potential drop;  $\varphi_з$  — potential of cleaning-up;  $\varphi_{тр}$  — friction potential;  $s$  — microsupport of polishing stone;  $v$  — critical speed;  $i_K$  — corrosion rate;  $d\varphi/di$  — derivative of  $\varphi$  with respect to  $i$ , characterised incline of tangent to polarization curve;  $R_{II}$  — polarization resistance;  $k_1$  — coefficient of proportionality;  $I$  — value of current;  $f$  — coefficient of friction;  $\varphi_A$  and  $\varphi_K$  — stationary potentials of anode and cathode plots of contacted metals;  $A_1$  and  $K_1$  — anode and cathode static polarization curves;  $F_1, U_1$  — contact surface and wear rate of slide;  $F_2, U_2$  — contact surface and wear rate of slider;  $K_{вз}$  — coefficient of mutual covering of friction surfaces;  $W$  — weight wear.

### Figure Captions

Fig. 1. Shorted unit of metal (I)—electrolyte (III)—metal (II) circuit.

Fig. 2. Scheme of test potentiostatic device for friction in electrolyte environment.

Fig. 3. Effect of surface cleaning-up speed on anode polarization: 1— $v=11$  and 12 m/s; 2—6.4; 3—4.8; 4—3.2; 5—0.8; 6—0.4; 7—curve for uncleaned surface.

Fig. 4. Determination of corrosion rate by extrapolation of anode (1', 2', 3') and cathode (1, 2, 3) polarization curves for Steel P18—Steel 45 friction couple in 0.5 normal solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 1, 1'—friction ( $p=0.2$  MPa,  $v=0.8$  m/s); 2, 2'—mixing ( $v=0.8$  m/s); 3, 3'—static conditions (contact pressure  $p=0.2$  MPa).

Fig. 5. Test device scheme for measurement of corrosion rate by polarization resistance method (a) and test data for static conditions (б) and friction (в): 1—static data for lower specimen cleaned by abrasive paper with small grains; 2—static data for rubbing lower specimen; 3—static data for contacted specimens under working load; 4—friction with rotation speed of upper specimen 200 cycles per minute and load 80 N.

Fig. 6. Dependence of friction moment  $M$ , wear  $W$ , microhardness  $H$  and current density on potential for abrasion of bronze Br. OCS-6-6-6 in normal solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Speed is  $v=\text{m/s}$ : 1, 2—polarization curves for cleaned and uncleaned surface; 3—friction moment,  $p=0.8$  MPa; 4—wear,  $p=0.2$  MPa; 5—microhardness,  $p=0.2$  MPa.

Fig. 7. Dependence of friction moment  $M$  and current density on potential of cleaning of steel 40H13 by abrasive stone  $v=0.45$  m/s,  $p=0.2$  MPa.

Fig. 8. Fatigue and electrochemical nature of corrosive-mechanical wear (scheme).

Fig. 9. Corrosion diagram of metal friction  $K_2, K_3, K_4, A_2, A_3$ —anode and cathode polarization curves in friction; 1—8—points of curves crossings.

Fig. 10. Schemes of butt-end friction with different values of  $K_{вз}$ : а— $K_{вз}<0.5$ ; б— $K_{вз}>1$ ; в—macroscopic running-in.

## Summary

The paper presents results of investigation of electrochemical processes in bound friction. It is shown that value of electrode potential strongly effects on deformation fracture and friction of metals in electrolytes. Test methods for electrochemical and corrosion processes in friction are described. Hypothesis of fatigue and electrochemical nature of wear in electrolytes is proposed. Some methods of wear and force of friction reduction are described.

## Литература

1. Лихтман В. И., Шукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика материалов.— М., Изд-во АН СССР, 1962.
2. Карпенко Г. В. Влияние среды на прочность и долговечность металлов.— Киев Наукова думка, 1976, 126 с.
3. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии.— М., Металлургия 1974, 232 с.
4. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия.— М., Высшая школа, 1969, 509 с.
5. Ребиндер П. А., Венстрем Е. К. Электрокапиллярный эффект понижения твердости металлов.— ЖФХ, 1945, т. 19, № 1.
6. Шукин Е. Д., Смирнова Н. В. Об ускорении ползучести металлических монокристаллов при электрическом зарядении их поверхности.— Физико-химическая механика материалов, 1967, т. 3, № 1.
7. Кукоз Ф. И., Семенченко С. А. Определение потенциалов нулевого заряда твердых электродов по скорости их диспергирования в ультразвуковом поле.— Электрохимия, 1965, т. 1, вып. 2.
8. Bokris I. O., Parry-Jounes R. Determination of the Relative Electrode Potential of an Uncharged Metall in Solution.— Nature, 1953, v. 171, 4360, 930.
9. Bowden F. P., Young L. Influence of interfacial potential on friction and surface damage.— Research, London, 1950, v. 3, p. 235.
10. Jzermans A. B. Corrosive wear of chromium and steel in textile machinery.— Wear, 1969, v. 14.
11. Clark R. E. D. The influence of electric potentials upon friction.— Transaction Faraday Soc., 1946, v. 42, p. 449.
12. Staicopolus D. H. Electrocapillary studies on solid metal.— J. Electrochem. Soc., 1961, v. 108, p. 900.
13. Герасимов В. В., Герасимова В. В. Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющих сталей.— М., Металлургия, 1976, 176 с.
14. Постников С. Н. Электрические явления при трении и резании.— Горький, Волго-Вятское книжное изд-во, 1975, 280 с.
15. Васильев И. В. К методике испытания материалов на изнашивание при трении в агрессивной среде.— В сб.: Трение и износ в машинах, т. XV. М., Изд-во АН СССР, 1962.
16. Костецкий Б. И., Натансон М. Э., Бершадский Л. И. Механохимические процессы при граничном трении.— М., Наука, 1972, 170 с.
17. Гохштейн А. Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция.— М., Наука, 1976, 400 с.
18. Шпеньков Г. П. Физикохимия трения (применительно к избирательному переносу и водородному износу).— Минск, Изд-во БГУ им. В. И. Ленина, 1978, 208 с.
19. Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыксин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях в электрохимической защите.— Л., Химия, 1972, 239 с.
20. Томашов Н. Д., Вершинина Л. П. Исследование кинетики и механизма электродных процессов методом непрерывного обновления поверхности металла под воздействием.— В кн.: Новые методы исследования коррозии металлов. М., Наука, 1973.
21. Мачевская Р. А., Турковская А. В. Трение и износ сталей в агрессивных средах.— Химическое и нефтяное машиностроение, 1965, № 4, с. 32—35.
22. Лазарев Г. Е., Шипилов В. Д., Харламова Т. Л., Верейкин В. И. Проявление контактной коррозии при трении.— Химическое и нефтяное машиностроение, 1978, № 5.
23. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов.— М., Металлургия, 1976, 472 с.
24. Waterhouse R. V. Tribology and electrochemistry.— Tribology, 1970, v. 3.
25. Кузнецов В. А., Герасименко Ю. С. и др. Применение метода поляризационного сопротивления для измерения скорости коррозии стали в эмульсионных смазочно-охлаждающих жидкостях.— В сб.: Труды Всесоюзного объединения «Нефтехим». М., Химия, 1973, вып. 5.
26. Stern M.—Corrosion, 1958, v. 14, N 9.
27. Дзюб А. Г., Кузнецов В. А., Прейс Г. А. Исследование скорости коррозии при трении.— В сб.: Проблемы трения и изнашивания, 1980, вып. 17.

28. Портер А. И., Прейс Г. А., Сологуб Н. А. Влияние электрохимических процессов на субмикроструктуру поверхностей трения.— В сб.: Проблемы трения и изнашивания, 1975, вып. 7, с. 59—65.
29. Гаркунов Д. Н., Крагельский И. В., Поляков А. А. Избирательный перенос в узлах трения.— М., Транспорт, 1969, 103 с.
30. Воронков Б. Д., Лебедев Б. И. Избирательный перенос при трении в коррозионно-активной среде.— Тезисы докладов конференции «Электрохимические процессы при трении и использование их для борьбы с износом». Одесса, 1973, с. 136—137.
31. Исследование водородного износа.— М., Наука, 1977, 84 с.
32. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы.— М., Металлургия, 1973, 232 с.
33. Крагельский И. В. Трение и износ.— М., Машиностроение, 1967, 480 с.
34. Круман Б. Б., Крупицына В. А. Коррозионно-механический износ.— М., Машиностроение, 1968, 104 с.
35. Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С. Основы расчетов на трение и износ.— М., Машиностроение, 1977, 526 с.
36. Сафронов В. Г., Симонян Р. В., Рутман П. А. Влияние поляризации на обрабатываемость инструментальных материалов при алмазном шлифовании.— Алмазы, 1972, № 8.
37. Томашов Н. Д., Сапожникова В. Г. Протекторная защита стальных валов от износа истиранием в морской воде.— Судостроение, 1940, № 4—5, с. 228—233.
38. Зарецкий Е. М., Кацер И. М., Петрова О. А. О влиянии замедлителей коррозии на коррозионно-механический износ.— ДАН СССР, 1960, т. 135, № 4, с. 890—892.

18.06.79.

*Технологический институт пищевой промышленности,  
г. Киев*