

8. Zmiany struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich w wyniku eksploatacji

8.1. Ogólna klasyfikacja zmian struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich w wyniku eksploatacji

Rozważania nad kształtowaniem struktury i własności metalowych materiałów inżynierskich oraz ich powierzchni zwykle sprowadzają się do analizy mechanizmów związanych z różnymi procesami technologicznymi oraz ich wpływu na strukturę tych materiałów i na ich własności. Oczywiście są zatem w tym kontekście rozważania dotyczące znaczenia krystalizacji metali i stopów oraz tworzenia szkieł metalicznych, metalurgii proszków, mechanizmów odkształcenia plastycznego na zimno i na gorąco, procesów aktywowanych cieplnie następujących po odkształceniu plastycznym, przemian fazowych podczas obróbki cieplnej i cieplno-mechanicznej, a także zjawisk fizykochemicznych związanych z wytwarzaniem warstw powierzchniowych. Wykorzystując te przemiany i zjawiska kształtuje się strukturę, a przez to i własności materiałów inżynierskich przed przystąpieniem do ich użytkowania w warunkach eksploatacji [8,17,959].

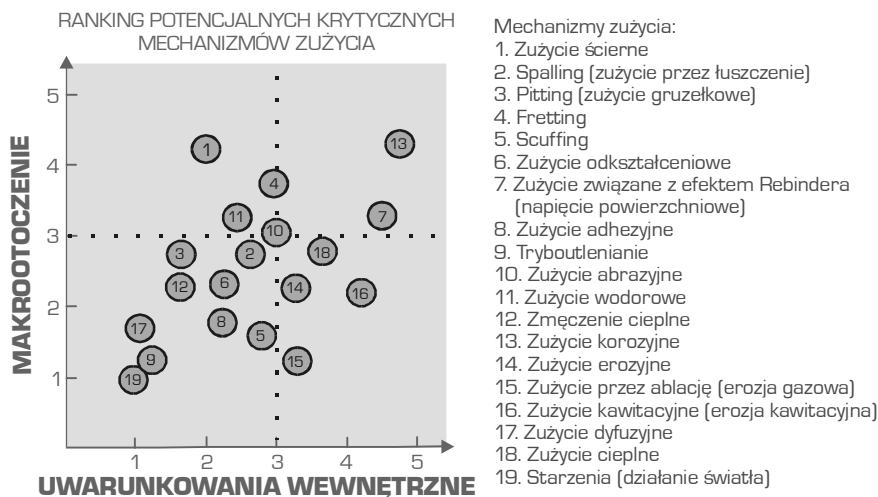
Należy sobie jednak zdawać sprawę, że wielokrotnie w trakcie użytkowania, w strukturze materiałów inżynierskich i ich powierzchni występują istotne zmiany, spowodowane warunkami i samym faktem eksploatacji. Nie wystarczy zatem sprawdzić, czy struktura materiału inżynierskiego, poddana odpowiednim procesom technologicznym wykazuje pożądane własności. Własności te ulegają bowiem zmianom w miarę upływu czasu eksploatacji, nierzadko ulegając degradacji i to znaczącej. Przykładowo, bardzo często w wyniku zmian następujących w wyniku eksploatacji, zmniejsza się przekrój czynny materiału i produkt może przenosić rzeczywiste obciążenia znacznie mniejsze od pierwotnie zakładanych, co oczywiście zawsze zagraża poważną awarią produktu, a rezerwy poczynione w obliczeniach inżynierskich, przez zastosowanie tzw. współczynników bezpieczeństwa, są bardzo często niewystarczające. Warto zwrócić uwagę, że statyczne obciążenie eksploatowanego elementu przy naprężeniu rozciągającym, skręcającym, zginającym lub przy złożonym stanie naprężeń, w razie przekroczenia granicy plastyczności wywołuje w materiale mechanizmy odkształcenia plastycznego na zimno, przez odpowiednio poślizg lub bliźniakowanie, co oczywiście znacząco wpływa na zwiększenie gęstości wad budowy krystalicznej, a zwłaszcza dyslokacji. W wyniku tego następuje nieodwracalne zmniejszenie wydłużenia i przewężenia, czemu towarzyszy tworzenie

się szyjki w razie rozciągania i zmniejszanie czynnego przekroju tak silnie obciążonego elementu, a nawet wewnętrzne pęknięcia w materiale, rozpoczynające proces dekohezji takiego elementu. Wspomniane zmiany struktury mogą również decydować o zwiększeniu gęstości, a zwłaszcza krytycznych rozmiarów pęknięć, co może zadecydować o pogorszeniu odporności na pęknięcie. Eksploatacja w bardziej złożonych warunkach niż uprzednio podane, w znacznie większym stopniu decyduje o zmianach struktury, co oczywiście wymaga szczegółowej analizy w przypadku projektowania każdego produktu. Na rysunku 199 przeanalizowano wzajemne oddziaływanie wybranych mechanizmów zużycia materiałów inżynierskich ze względu na makrootoczenie i warunki wewnętrzne. W celu uwzględnienia tych złożonych czynników strukturalnych, wywołanych warunkami eksploatacyjnymi, w projektowaniu materiałowym, ze względu na własności powierzchni, w dalszej części przedstawiono:

- zużycie trybologiczne,
- zużycie nietrybologiczne.

Procesy **zużycia trybologicznego**, które zwykle są częstą, chociaż pośrednią przyczyną niesprawności i niezdatności maszyn i urządzeń, związane ze **zużyciem mechanicznym** można podzielić na:

- **zużycie ściernie,**
- **zużycie przez abrazję,**



Rysunek 199. Analiza wzajemnych zależności wybranych mechanizmów zużycia materiałów inżynierskich ze względu na makrootoczenie i warunki wewnętrzne [20]

- zużycie zmęczeniowe,
- zużycie ścierno-adhezyjne,
- zużycie adhezyjne,
- zużycie z udziałem utleniania,
- zużycie wodorowe.

Do podstawowych rodzajów **zużycia nietrybologicznego** zaliczana jest:

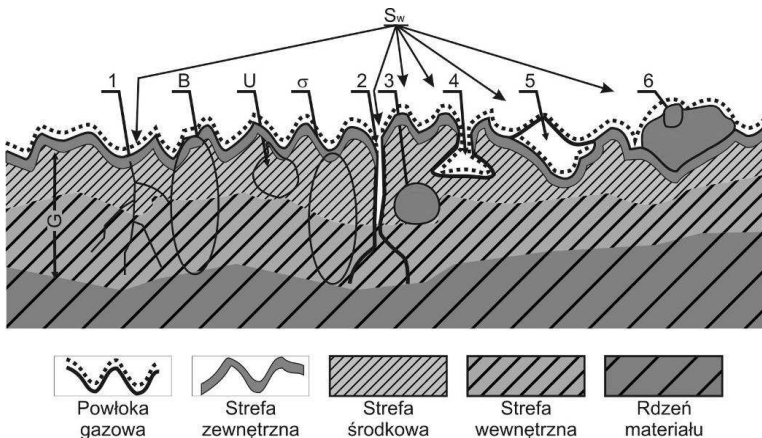
- **korozja,**
- **zużycie erozyjne,**
- **ablacja,**
- **zużycie kawitacyjne,**
- **zużycie dyfuzyjne,**
- **zużycie cieplne**
- **zużycie odkształceniowe.**

Podział logiczny na wymienione części nie znajduje jednak pokrycia w strukturze rozdziałów książki. Zużycie trybologiczne opisano w jednym rozdziale, natomiast zużycie nietrybologiczne opisano w kilku rozdziałach. Omówione w niniejszej książce rodzaje zużycia w większości przypadków nie występują pojedynczo, tworząc natomiast hybrydowe mechanizmy oddziałujące grupowo na powierzchnie elementów. Typowym przykładem jest proces obróbki skrawaniem, w którym w zależności od własności materiału obrabianego, materiału narzędzia i przede wszystkim warunków skrawania, występują równocześnie i to ze zmienną intensywnością, różne rodzaje zużycia. Z tego względu ponadto opisano również w odrębnych rozdziałach:

- zużycie i niszczenie narzędzi skrawających,
- zużycie narzędzi do pracy na gorąco.

Rodzi się oczywiście pytanie, czy i w jakim stopniu można akceptować zmiany struktury, zwłaszcza powierzchni, wywołane warunkami eksploatacyjnymi, i kiedy ewentualnie należy uznać, że dany materiał, a właściwie wyprodukowany z niego produkt, w wyniku tych właśnie zmian strukturalnych musi być wyłączony z dalszej eksploatacji. Można również zastanawiać się, czy są jakiegokolwiek możliwości rewitalizacji, choćby niektórych materiałów lub wytworzonych z nich produktów, jakie procesy technologiczne można w tym celu zastosować i czy znajduje to uzasadnienie ekonomiczne. Projektowanie materiałowe niemal wszystkich produktów musi zatem dotyczyć uwzględnienia zmian struktury i własności materiałów, które

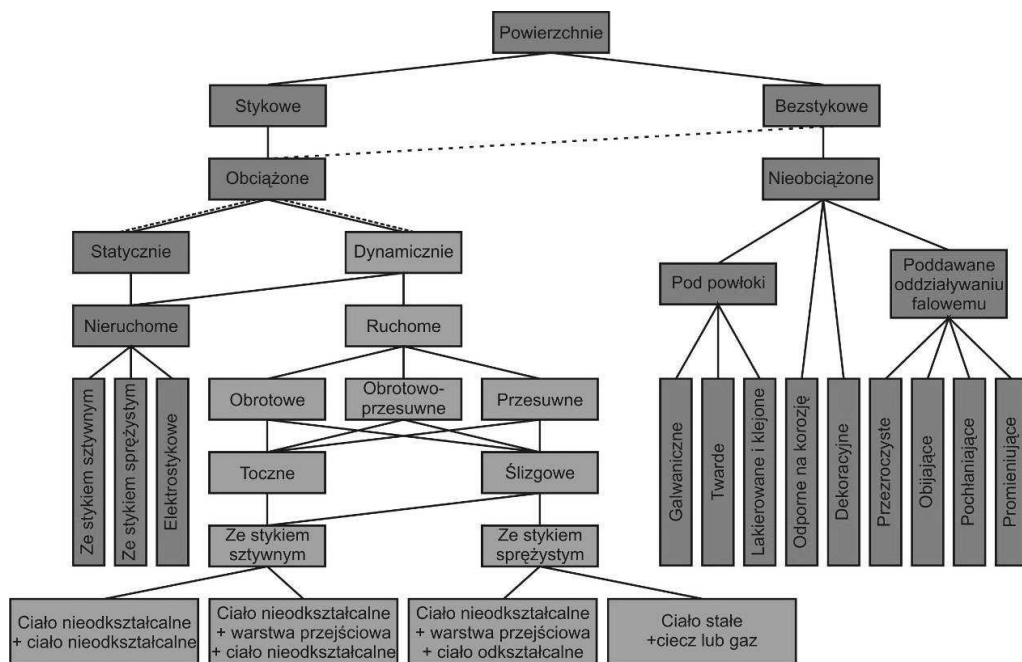
następują w warunkach eksploatacji, inaczej mówiąc produkty należy projektować również ze względu na rodzaj i warunki ich eksploatacji, co stanowi ważny aspekt projektowania inżynierskiego produktów. Zużycie, uszkodzenie i dekohezja materiałów inżynierskich w wyniku eksploatacji w wybranych warunkach wpływają na zmiany ich struktury, kształtując w ten sposób własności, zwłaszcza użytkowe materiałów inżynierskich, niejako dynamicznie. Wymaga to oczywiście przewidywania tych zmian struktury przez projektantów produktów już na etapie projektowania materiałowego, gdyż trwałość i niezawodność produktów oraz ich elementów w warunkach eksploatacji lub użytkowania, stanowi najważniejsze kryterium doboru materiałów inżynierskich. Ściśle wiąże się z tym modelowanie warunków eksploatacyjnych produktów w zależności od warunków pracy oraz mechanizmów zużycia i dekohezji materiałów inżynierskich oraz metody badania własności materiałów, gdyż jest oczywistym, że materiały inżynierskie powinny spełniać oczekiwania związane z realizacją funkcji użytkowych produktów. W szczególności aspekty te dotyczą powierzchni produktów i materiałów inżynierskich, jej kształtowania w procesach technologicznych oraz zmian zachodzących w trakcie eksploatacji. Struktura powierzchni wywiera wpływ na możliwości doboru odpowiednich procesów wytwarzania produktów oraz wraz w znacznej mierze z jakością powierzchni decydują o mechanizmach zużycia produktów, a zatem o warunkach i czasokresie ich eksploatacji. Warstwę wierzchnią materiału charakteryzuje nie tylko kształt, chropowatość i wygląd,



Rysunek 200. Model warstwy wierzchniej (WW) ciała stałego; G – grubość warstwy wierzchniej, 1 – mikropełnięcia, B – struktura warstwy wierzchniej, U – utwardzenie (umocnienie) strefy środkowej, σ – naprężenia własne warstwy wierzchniej, 2 – szczelina, 3 – rzadzizna, S_w – skażenia warstwy wierzchniej, 4 – pory, 5 – wyrwa, 6 – wtrącenie (według materiałów Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej)

ale również pozostałe własności całkowicie odmienne od własności rdzenia materiału, które w znaczący sposób wpływają na różnorodność mechanizmów zużywania się materiałów inżynierskich i ich warstw powierzchniowych, tj. tarcie, zmęczenie, korozję, erozję, dyfuzję, przewodność i inne (rys. 200).

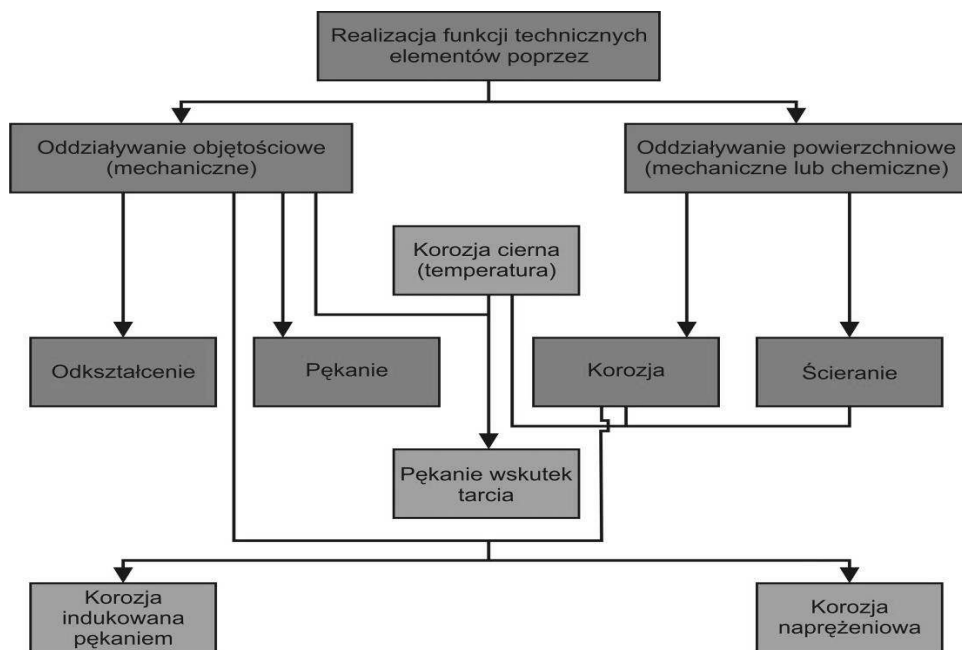
Pomimo że warstwy wierzchniej elementów nie można wykonać niezależnie od podłoża, to jednak wymagania stawiane rdzeniom produktów są zazwyczaj odmienne od stawianych powierzchni [301]. Różnorodność form zużycia materiałów inżynierskich wymaga wykonywania szeroko zakrojonych prac badawczych dotyczących uszkodzenia warstw powierzchniowych. Najczęściej badane są mechanizmy trybologiczne, wywoływane procesami tarcia, ponieważ stanowią one około 80% ogółu wszystkich przypadków zużycia i uszkodzenia. Zużycie powierzchni ciała stałego odnosi się przede wszystkim do procesu eksploatacji maszyn i urządzeń i w efekcie do koniecznych czynności serwisowych bądź w skrajnym przypadku do wymiany uszkodzonego elementu. Projektując poszczególne zespoły maszyn i całe urządzenia należy zwracać szczególną uwagę na odporność pracujących elementów na uszkodzenia zarówno trybologiczne (mechaniczne, zmęczeniowe, adhezyjne i inne) jak i nietrybologiczne (korozja, dyfuzja, kawitacja i inne), a zwłaszcza na uszkodzenia, które występują



Rysunek 201. Uogólniona klasyfikacja powierzchni konstrukcyjnych [960]

na powierzchni i to z dwóch co najmniej powodów, ponieważ wielokrotnie to właśnie trwałość powierzchni przesądza o dalszej możliwości eksploatacji produktu, a z drugiej strony bardzo często uszkodzenia inicjują właśnie na powierzchni produktów. Ze względu na specyficzne cechy powierzchni, ujawniające się w różnych warunkach eksploatacyjnych ogólnie można sklasyfikować powierzchnie robocze jako: powierzchnie stykowe i bezstykowe, ruchome i nieruchome, obciążone i nieobciążone, nie tylko mechanicznie, ale także oddziaływaniem falowym przy użyciu fal świetlnych, dźwiękowych, elektromagnetycznych, a także cieplnych, a w związku z tym powierzchnie reagujące na działanie falowe mogą być przezroczyste, odbijające, pochłaniające lub promieniujące [960-964] (rys. 201).

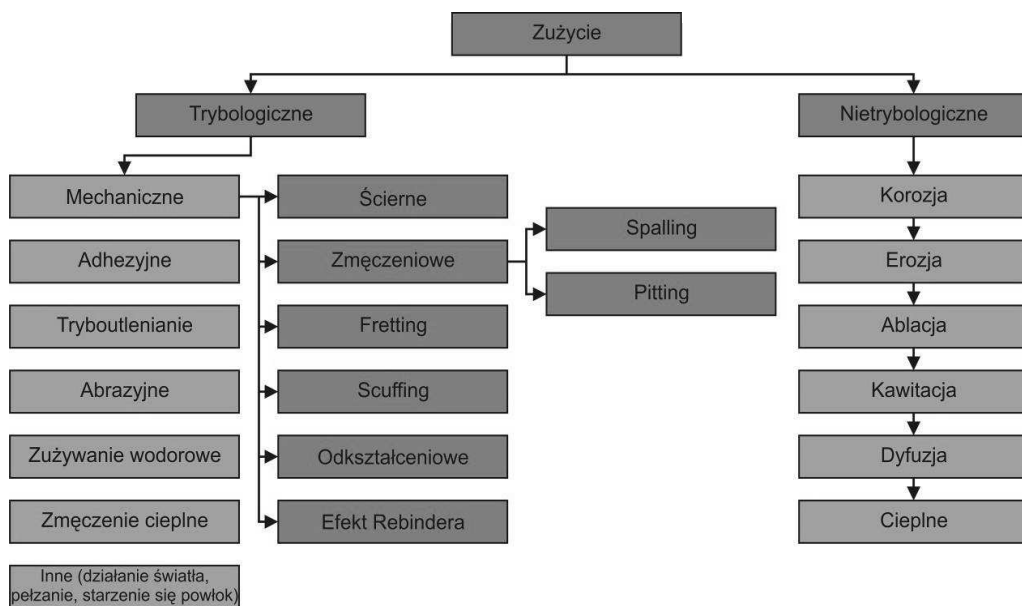
Zużyciem jest uszkodzenie powierzchni ciała stałego, polegające na stopniowej utracie materiału z warstwy wierzchniej spowodowanej jej współdziałaniem (m.in. ruchem) lub reakcją chemiczną z innym elementem lub ośrodkiem będącym z nim w kontakcie. Podczas zużycia następuje, w długim czasie, stopniowe zmniejszanie się masy i zmiana wymiarów przedmiotu. Proces ten występuje podczas kontaktu powierzchni z metalami, niemetalami, przepływającymi cieczami, cząstkami stałymi lub kroplami cieczy w przepływającym gazie. Zużycie obejmuje również utlenianie i korozję oraz pękanie, zmęczenie, pseudoskrwanie



Rysunek 202. Współzależność oddziaływań powierzchniowych i objętościowych [965]

i odkształcenie spowodowane twardymi cząstkami. Zużyciem określa się proces zmian w warstwie wierzchniej ciała stałego, czego skutkiem jest zużycie mierzone objętościowo, powierzchniowo, liniowo lub masowo (rys. 202).

Przyjmując jako kryterium przyczyny, wyróżnia się zużycie trybologiczne i nietrybologiczne, a najważniejsze mechanizmy i warunki zużycia, jakie występują w przypadku materiałów inżynierskich i ich powierzchni przedstawiono na rysunku 203, przy czym ze względu na specyfikę podejścia w niniejszej książce opisano tylko te mechanizmy i rodzaje zużycia, które są związane wyłącznie z powierzchnią.



Rysunek 203. Najważniejsze mechanizmy i warunki zużycia, jakie występują w przypadku materiałów inżynierskich i ich powierzchni

8.2. Zużycie trybologiczne

W skali światowej ok. 30-50% energii produkowanej corocznie pochłaniają opory tarcia, a związane z tym zużycie powoduje konieczność okresowej wymiany elementów, zespołów lub urządzeń, co w konsekwencji jest przyczyną postępującego zużycia maszyn i corocznego eliminowania setek tysięcy maszyn, co wielokrotnie przewyższa koszty produkcji [966-969]. Nauką o tarcu i procesach towarzyszących tarcu jest **trybologia**, której zakres nie ogranicza się tylko do procesów tarcia w maszynach, lecz dotyczy także wszystkich procesów tarcia w przyrodzie

i technice. Ważnymi zjawiskami towarzyszącymi tarcia, o dużym znaczeniu technicznym, są procesy zużywania materiałów trących oraz smarowanie.

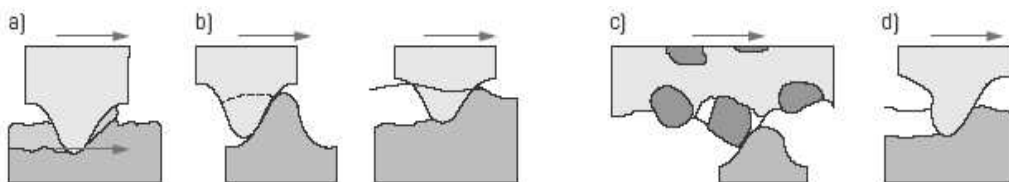
Zużycie trybologiczne jest rodzajem zużycia spowodowanego procesami tarcia, w którym następuje zmiana masy oraz struktury i fizycznych własności warstw wierzchnich obszarów styków. Intensywność zużycia trybologicznego zależy od odporności obszarów tarcia warstw wierzchnich oraz od rodzaju oddziaływania. Zużycie trybologiczne jako efekt tarcia obejmuje bowiem fizyczne, chemiczne i mechaniczne oddziaływania między warstwami wierzchnimi ruchomych elementów maszyn oraz innych elementów ruchomych. Najważniejsze z nich, które dotyczą inżynierii powierzchni omówiono w niniejszym rozdziale.

Zużycie ściernie ma miejsce, gdy w obszarach tarcia współpracujących elementów występują utwardzone albo luźne cząstki ścierniwa, lub wystające nierówności twardego materiału [8,10]. Zużycie ściernie może następować przez:

- ziarna umocowane we współpracujących powierzchniach,
- luźne pojedyncze ziarna ściernie, w tym także powstające w obszarze tarcia w wyniku utleniania produktów zużycia,
- warstwę ścierną występującą między współpracującymi powierzchniami,
- strumień ścierny, tj. strumień płynu, w którym są zawieszane cząstki ścierniwa,
- ścieranie w środowisku ściernym, gdy styk ziarna ze ścieraną powierzchnią następuje pod działaniem sił wykonujących pracę ścierania i zginięcia materiału ścierniwa.

Elementarne procesy zużycia ściernego przedstawiono na rysunku 204. Można wyróżnić kilka rodzajów zużycia ściernego, uwzględniając charakterystykę oddziaływania ścierniwa na powierzchnię materiału [301]:

- **ścieranie pod małym naprężeniem** – powodujące drobne rysy na powierzchni trącej, co ma miejsce m.in. w przypadku narzędzia do mieszania na sucho piasku z cementem,



Rysunek 204. Model dynamiczny elementarnych procesów zużywania a) bruzdowanie, b) ścinanie nierówności, c) ścinanie nierówności ścierniwem przez występ nierówności, d) odkształcanie plastyczne materiału

- **ścieranie pod dużym naprężeniem** – występujące w przypadku pęknięcia i kruszenia środka ściernego pod wystarczająco dużym obciążeniem, co ma miejsce np. podczas szlifowania maszynowego, gdy wykruszają się ziarna ścierniwa z tarczy szlifierskiej,
- **ścieranie żłobiące** – charakteryzujące się makroskopowym odkształceniem plastycznym spowodowanym pojedynczymi uderzeniami, co może mieć miejsce np. w trakcie upadku dużych bloków skalnych spadających na sztywną powierzchnię materiału metalowego.

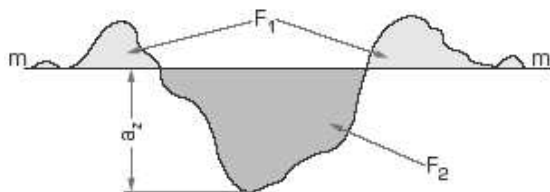
W celu zabezpieczenia powierzchni materiałów inżynierskich przed nadmiernym zużyciem się wskutek ścierania, przez zmianę tarcia zewnętrznego suchego na wewnętrzne, stosuje się środki smarne, a ponadto stosuje się twarde, odporne na ścieranie materiały, z których wytwarza się powierzchnie styku (np. kompozyty z węglnikami wolframu, stале martenzytyczne, stopowe stале kobaltowe, niklowe i manganowe), a także filtruje się płyny robocze (np. oleje smarne, powietrze doprowadzone do sprężarki lub silnika samochodowego).

Podziału zużycia ściernego dokonuje się ze względu na kryterium, którym jest iloraz powierzchni przekrojów poprzecznych sumy obustronnych spęczeń materiału obok rysy F_1 i zagłębienia rysy F_2 (rys. 205) [8,10].

Ubytek materiału w warstwie wierzchniej podczas zużycia ściernego związany jest z:

- **bruzdowaniem**, czyli odkształceniem plastycznym obszarów styku i spęczenia materiału z obu stron bruzdy, gdy stosunek $F_1/F_2 = 1$,
- **mikroskrawaniem**, gdy stosunek $F_1/F_2 = 0$,
- **rysowaniem**, gdy materiał jest częściowo odkształcany plastycznie oraz częściowo skrawany w postaci wiórów jako produktów zużycia, gdy stosunek $0 \leq F_1/F_2 \leq 1$.

Zużycie przez abrazję jest związane zarówno z twardością elementu ściernego jak i ścierniwa. Abrazja jest czysto mechanicznym oddziaływaniem i nie zależy od współczynnika tarcia. Najczęściej zużycie abrazyjne występuje w przypadku, gdy element metalowy jest ścierany przez luźne suche lub zwilżone cząsteczki mineralne o znacznie większej twardości



Rysunek 205. Kryterium wyróżniające rodzaje zużycia; a_z – głębokość bruzdy, $m-m$ – poziom odniesienia

od ścieranego elementu (tarcie suche, półsuche lub półpłynne) (rys. 206). Wobec tego ścieranie abrazyjne jest, obok zmęczenia powierzchniowego, główną przyczyną powierzchniowego zużycia się metalowych elementów konstrukcyjnych. Można wyróżnić zużycie abrazyjne na skutek bruzdowania, omywania erozyjnego, mielenia, mikroskrawania, piaskowania (śrutowania).

Zużycie zmęczeniowe może być:

- **powierzchniowe**, charakteryzujące się miejscowymi ubytkami warstwy wierzchniej materiału spowodowanymi obciążeniami kontaktowymi,
- **objętościowe**, związane z tworzeniem się pęknięć zmęczeniowych w wyniku wielokrotnych makroskopowych odkształceń sprężystych oraz wielokrotnych odkształceń sprężysto-plastycznych lub plastycznych spowodowanych przez tarcie i wywołujących powierzchniowe pęknięcia zmęczeniowe.

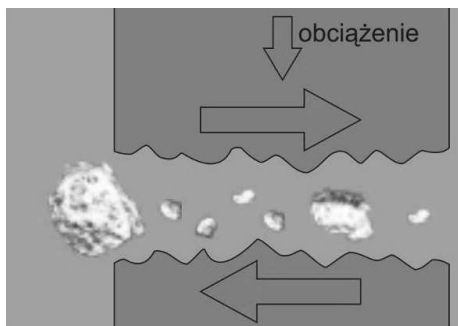
Do rodzajów zużycia zmęczeniowego należą:

- **zużycie przez łuszczenie** (spalling),
- **zużycie gruzelkowe** (pitting).

Zużycie przez łuszczenie (spalling) polega na odpadaniu od podłoża cząstek materiału, (rys. 207) utworzonych w wyniku rozprzestrzeniania się mikropęknięć zainicjowanych wewnątrz warstwy wierzchniej skojarzonych elementów tarciovych, wskutek cyklicznego oddziaływania naprężeń kontaktowych i dochodzenia tych mikropęknięć do powierzchni przez narastanie naprężeń.

Na zużycie przez łuszczenie wpływają następujące czynniki:

- głębokość warstwy wierzchniej odkształconej plastycznie [970],
- wartość odkształcenia plastycznego warstwy wierzchniej.



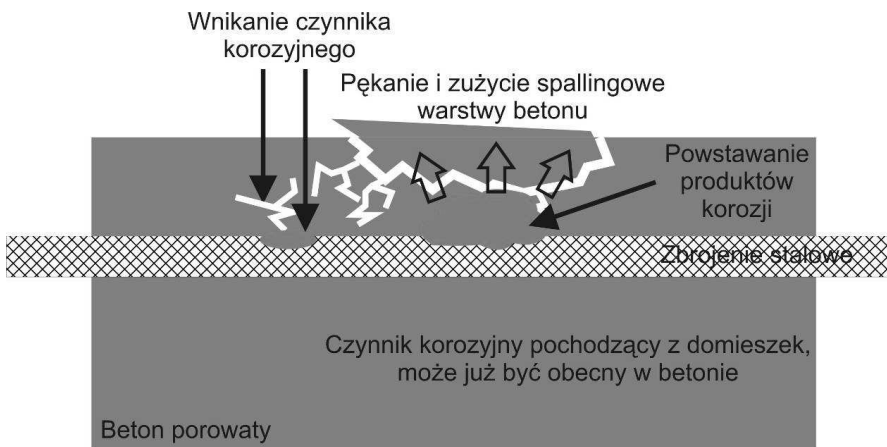
Rysunek 206. Schemat przebiegu zużycia abrazyjnego

Zużycie przez łuszczenie występuje głównie przy tarcu tocznym metali twardych o wysokiej granicy plastyczności. Procesom zużycia zmęczeniowego przez łuszczenie towarzyszą zwykle procesy utleniania materiału warstwy wierzchniej.

Zużycie gruzelkowe przez wykruszenie (pitting) występuje w obecności oleju i w warstwach wierzchnich skojarzonych elementów tarczowych wskutek cyklicznego oddziaływania naprężeń kontaktowych. Zużycie zmęczeniowe przez wykruszenie występuje zazwyczaj na bieżnikach łożysk tocznych, powierzchniach zespołów kół przekładni zębatych i elementach mechanizmów krzywkowych [301,971-973]. Można wyróżnić następujące etapy zużycia gruzelkowego przez pitting:

- zmęczenie materiału i inicjacja pęknięć, w obecności oleju opóźnione w porównaniu ze zużyciem niesmarowanych skojarzonych elementów tarczowych,
- rozwój i rozprzestrzenianie się pęknięć w wyniku wtłaczania oleju pod znacznym ciśnieniem w szczeliny istniejące na powierzchni i ich rozklinowywania pod działaniem dużych nacisków [974-978],
- wrywanie przez olej cząstek, które utraciły lub zmniejszyły spójność z rodzimym materiałem.

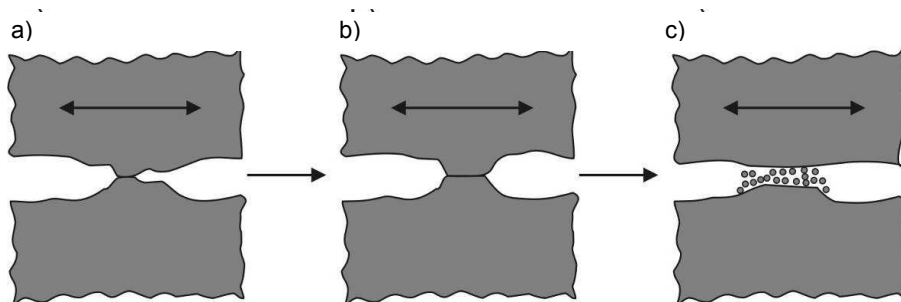
Frettingiem jest zużycie związane ze zjawiskami mechanicznymi, cieplnymi, chemicznymi i elektrycznymi zachodzącymi w obszarze kontaktu skojarzonych elementów tarczowych, przemieszczających się w wyniku drgań lub pulsacji obciążeń wzajemnie względem siebie o kilkadziesiąt do kilkuset μm , przy ruchu postępowo- lub obrotowo-zwrotnym. Przyjmuje się



Rysunek 207. Schemat powstawania zużycia przez łuszczenie (spalling) (według M. Tullmin)

na ogół amplitudę 70 do 100 μm , aczkolwiek niektórzy autorzy uważają, że tą graniczną wartością stanowi około 300 μm , chociaż najmniejszą wartością amplitudy, przy której stwierdzono skutki frettingu wynosiła około 0,1 μm . Uszkodzenie frettingowe będące wypadkową zużycia adhezyjnego, zmęczeniowego, ściernego i korozyjnego jest charakterystyczne dla połączenia spoczynkowego, w którym występują mikroprzemieszczenia stykających się elementów spowodowane drganiami. Podczas przemieszczeń oscylacyjnych o małej amplitudzie tworzą się silne połączenia między wypukłościami a stykającymi się powierzchniami. Odrywanie się fragmentów materiału w miejscach utworzonych w wyniku oscylacji połączeń prowadzi do powstawania narostów, które następnie są utleniane i wykruszane [301,979-984]. Tworzące się cząstki tlenków przemieszczając się ruchem tocznym po powierzchni styku pełnią rolę luźnego ścierniwa (rys. 208). Zjawisko frettingu powoduje dwa zasadnicze skutki: zużycie frettingowe jako ubytek masy oraz powstawanie pęknięć zmęczeniowych na powierzchni wżeru frettingowego, które mogą być początkiem głębokich uszkodzeń w przypadku, gdy mechanizmowi frettingu towarzyszy zmienne obciążenie. Aktualnie do najczęściej stosowanych sposobów przeciwdziałania zjawisku frettingu należą techniki inżynierii powierzchni, umożliwiające w szerokim zakresie nanoszenie przeciwzużyciowych powłok na współpracujące powierzchnie, w tym przez hartowanie powierzchniowe, nagniatanie lub metody nanoszenia powłok z fazy gazowej PVD i CVD.

Innym rodzajem zużycia zmęczeniowego jest pękanie warstw wierzchnich wskutek **zmęczenia cieplnego**, którego przyczyną są naprężenia cieplne spowodowane cyklami cieplnymi. Klasycznym przykładem elementów, które są narażone na zmęczenie cieplne są: matryce do obróbki plastycznej na gorąco, formy metalowe do odlewania oraz w mniejszym stopniu formy wtryskarek do kształtowania polimerów [301,985,986].



Rysunek 208. Schemat oddziaływania między wypukłościami na powierzchni podczas kolejnych etapów zużycia frettingowego a), b), c) (według K. Labisza)

Rodzajem **zużycia ścierno-adhezyjnego** jest scuffing czyli zacieranie, które polega na szepianiu się i następnym rozrywaniu połączeń wierzchołków nierówności w mikroobszarach styku, bez śladów nadtapiania powierzchni. Jest wynikiem zachwiania równowagi termicznej i mechanicznej w wyniku przzerwania warstwy olejowej, polegające na zaczepianiu nierówności powierzchni i podwyższeniu temperatury w warunkach, gdy warstwa olejowa istnieje, lecz jest zbyt cienka w stosunku do wysokości nierówności [10,980,987-989] i może być określane jako lekkie, umiarkowane i intensywne. W przypadkach szczególnie ciężkich warunków pracy obserwuje się nawet oznaki zacierania powierzchni.

Zużycie adhezyjne polega na lokalnym **szepianiu metalicznym** (adhezji) powierzchni trących w mikroobszarach odkształcenia plastycznego warstwy wierzchniej, a zwłaszcza najwyższych wierzchołków chropowatości zbliżonych na odległość działania sił molekularnych i następnym ich rozrywaniu związanym z odrywaniem cząstek metalu lub jego rozmazywaniem na powierzchniach tarcia. Zużycie adhezyjne występuje przy styku dwóch powierzchni metali, charakteryzujących się dużym powinowactwem chemicznym. O skłonności do szepiania się metali decydują siły elektrodynamiczne wywołane drganiami atomów powierzchniowych. Zdolność metali do połączeń adhezyjnych zależy przede wszystkim od struktury elektroновой ich atomów, rodzaju sieci krystalicznej i plastyczności [10]. Metale wzajemnie nierozpuszczalne w stanie stałym lub tworzące fazy międzymetaliczne cechują się najmniejszą intensywnością szepiania się. Atomy obce w sieci, dodatki stopowe i domieszki zwykle utrudniają szepianie się. Szepianiu się sprzyja podobieństwo struktury krystalicznej oraz zbliżone wartości parametru sieci. W podwyższonej temperaturze zwiększa się skłonność do szepiania się elementów z tego samego metalu lub metali o zbliżonej strukturze krystalicznej. Sprzyjają temu także zgmiot oraz sprężyste odkształcenie sieci.

W wysokiej temperaturze oraz przy dużych odkształceniach plastycznych mikroobszarów tarcia następuje, jako odmiana szepiania adhezyjnego, **zrastanie tarciove**, które polega na trwałym łączeniu się stykających się obszarów trących powierzchni metalowych w wyniku dyfuzji poprzez granicę styku. Proces ten zależy od wzajemnej rozpuszczalności w stanie stałym materiałów pary trącej, współczynników dyfuzji lub samodyfuzji, temperatury mikroobszarów tarcia, czasu styku i wartości odkształcenia plastycznego.

Oprócz skłonności metali do szepiania i zrastania drugim czynnikiem decydującym o podatności na zużycie adhezyjne jest skłonność metalu do tworzenia na powierzchni **warstw tlenkowych**. Tlenki metali o wiązaniach atomowych tworzą potencjał sił elektrostatycznych

powierzchni, których zasięg jest mniejszy od sił charakterystycznych dla metali. Warstwy tlenkowe praktycznie nie wykazują skłonności do szepiania. Warstwa tlenków na powierzchni metalu zmniejsza oddziaływanie adhezyjne obszarów styku metali. Całkowita siła przyciągania adhezyjnego zależy od wartości sił międzycząsteczkowych i rzeczywistej powierzchni styku. Przyciąganie adhezyjne bez trwałych wiązań międzypowierzchniowych nie powoduje zużycia.

Rozrywanie szepień powoduje często na granicy umocnionego materiału ubytki na powierzchni i tworzenie na drugiej powierzchni narostów o twardości większej od rdzenia. Narosty działają jak mikroostrza umocowane w jednej z powierzchni.

W przypadku gdy intensywność niszczenia powierzchni przez ścieranie jest mniejsza od intensywności tworzenia warstw tlenków, występuje **zużycie z udziałem utleniania (trybo-utlenianie)**. Zużycie to polega na niszczeniu warstwy wierzchniej metali i stopów w warunkach tarcia w wyniku oddzielania warstw tlenków utworzonych w strefie tarcia wskutek adsorpcji tlenu oraz warstw roztworów stałych powstałych następnie w wyniku dyfuzji tlenu w odkształcone plastycznie lub sprężyste obszary metalu.

Zużycie z udziałem utleniania występuje przy tarcu:

- ślizgowym,
- tocznym.

Przy tarcu tocznym, zużyciu z udziałem utleniania zawsze towarzyszy zużycie zmęczeniowe.

Cykliczne oddziaływanie naprężeń kontaktowych w warstwach wierzchnich współpracujących elementów tarciovych wywołuje zmęczenie materiału i w wyniku tego miejscową utratę spójności i związane z tym ubytki materiału, co stanowi istotę **zużycia zmęczeniowego**. Ubytek masy następuje dopiero po przekroczeniu przez poszczególne mikroobszary materiału granicznej liczby cykli obciążenia i granicy zmęczenia. W zależności od parametrów i rodzaju procesu tarcia oraz od wielkości obciążenia ubytek masy poprzedzony jest powstawaniem mikropełnięć, a następnie makropełnięć materiału [10].

Podjmując działania zapobiegawcze celem uniknięcia reakcji trybochemicznych, w tym zwłaszcza tryboutleniania, należy zwrócić uwagę na fakt, że nie zawsze takie przedsięwzięcia będą celowe z punktu widzenia zużycia ściernego, bowiem np. powstanie trwałych kompleksów Me-O może zminimalizować prawdopodobieństwo zużycia adhezyjnego i groźbę zatarcia elementów pary ciernej. Jeśli jednak tryboutlenianie prowadziłoby w efekcie do tworzenia luźnych, słabo szepionych z podłożem tlenków, które będą stanowiły dodatkowe ścierniwo, to wówczas należy:

- stosować tworzywa ceramiczne lub polimerowe na elementy cierne jako zamienniki materiałów metalowych,
- w przypadku konieczności zastosowanie materiałów metalowych na elementy cierne, należy wybrać takie, które charakteryzują się małym powinowactwem do tlenu,
- stosować nie utleniające substancje zmniejszające tarcie, w tym m.in. grafit, który służy zarówno, jako środek poślizgowy jak i reduktor [990].

Zużycie wodorowe jest przyczyną zużycia materiału w stykach ciernych, jeżeli na powierzchni metalu tworzącego styk są warunki do powstania wodoru w postaci atomowej lub jonowej i jego adsorpcji przez powierzchnię [301]. Wodór atomowy lub jonowy w styku ciernym tworzy się m.in. podczas rozkładu cieplnego środka smarnego, w procesie korozji elektrochemicznej, a także w wyniku reakcji na katodzie i dysocjacji cieplnej wodoru cząsteczkowego [301]. Wodór atomowy oprócz wnikania do wnętrza materiału może powodować redukcję tlenków znajdujących się na powierzchni, co jest przyczyną zwiększania współczynnika tarcia i sprzyja tworzeniu się szperein adhezyjnych oraz zużyciu przez utlenianie i usuwanie produktów korozji. Wodór dostający się do metalu może być przyczyną wielu uszkodzeń określanych ogólnie jako uszkodzenia wodorowe. Głównymi czynnikami wpływającymi na uszkodzenie wodorowe są: materiał, naprężenia i ośrodek. Zapobieganie uszkodzeniom wodorowym polega na prawidłowym doborze materiałów, procesie ich wytwarzania oraz cech konstrukcyjnych elementu [301]. Stosuje się także inhibitory i obróbkę mającą na celu zmniejszenie stężenia wodoru w materiale. Jednakże jedną z głównych metod zabezpieczania materiałów metalowych przed zużyciem wodorowym jest stosowanie powłok ochronnych, a to właśnie uzasadnia poruszanie tego zagadnienia w niniejszym rozdziale.

8.3. Korozja metali i stopów

Korozją jest oddziaływanie fizykochemiczne i elektrochemiczne między materiałem metalowym a otaczającym środowiskiem, w wyniku którego następuje uszkodzenie korozyjne powodujące zmniejszenie własności metalu. Ze względu na typ reakcji powodujących zniszczenie metalu lub stopów może być dokonany podstawowy podział korozji metali i stopów na elektrochemiczną i chemiczną [10].

Niekiedy korozja towarzyszy zjawiskom fizycznym erozji, zużycia ciernego lub kawitacji. W takich przypadkach, łącznego oddziaływania czynników fizycznych i chemicznych, zjawiska

niszczenia metali są określane odpowiednio jako korozja erozyjna (korozjo-erozja), korozja cierna lub korozja kawitacyjna. Podstawowe definicje pojęć związanych z korozją metali i stopów zestawiono w normie PN-EN ISO 8044:2002.

Postępująca korozja może powodować znaczne obniżenie własności mechanicznych i użytkowych maszyn, urządzeń i elementów, np. kotłów parowych, konstrukcji mostów, łopatek turbin, istotnie zmniejszając bezpieczeństwo ich stosowania. Dotyczy to blisko 30% ogólnej liczby produktów z metali i ich stopów.

Korozja powoduje również bardzo duże straty ekonomiczne, wynikające np. z niszczenia rurociągów, mostów, statków, instalacji chemicznych, zbiorników, tłumików samochodowych i elementów maszyn. Straty ekonomiczne bezpośrednio są związane z koniecznością dokonywania wymiany uszkodzonych konstrukcji maszyn i urządzeń lub ich elementów, wykorzystywania odpowiednio stopów odpornych na korozję lub pokryć antykorozyjnych, osuszania magazynów i stosowania innych środków przeciwdziałających lub opóźniających przebieg korozji.

Straty bezpośrednie powstają nie tylko podczas użytkowania metalowych konstrukcji maszyn i urządzeń, lecz również w procesie ich wytwarzania. Przykładowo – ok. 7-10% ogólnej produkcji stali ulega zniszczeniu w wyniku tworzenia się zgorzeliny podczas operacji obróbki plastycznej, głównie zaś walcowania i kucia. Znaczne straty z tej samej przyczyny wywołuje również obróbka cieplna wykonywana w urządzeniach bez atmosfer ochronnych [10].

Straty ekonomiczne pośrednie są związane z przerwami w eksploatacji różnych urządzeń w celu dokonania wymiany części lub usunięcia uszkodzeń, ze stratami materiałów np. w wyniku przecieków olejów, gazów i wody, zmniejszeniem wydajności urządzeń, np. wymienników ciepła – wskutek osadzania się produktów korozji na ich ściankach, a także z zanieczyszczeniem elementów urządzeń produktami korozji.

Ostatecznym efektem korozji może być **zniszczenie korozyjne**, powodujące że dany układ techniczny przestaje całkowicie funkcjonować. Około 10% produkowanych na świecie metali i ich stopów ulega nieodwracalnemu zniszczeniu w wyniku korozji, gdyż metale te tylko w części można odzyskać w procesie hutniczym ze skorodowanych elementów konstrukcji, maszyn i urządzeń. Do strat powodowanych korozją należy zaliczyć również straty energetyczne i straty pracy ludzkiej, związane z procesami naprawy, a także wytwarzania metali i ich stopów oraz gotowych urządzeń, które muszą zastąpić urządzenia uszkodzone wskutek korozji. Konieczne jest zatem poznanie odmian i mechanizmów korozji, a także działania korozyjnego różnych środowisk na różne metale i stopy w celu opracowania najskuteczniejszych metod

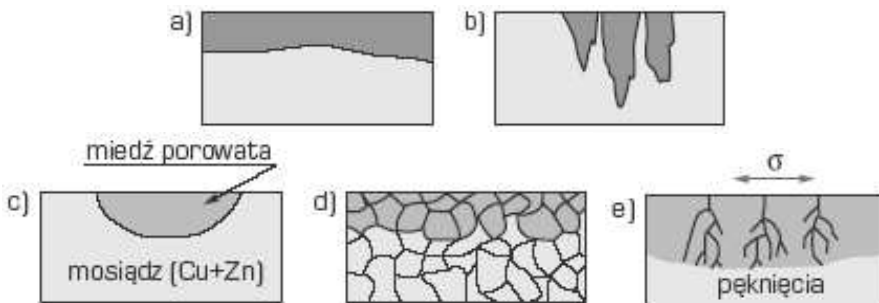
walki z tym szkodliwym procesem [10]. Umożliwi to zmniejszenie ogromnych strat ekonomicznych, które rokrocznie ponosi gospodarka.

Ze względu na wygląd zewnętrzny i zmiany własności fizycznych spośród **uszkodzeń korozyjnych** można wyróżnić kilka zasadniczych odmian (rys. 209).

Korozja równomierna (rys. 209a) polega na niemal jednostajnym na całej powierzchni niszczeniu metalu w miarę upływu czasu. Szybkość korozji równomiernej v_{KR} jest podawana w mm/rok, niekiedy także w $mg/(dm^2 \cdot doba)$. Metale lub stopy cechujące się szybkością korozji równomiernej nie większą niż 0,15 mm/rok mogą być stosowane na szczególnie odpowiedzialne elementy urządzeń narażonych na zniszczenie korozyjne, np. gniazda zaworów silników spalinowych lub wirniki pomp. Gdy szybkość korozji równomiernej jest większa niż 1,5 mm/rok, to takich metali i ich stopów nie można stosować na elementy urządzeń narażone na zniszczenie korozyjne [10].

Korozja lokalna charakteryzuje się zróżnicowaniem szybkości niszczenia metalu lub stopu w różnych obszarach jego powierzchni. Przykładem takiego uszkodzenia korozyjnego jest korozja wżerowa (rys. 209b). Stosunek największej głębokości wżerów do głębokości średniej, wynikającej z ubytku masy próbki, nosi nazwę współczynnika korozji wżerowej W_{KW} (dla korozji równomiernej $W_{KW} = 1$). Innym przykładem korozji lokalnej jest tzw. korozja nożowa przebiegająca w wąskiej strefie granicznej między materiałem macierzystym a spoiną złącza spawanego lub lutowanego.

Korozja selektywna (rys. 209c) polega na niszczeniu jednej lub kilku faz stopu ze znacznie większą szybkością od szybkości uszkodzania osnowy stopu. W wyniku tego porowata pozostałość zachowuje wprawdzie pierwotny kształt produktu, lecz jego wytrzymałość ulega



Rysunek 209. Typowe uszkodzenia korozyjne a) korozja równomierna, b) korozja wżerowa, c) korozja selektywna, d) korozja międzykryształiczna, e) pękanie korozyjne

znaczному zmniejszeniu. Korozja selektywna występuje m.in. w stopach metali szlachetnych (np. Au-Ag i Au-Cu), w żeliwach szarych (korozji ulega faza metaliczna, a pozostaje grafit), a przykładem tego zjawiska jest również odcynkowanie stopów Cu-Zn (rys. 209c) [10].

Korozja międzykrystaliczna (rys. 209d) przebiega głównie na granicach ziarn metali lub ich stopów, postępując z bardzo dużą szybkością i sięgając na dużą głębokość. Korozja międzykrystaliczna powoduje nierzadko katastrofalne zniszczenia w wyniku znacznego zmniejszenia wytrzymałości i ciągliwości metalu, bez wyraźnie widocznych zewnętrznie objawów.

Pęknięcie korozyjne (rys. 209e) jest powodowane jednoczesnym działaniem środowiska korozyjnego i naprężeń rozciągających stałych lub zmiennych. Gdy na metal lub stop poddany stałemu naprężeniu rozciągającemu działa środowisko korozyjne, występuje korozja naprężeniowa. Naprężenie rozciągające powodujące korozję naprężeniową może być przyłożone z zewnątrz lub być naprężeniem wewnętrznym wywołanym obróbką plastyczną, cieplną lub spawaniem. Naprężenia powodujące pęknięcia w wyniku korozji naprężeniowej są znacznie mniejsze od granicy plastyczności i wytrzymałości metali i stopów [10]. W przypadku gdy element metalowy, zanurzony w środowisku korozyjnym, jest poddawany zmiennym naprężeniom rozciągającym, może ulegać korozji zmęczeniowej.

Korozja gazowa w środowisku zawierającym jedynie suchy gaz, np. tlen lub powietrze, azot, siarkę i jej związki, spaliny i pary, jest najczęstszym przykładem korozji chemicznej. Procesy korozji chemicznej polegają na niszczeniu metali i stopów w wyniku reakcji chemicznych. W odróżnieniu od korozji elektrochemicznej korozja chemiczna przebiega na sucho, bez udziału elektrolitu. Korozja gazowa przynosi szczególnie dotkliwe straty w przemyśle chemicznym, energetycznym, w transporcie samochodowym i lotniczym – wszędzie tam, gdzie wiele elementów konstrukcyjnych jest narażonych na działanie gorących par i gazów. Korozja gazowa powoduje również znaczne straty w procesie wytwarzania metali, głównie wskutek tworzenia się zgorzeli podczas obróbki plastycznej i cieplnej metali i stopów, zwłaszcza stali, stając się tym samym przedmiotem szczególnego zainteresowania technologów obróbki plastycznej i cieplnej [10].

Podstawowym typem reakcji powodującej korozję gazową przede wszystkim podczas obróbki plastycznej i cieplnej jest **reakcja chemiczna utleniania**, którą dla najprostszego przypadku utleniania czystego metalu dwuwartościowego można przedstawić następująco:



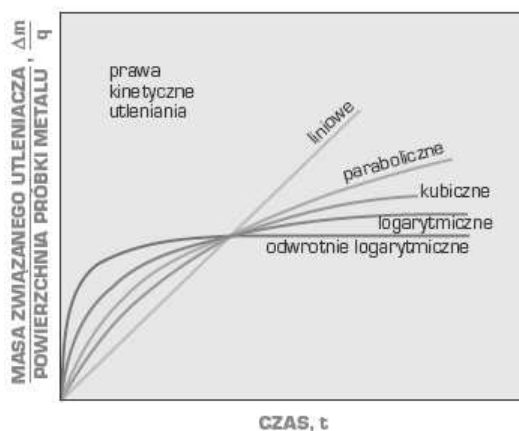
gdzie:

M – metal,

X₂ – utleniacz, np. O₂, S₂, N₂.

Reakcja chemiczna utleniania metalu jest złożona ze sprzężonych ze sobą kilku lub wszystkich elementarnych procesów cząstkowych, do których należą [10]:

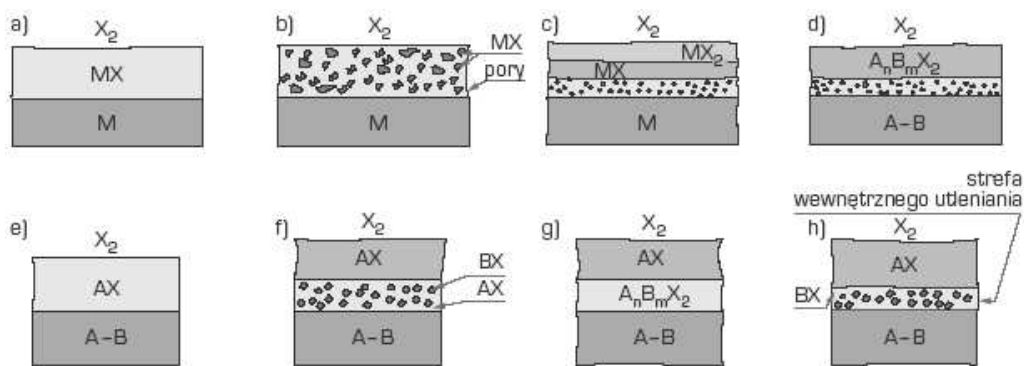
- adsorpcja (tj. gromadzenie się na powierzchni metalu substancji będącej składnikiem atmosfery) i chemisorpcja (tj. gromadzenie się na powierzchni metalu substancji będącej składnikiem atmosfery w wyniku tworzenia powierzchniowych połączeń chemicznych z metalem) gazu utleniającego na powierzchni ciągłej i cienkiej warstwy produktu utleniania, powstałej w początkowej fazie procesu,
- powstawanie jonów utleniacza na powierzchni adsorbującej warstwy zgorzeliny i wbudowywanie się ich w sieć krystaliczną zgorzeliny,
- dyfuzja (czyli przepływ) jonów metalu z równoważną liczbą elektronów z fazy metalicznej do zgorzeliny,
- dyfuzja odrdzeniowa jonów metalu i elektronów od granicy faz rdzeń metalowy-zgorzelina do powierzchni warstwy przez defekty sieci krystalicznej w niej występujące,
- dyfuzja dordzeniowa jonów utleniacza od granicy faz utleniacz-zgorzelina do granicy zgorzelina-rdzeń metalowy, połączona z dyfuzją elektronów w kierunku przeciwnym,
- jednoczesna dyfuzja jonów metalu oraz jonów utleniacza w przeciwnych kierunkach, połączona z odpowiednią dyfuzją elektronów,
- dyfuzja metalu, a szczególnie utleniacza – w postaci jonów, atomów lub cząsteczek – wzdłuż granic ziarn w zgorzelinie oraz metalu.



Rysunek 210. Schemat praw kinetycznych utleniania metali

Szybkość elementarnych procesów cząstkowych reakcji utleniania metali i stopów w różnym stopniu zależy od temperatury i ciśnienia. Elementarny proces cząstkowy, który przebiega najwolniej, decyduje o szybkości całej reakcji [10]. W wysokiej temperaturze reakcje chemiczne tworzenia się związków chemicznych przebiegają ze znacznie większą szybkością niż dyfuzja jonów metalu lub utleniacza przez warstwę zgorzeliny. Z tego powodu dyfuzja określa szybkość przebiegu reakcji sumarycznej. Szybkość tworzenia się produktów reakcji utleniania opisuje zależność $\Delta m/q$ (stosunku masy utleniacza Δm wiązanego przez jednostkę powierzchni metalu q) od czasu t . Prawa kinetyczne przebiegu utleniania metali poglądowo przedstawiono na rysunku 210. Wraz z podwyższeniem temperatury zmienia się prawo opisujące szybkość reakcji utleniania – od wykładniczego przez potęgowe do liniowego.

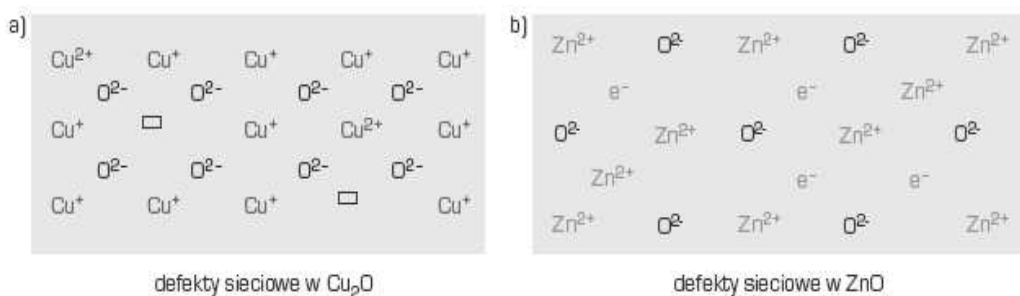
Produkty reakcji utleniania metalu zwykle występują w stanie stałym, rzadko w stanie ciekłym lub gazowym. Warstwy stałego produktu reakcji utleniania są nazywane **zgorzelinami**, gdy już po kilku sekundach ich grubość jest większa od 10 μm , lub **warstwami nalotowymi**, gdy ich grubość jest mniejsza nawet po bardzo długim czasie. Warstwy nalotowe są zwykle zwarte i jednofazowe w całej swej objętości. Zgorzelina utworzona na powierzchni czystych metali oraz stopów składa się przeważnie z dwóch lub trzech warstw, z których zewnętrzna, granicząca z utleniaczem, jest najczęściej zwarta, natomiast wewnętrzna, granicząca z metalem – porowata (rys. 211).



Rysunek 211. Schemat budowy zgorzelin utworzonych przez gaz X_2 na powierzchniach czystych metali M (a-c) oraz na dwuskładnikowych stopach metali A-B (d-h) a) jednofazowej zwartej, b) porowatej, c) dwufazowej, d) jednofazowej, e) utworzonej w wyniku utleniania selektywnego, f) i g) dwufazowych przy całkowitym braku rozpuszczalności (f) i częściowej rozpuszczalności (g) związków stanowiących produkt korozji, h) ze strefą utleniania wewnętrznego (według S. Mroweca i T. Werbera); MX, MX_2 , $A_nB_mX_2$ – związki chemiczne i fazy tworzące zgorzeliny

Mechanizm powstawania zgorzelin jest bardzo złożony. W przypadku utleniania płaskich próbek z czystego metalu o dużych wymiarach tworzą się na nich **zgorzeliny zwarte**. Gdy zgorzelinę tworzy związek o niedomiarze atomów metalu typu $M_{1-y}X$, np. NiO, Cu_2O_3 , FeO, Cr_2O_3 , CoO, o szybkości reakcji utleniania decyduje odrdzeniowa dyfuzja jonów metalu przez wakanse kationowe, w których występują braki jonów metalu, oraz dyfuzja elektronów przez dziury dodatnie, w których występują braki elektronów (rys. 212a). Gdy zgorzeliną jest związek typu $M_{1+y}X$ o nadmiarze atomów metalu, np. ZnO, CdO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , w przestrzeni międzywęzłowej znajdują się dodatkowe jony metalu, które w czasie reakcji utleniania dyfundują odrdzeniowo przez przestrzenie międzywęzłowe wraz z elektronami do zewnętrznej powierzchni zgorzeliny (rys. 212b). Gdy produkt reakcji typu MX_{1-y} o niedomiarze atomów utleniacza wykazuje zdefektowanie w postaci anionowej, zgorzelina narasta w wyniku dordzeniowej dyfuzji jonów utleniacza. W szczególnych przypadkach, gdy jednocześnie występują zdefektowania w podsieci kationowej i anionowej zgorzeliny, równocześnie przebiega w przeciwnych kierunkach dyfuzja jonów metalu i utleniacza [10].

Niekiedy zgorzelina, np. AgBr, utworzona w wyniku działania par bromu na srebro, wykazuje zdefektowanie elektronowe, czyli dziury dodatnie. Narastanie zgorzeliny na powierzchni metalu jest wówczas wywoływane dyfuzją odrdzeniową jonów metalu i elektronów. W przypadku tym stężenie dziur dodatnich jest o kilka rzędów mniejsze od stężenia wakansów kationowych, a ruchliwość dziur dodatnich jest znacznie większa niż defektów kationowych. Szybkość tworzenia zgorzeliny jest więc uwarunkowana głównie dyfuzją elektronów przez dziury dodatnie. Zgorzelina taka wykazuje własności zbliżone do elektrolitów i nosi nazwę elektrolitu stałego.



Rysunek 212. Schemat defektów sieciowych w tlenkach miedzi Cu_2O i cynku ZnO (według H.H. Uhliga); prostokąt – wakans kationowy, Zn^{2+} i Cu^+ – dziury dodatnie, e^- – elektrony międzywęzłowe, O^{2-} – jony tlenu

Zgorzelina zwarta wielofazowa powstaje na metalu, gdy w podwyższonej temperaturze metal tworzy z utleniaczem kilka związków trwałych termodynamicznie o różnym stopniu utlenienia metalu.

Zgorzelina jednofazowa powstaje wtedy, gdy w danej temperaturze ciśnienie, w którym zachodzi reakcja utleniania, jest mniejsze od prężności rozkładowej związku o wyższym stopniu utlenienia. Prężnością rozkładową jest nazywane ciśnienie, przy którym następuje samorzutny rozpad tego związku na wolny metal i utleniacz.

Jeżeli w tej samej temperaturze ciśnienie reakcji utleniania jest większe od prężności rozkładowej związków o wyższym stopniu utlenienia, powstaje zgorzelina dwu-, a nawet trójfazowa. Przykładowo – w temperaturze 1000°C, jak podano w tablicy 44, w zależności od ciśnienia cząstkowego tlenu, wynikającego z rodzaju atmosfery, może tworzyć się zgorzelina jedno-, dwu- lub trójfazowa. Z powierzchnią metalu graniczy zawsze faza, w której metal występuje w najniższym stopniu utlenienia (w przypadku żelaza – FeO). Z atmosferą utleniającą graniczy faza, w której metal cechuje się najwyższym stopniem utlenienia – Fe₂O₃ [10].

Stosunek grubości faz w zgorzelinie wielofazowej zwykle nie zależy od czasu reakcji, lecz zmienia się w sposób istotny wraz z podwyższeniem temperatury procesu. Względny udział grubości fazy wewnętrznej, w której metal charakteryzuje się najniższym stopniem utlenienia, rośnie wraz z podwyższeniem temperatury reakcji (rys. 213).

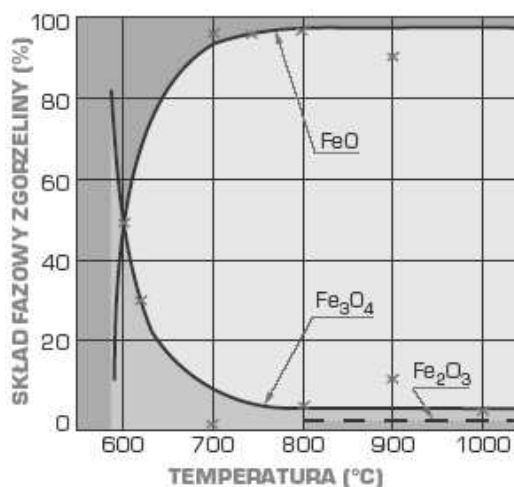
Na czystych metalach zawierających zanieczyszczenia i w niektórych warunkach na czystych metalach oraz na stopach metali tworzą się **zgorzeline wielowarstwowe**. W pierwszym stadium zgorzelina narasta jako zwarta, zgodnie z mechanizmem jonowo-elektronowym, a elementarnym procesem cząstkowym decydującym o szybkości reakcji sumarycznej jest odrdzeniowa dyfuzja metalu. Rosnąca warstwa zgorzeline ściśle przylega do rdzenia metalicznego, dzięki jej zdolności do odkształceń plastycznych. W pobliżu krawędzi próbek

Tablica 44. Typ zgorzeline tworzącej się w temperaturze 1000°C na żelazie w zależności od rodzaju atmosfery utleniającej

Ośrodek	Cząstkowe ciśnienie tlenu	Zgorzelina zwarta
Mieszanina CO-CO ₂	mniejsze od prężności rozkładowej Fe ₃ O ₄	jednofazowa FeO
Para wodna	mniejsze od prężności rozkładowej Fe ₂ O ₃ , lecz większe od prężności rozkładowej Fe ₃ O ₄	dwufazowa FeO, Fe ₃ O ₄
Powietrze	większe od prężności rozkładowej Fe ₂ O ₃	trójfazowa FeO, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃

płaskich z czystych metali i na próbkach w kształcie kuli lub walca o małym promieniu krzywizny występują pęknięcia i mikroszczeliny między warstwą zgorzeliny i powierzchnią metalu. Odształcenie plastyczne zgorzeliny nie może bowiem w tych przypadkach w pełni kompensować ubytków utlenianego metalu. Pęknięcia takie występują także po pewnym czasie reakcji nawet na powierzchniach płaskich próbek z czystych metali oraz na czystych metalach zawierających zanieczyszczenia nietworzące roztworów stałych z produktem reakcji [10].

Utworzenie się mikroszczelin rozpoczyna drugie stadium reakcji. Szybkość dyfuzji jonów metalu z fazy metalicznej do zgorzeliny zmniejsza się wówczas wskutek zmniejszania się powierzchni granicy faz metal-zgorzelina. Zwiększenie stężenia jonów utleniacza w zgorzelinie wraz ze zbliżaniem się do granicy faz zgorzelina-utleniacz powoduje dalszą dyfuzję odrdzeniową metalu, wywołując po pewnym czasie zwiększenie stężenia jonów utleniacza na wewnętrznej powierzchni zgorzeliny. Na skutek tego ciśnienie utleniacza w utworzonej mikroszczelinie jest większe od prężności rozkładowej fazy, np. MX, tworzącej zgorzelinę, co powoduje jej wewnętrzną dysocjację, czyli rozkład. Jony i elektrony metalu powstające w wyniku dysocjacji dyfundują odrdzeniowo i ulegają reakcji z odtleniaczem na granicy faz zgorzelina-utleniacz. Natomiast utleniacz dyfunduje dordzeniowo i w wyniku reakcji z metalem rdzenia tworzy wtórną fazę zgorzeliny. Dyfuzja dordzeniowa utleniacza, w odróżnieniu od dyfuzji jonów metalu, nie następuje przez defekty sieciowe, lecz w formie cząstkowej – przez mikroszczeliny, utworzone w zewnętrznej warstwie zgorzeliny. Warstwa wewnętrzna III



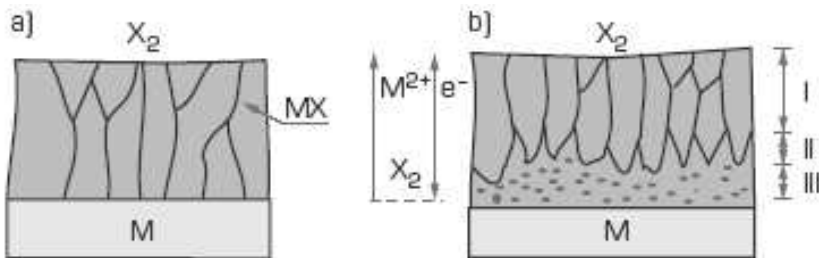
Rysunek 213. Wpływ temperatury na skład fazowy zgorzeliny tlenkowej na żelazie (według S. Mrowca i T. Werbera)

(rys. 214b) zgorzeliny jest porowata i drobnoziarnista w odróżnieniu od zwartej polikrystalicznej warstwy zewnętrznej I (rys. 214a). Niejednorodny proces dysocjacji zewnętrznej warstwy zgorzeliny jest przyczyną utworzenia się pośredniej warstwy o budowie słupkowo-iglastej II (rys. 214b).

Złożonym przypadkiem jest tworzenie się **zgorzelin na stopach metali**, zwłaszcza wieloskładnikowych. Procesom zachodzącym na granicach faz i związków tworzących zgorzelinę oraz na granicach metal–zgorzelina i zgorzelina–atmosfera towarzyszą zwykle reakcje w fazie metalicznej oraz procesy utleniania wewnętrznego. Ze względu na różną szybkość dyfuzji różnych składników stopu w fazie metalicznej występują również znaczne różnice stężeń tych składników na granicy metal–zgorzelina, powodując zmiany mechanizmu oraz produktów reakcji w miarę jej przebiegu.

Między związkami stanowiącymi produkty utleniania poszczególnych składników stopu mogą zachodzić ponadto wtórne reakcje, w wyniku których tworzą się związki typu spineli. **Spinele** są tlenkami złożonymi $R^{2+}O \cdot R_2^{3+}O$, gdzie R^{2+} to Mg, Fe, Mn, Zn i Si, rzadziej Co i Ni, natomiast R^{3+} to Fe, Al, Cr, Mn, np. $FeAl_2O_4$, Fe_2SiO_4 , $FeCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$, Fe_3O_4 . Spinele mają budowę krystaliczną, bardziej zwartą od tlenków prostych, i wykazują mniejszą liczbę wakansów kationowych i anionowych. Warstewka spineli utrudnia więc dyfuzję jonów metalu i utleniacza. Sądzi się więc, że obecność spineli w zgorzelinie poprawia jej własności ochronne. W spinelach energia aktywacji dyfuzji jest większa niż w prostych związkach typu MX. W wyższej temperaturze warstwy spinelowe nie wykazują jednak tak dobrych własności żaroodpornych, jak w temperaturze niższej [8,10,17,991].

W przypadku gdy na stopy metalu działa atmosfera tlenu, w fazie metalicznej pod warstwą zgorzeliny może występować **strefa utleniania wewnętrznego**. Mechanizm tego procesu polega na rozpuszczaniu się tlenu w stopie A-B i jego dyfuzji w głąb fazy metalicznej, w której

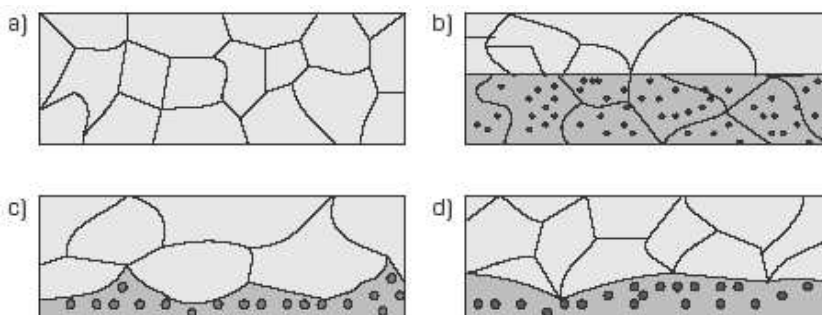


Rysunek 214. Schemat budowy zgorzeliny jednofazowej a) zwartej, b) trójwarstwowej (według S. Mroweca i T. Werbera); X_2 – gaz, M – metal, MX – faza tworząca zgorzelinę

metal mniej szlachetny B tworzy wydzielenia tlenku BO. Strefa utleniania wewnętrznego jest więc złożona z mieszaniny osnowy wzbogaconej w składnik A, którym jest metal szlachetniejszy, oraz rozproszonych w niej wydzielen tlenków BO drugiego składnika. Skład fazowy strefy utleniania wewnętrznego jest niezależny od tego, czy głównym składnikiem stopu jest metal A czy B. Jeżeli metal szlachetniejszy A jest składnikiem głównym, o przebiegu utleniania wewnętrznego decyduje wyłącznie rozpuszczalność i dyfuzja tlenu w fazie metalicznej. Proces ten nie zależy wówczas od tworzenia zewnętrznej warstwy zgorzeliny. Natomiast jeżeli głównym składnikiem stopu jest metal mniej szlachetny B, tylko utworzenie zwartej zgorzeliny BO w wyniku utleniania zewnętrznego może spowodować wzbogacenie w metal A warstwy metalicznej w pobliżu granicy metal–zgorzelina. To dopiero umożliwi rozpuszczenie się i dyfuzję tlenu w głąb stopu i utworzenie w drugiej kolejności strefy utleniania wewnętrznego.

O morfologii strefy utleniania wewnętrznego decyduje równomierne rozmieszczenie wtrąceń tlenków w tej strefie lub w pewnych uprzywilejowanych miejscach struktury (rys. 215). Strefa ta w znacznym stopniu wpływa na obniżenie własności mechanicznych, a przede wszystkim plastyczności i sprężystości. Wystąpienie tego zjawiska powoduje jednak zwiększenie żaroodporności stopu, a szczególnie odporności na zmęczenie cieplne w warunkach cyklicznych zmian temperatury. Wpływa to na lepszą spójność zgorzeliny z fazą metaliczną, w której występują rozpuszczone tlenki BO.

O przebiegu korozji gazowej decyduje wiele czynników [8,10]. Dotychczas omówiono najprostsze przypadki, najczęściej spotykane – przede wszystkim podczas obróbki plastycznej metali i ich stopów.



Rysunek 215. Typy strefy utleniania wewnętrznego (według H. Schencka, E. Schmidmana i H. Müllera) przy dyfuzji w metalu: a) przez granice ziarn, b) przez sieć krystaliczną, c) głównie przez granice ziarn, a także przez sieć krystaliczną, d) przy hamującym działaniu wydzielen tlenku BO na dyfuzję

Na szybkość przebiegu korozji w sposób istotny wpływa **stan powierzchni** metalowego elementu. W szczególności przyspieszenie przebiegu korozji może być spowodowane uprzywilejowaną orientacją krystalograficzną powierzchni metalu narażonej na działanie atmosfery utleniającej. Obróbka mechaniczna, powodująca wzrost naprężeń własnych, zwiększenie liczby defektów sieciowych w zewnętrznej warstwie metalu lub stopu oraz umożliwiająca wprowadzenie drobnych cząsteczek wyrwanych z narzędzia, np. ze ściernicy, a także utworzenie warstewek tlenków lub wodorotlenków w wyniku lokalnego nagrzania metalu, również może ułatwić proces korozji gazowej. Podobny wpływ wywiera obróbka chemiczna lub elektroerozyjna, powodująca np. zmianę składu chemicznego warstwy powierzchniowej metalu lub stopu w wyniku selektywnego wytrawiania albo tworzenia cienkich warstewek tlenków oraz absorpcję niektórych czynników, np. wodoru. Większe wymiary i bardziej nieregularne kształty nierówności utworzonych w wyniku niedokładnej obróbki powierzchni metalu lub stopu utrudniają równomierne narastanie zgorzeli i jej odkształcenie plastyczne bez pęknięć i mikroszczelin. Sprzyja to zatem przyspieszonej korozji gazowej [8,10].

O charakterze reakcji chemicznych i wielkości uszkodzeń korozyjnych decyduje głównie **skład atmosfery**. Obecności utleniaczy, których wpływ omówiono w poprzednich rozdziałach, mogą towarzyszyć agresywne pary lub inne agresywne gazy. Do najczęściej spotykanych mieszanin gazowych powodujących intensywny przebieg korozji należą: powietrze, para wodna, związki węgla, np. mieszaniny CO-CO₂ i węglowodory, związki siarki, np. H₂S, SO₂ i SO₃, spaliny, zawierające głównie siarkę i popioły, a także chlorowce, azot i amoniak. Atmosfery przemysłowe zawierają często substancje stałe i ciekłe zawieszone w strumieniu gazów.

W licznych przypadkach korozyjne środowisko gazowe jest mieszaniną wieloskładnikową. Tworzą się wówczas złożone zgorzeli – w nielicznych przypadkach zwarte, najczęściej wielowarstwowe. Zgorzeli te składają się z mieszanin oraz roztworów związków powstających w przypadku działania pojedynczych gazów lub z innych związków występujących w układach wieloskładnikowych metalu i składników atmosfery gazowej. Reakcje chemiczne decydujące o powstawaniu zgorzeli w tych warunkach są uzależnione od wielu czynników, do których należą:

- powinowactwo chemiczne między metalem a składnikami atmosfery korozyjnej,
- szybkość powstawania poszczególnych związków tworzących zgorzelinę,
- własności związków wchodzących w skład zgorzeli, przede wszystkim ich stan skupienia i wzajemna rozpuszczalność w stanie stałym oraz podatność na tworzenie związków wieloskładnikowych,

- zwartość lub porowatość tworzącej się zgorzeliny i jej przenikalność dla atmosfery oraz jej składników.

Tworzenie się zgorzelin w warunkach działania wieloskładnikowych mieszanin gazowych jest więc procesem bardzo złożonym i dlatego stale trwają prace badawcze, których celem jest pełne poznanie mechanizmów zużycia korozyjnego w różnych środowiskach.

Korozja elektrochemiczna jest jednym z najczęściej występujących mechanizmów korozji. Powierznię każdego metalu lub stopu można bowiem traktować jako zbiór elektrod dodatnich i ujemnych, krótko zwartych przez sam metal (rys. 216). Między tymi elektrodami, którymi są elementy struktury metali lub stopów, występuje różnica potencjałów. Gdy na metal działa elektrolit, którym może być woda lub roztwory wodne soli, kwasów i zasad, tworzą się lokalne mikroogniwa i następuje lokalny przepływ prądu elektrycznego. Towarzyszą temu reakcje chemiczne redukcji i utleniania.

Reakcja chemiczna **redukcji** (reakcja katodowa) zachodzi na elektrodzie zwanej katodą i jest związana z przepływem umownego prądu dodatniego z roztworu elektrolitu do elektrody (czyli w rzeczywistości przepływem elektronów w kierunku przeciwnym), np.:

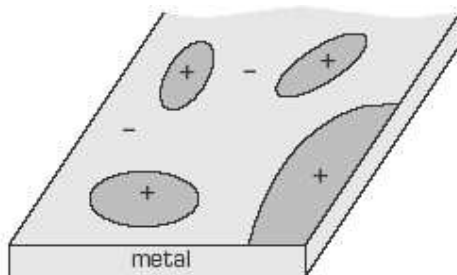


Na elektrodzie zwanej anodą przebiega reakcja chemiczna **utleniania** (reakcja anodowa) związana z przepływem dodatnich ładunków elektrycznych z elektrody do elektrolitu, np.:



W czasie przepływu prądu elektrycznego następuje więc przepływ jonów, przy czym kationy, np. H^{+} , Fe^{2+} , dążą do katody, natomiast aniony, np. Cl^{-} , OH^{-} , SO_4^{2-} , dążą do anody.

W wyniku procesów elektrochemicznych zachodzących w mikroogniwach na powierzchni metalu poddanego działaniu elektrolitu przebiega proces korozji [8,10]. Korozja następuje



Rysunek 216. Schemat rozmieszczenia lokalnych ogniw korozyjnych na powierzchni metalu

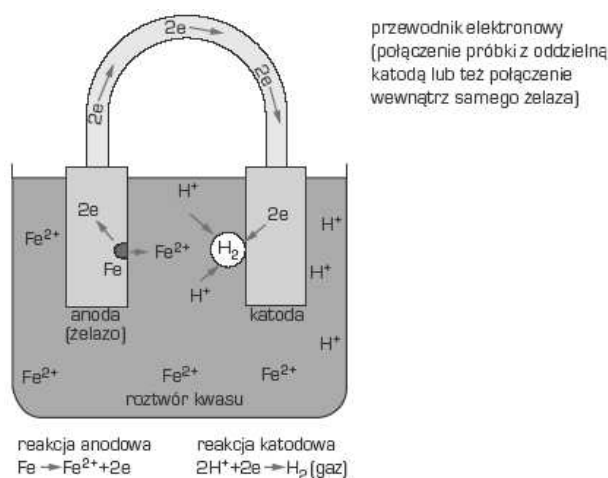
tylko na anodach mikroogniw, gdzie zwykle tworzą się sole lub wodorotlenki metali, osadzające się na elektrodzie lub przechodzące do roztworu (rys. 217). W miarę trwania korozji dodatnie i ujemne powierzchnie elektrod zmieniają w sposób ciągły swoje położenie. Zatem korozja elektrochemiczna może być również równomierna.

Ogniwa występujące na powierzchni metali lub stopów i decydujące o przebiegu korozji elektrochemicznej mogą być trojakiego rodzaju; najczęściej stanowią połączenie ogniwa dwóch lub trzech rodzajów.

Ogniwa o różnych elektrodach tworzą stykające się ze sobą elementy z dwóch różnych metali i stopów lub połączone elementy z tego samego metalu, z których jeden jest zgnieciony, a drugi – wyżarzony. Mikroogniwa tworzą się także w stopach wielofazowych oraz metalach polikrystalicznych. Mikroogniwa mogą bowiem stanowić np. zanieczyszczenia, wtrącenia, różne fazy stopowe, a nawet ziarna tej samej fazy o różnej orientacji krystalograficznej.

Ogniwa stężeniowe są tworzone przez identyczne elektrody, zanurzone w elektrolitach różniących się stężeniem. Stężeniowe ogniwo solne tworzą dwie elektrody, np. miedziane, zanurzone w wodnym roztworze soli (np. siarczaniu miedzi) o różnym stężeniu w pobliżu każdej z elektrod. W wyniku reakcji zachodzących na elektrodach występuje dążenie do wyrównania stężenia obu roztworów [8,10].

Stężeniowe ogniwo tlenowe stanowi przyczynę korozji wżerowej licznych metali i stopów odpornych na korozję w innych warunkach. Tworzą je dwie identyczne elektrody, np. żelazne,



Rysunek 217. Schemat procesów zachodzących na dwu elektrodach w czasie korozji żelaza w roztworze kwasu (według A.G. Guya)

zanurzone w rozcieńczonym wodnym roztworze soli (np. chlorku sodu) o tym samym stężeniu, lecz w różnym stopniu nasyconych tlenem. Mechanizm ten tłumaczy korozję szczelinową na granicy dwóch elementów połączonych złączką śrubową, tworzenie się wżerów pod warstwą produktów korozji lub osadów na żelazie lub stali niskowęglowej (korozja podosadowa) lub na granicy faz woda–powietrze na produktach ze stali węglowej zanurzonych w wodzie (korozja na linii wodnej).

Różnicowe ogniwa temperaturowe są złożone z elektrod z jednakowego metalu, lecz o różnej temperaturze, zanurzonych w elektrolicie o tym samym składzie chemicznym [8,10]. Ogniwa takie występują przede wszystkim w kotłach parowych, grzejnikach, wymiennikach ciepłych.

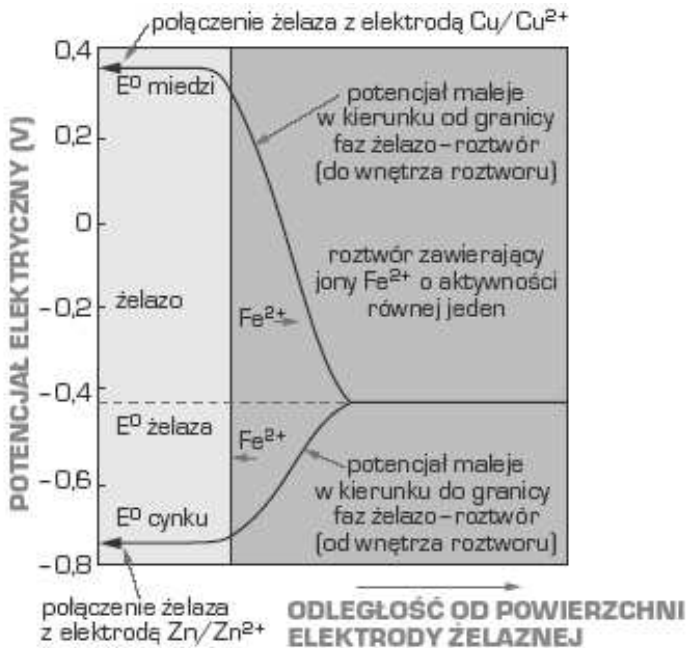
Skłonność metalu lub stopu do korozji elektrochemicznej wzrasta wraz ze zwiększeniem siły elektromotorycznej ogniw korozyjnych. Metale uporządkowano w tak zwany **szereg napięciowy** według malejących standardowych potencjałów elektrodowych, tj. potencjałów równowagi danego metalu z jego jonami o jednostkowej aktywności (tabl. 45).

Tablica 45. Szereg napięciowy metali

Reakcja elektrodowa	Standardowy potencjał elektrodowy w temperaturze 25°C, E^0 , V	Reakcja elektrodowa	Standardowy potencjał elektrodowy w temperaturze 25°C, E^0 , V
Au = Au ³⁺ + 3e ⁻	1,5	Fe = Fe ²⁺ + 2e ⁻	-0,440
Pt = Pt ²⁺ + 2e ⁻	1,2	Ga = Ga ³⁺ + 3e ⁻	-0,53
Pd = Pd ²⁺ + 2e ⁻	0,987	Cr = Cr ³⁺ + 3e ⁻	-0,74
Hg = Hg ²⁺ + 2e ⁻	0,854	Zn = Zn ²⁺ + 2e ⁻	-0,763
Ag = Ag ⁺ + e ⁻	0,800	Nb = Nb ³⁺ + 3e ⁻	-1,10
Hg = Hg ⁺ + e ⁻	0,789	Mn = Mn ²⁺ + 2e ⁻	-1,18
Cu = Cu ⁺ + e ⁻	0,521	Zr = Zr ⁴⁺ + 4e ⁻	-1,53
Cu = Cu ²⁺ + 2e ⁻	0,337	Ti = Ti ²⁺ + 2e ⁻	-1,63
H ₂ = 2H ⁺ + 2e ⁻	0	Al = Al ³⁺ + 3e ⁻	-1,66
Pb = Pb ²⁺ + 2e ⁻	-0,126	Hf = Hf ⁴⁺ + 4e ⁻	-1,70
Sn = Sn ²⁺ + 2e ⁻	-0,136	U = U ³⁺ + 3e ⁻	-1,80
Mo = Mo ³⁺ + 3e ⁻	-0,2	Be = Be ²⁺ + 2e ⁻	-1,85
Ni = Ni ²⁺ + 2e ⁻	-0,250	Mg = Mg ²⁺ + 2e ⁻	-2,37
Co = Co ²⁺ + 2e ⁻	-0,277	Na = Na ⁺ + e ⁻	-2,71
Tl = Tl ⁺ + e ⁻	-0,336	Ca = Ca ²⁺ + 2e ⁻	-2,87
In = In ³⁺ + 3e ⁻	-0,342	K = K ⁺ + e ⁻	-2,93
Cd = Cd ²⁺ + 2e ⁻	-0,403	Li = Li ⁺ + e ⁻	-3,05

Spośród metali tworzących ogniwo korozyjne anodę stanowi metal o niższym standardowym potencjale elektrodowym, wykazując większą aktywność, a zatem większą podatność na korozję. Przykładowo – żelazo w roztworze wodnym jonów Fe^{2+} o aktywności równej jedności pozostaje w równowadze przy potencjale $-0,440 \text{ V}$. W przypadku połączenia przewodnikiem elektrycznym żelaza z miedzią występuje tendencja do zwiększania się potencjału żelaza. Zachodzący wówczas proces elektrochemiczny polega na ruchu jonów Fe^{2+} w kierunku elektrody o większym potencjale, co jest równoznaczne z korozją żelaza (rys. 218). Natomiast gdy żelazo jest elektrycznie połączone z cynkiem, jony Fe^{2+} z roztworu dążą do redukcji na żelazie [8,10] (rys. 218).

Rzeczywista aktywność jonów w równowadze z danym metalem, poza standardowym potencjałem elektrodowym, w sposób istotny zależy od rodzaju środowiska. Pewne środowiska, np. silne zasady oraz cyjanki, wpływają na obniżenie aktywności jonów w równowadze z metalem, powodując przesunięcie potencjału elektrodowego do wyższych, a nawet dodatnich wartości. Przyczyną zwiększenia potencjału elektrodowego może być również tworzenie się powierzchniowych warstw pasywnych. Z tego względu w literaturze specjalistycznej są publikowane szeregi napięciowe metali i stopów w określonych środowiskach, np. w wodzie



Rysunek 218. Zmiany potencjału utleniającego w ogniwach żelazo-miedź i żelazo-cynk

morskiej, uwzględniające metale i ich techniczne stopy w stanie aktywnym i pasywnym, a także lutowia i stopiwa stosowane do ich łączenia.

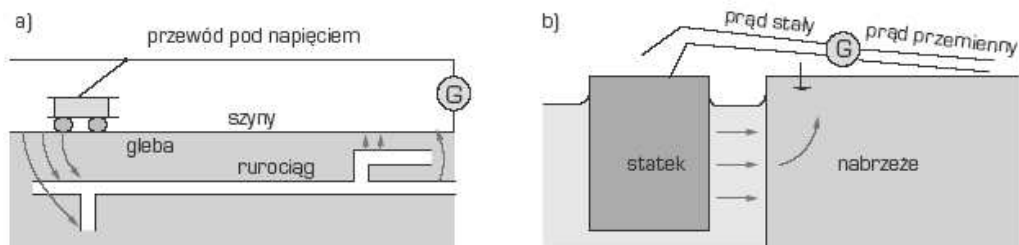
O przebiegu korozji elektrochemicznej decyduje również środowisko korozyjne. Mechanizm korozji elektrochemicznej może występować nie tylko w przypadku oddziaływania elektrolitów, którymi są środowiska wodne lub wodne roztwory kwasów, soli i zasad. Korozji elektrochemicznej ulegają również metale i stopy zakopane w glebie, nierzadko podlegające działaniu prądów błędzących. Źródłami prądów błędzących mogą być elektryczne linie kolejowe lub tramwajowe, elektryczne urządzenia spawalnicze, galwanizernie, a także uziemione linie wysokiego napięcia prądu przemiennego (rys. 219).

Różnica potencjałów między dwiema elektrodami zanurzonymi w elektrolicie sumuje się algebraicznie z **potencjałem dyfuzyjnym** (zwanym także cieczerwym), tj. z różnicą potencjałów utworzoną między roztworami o różnym stężeniu lub składzie chemicznym, w których jest zanurzona każda z elektrod. Wartość potencjału dyfuzyjnego jest zależna od względnej ruchliwości jonów i różnicy ich stężeń na granicy roztworów [8,10].

W warunkach korozji elektrochemicznej potencjały elektrod tworzących ogniwa korozyjne często ulegają zmianie w wyniku przepływu prądu wypadkowego do lub od elektrody, powodującego zmniejszenie różnicy potencjałów między elektrodami ogniwa. Wartość zmiany potencjału jest nazywana **polaryzacją**.

Przyczynami polaryzacji w wyniku działania ogniwa korozyjnego mogą być:

- polaryzacja stężeniowa, wywołwana zmianą powierzchniowego stężenia aktywnych jonów na elektrodzie wskutek przepływu zewnętrznego prądu korozyjnego,
- polaryzacja aktywacyjna, powodowana powolnym przebiegiem reakcji na elektrodzie ogniwa korozyjnego, wymagającej pewnej energii aktywacji, np. nadnapięcia wydzielania wodoru w obszarach katodowych na powierzchni metalu,



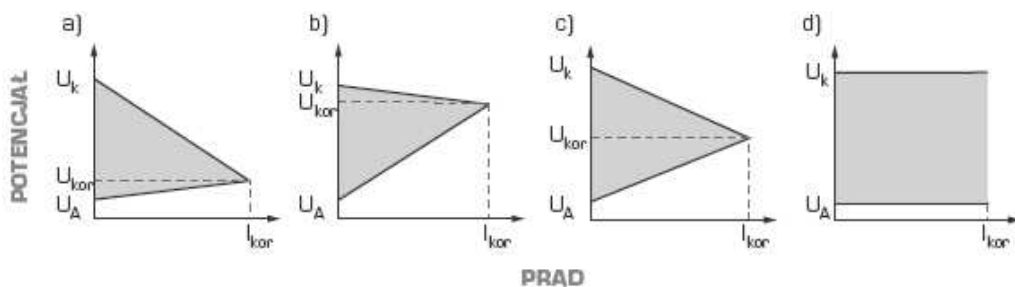
Rysunek 219. Korozja w wyniku prądów błędzących a) rurociągu zakopanego w ziemi, b) statku (według H.H. Uhliga) G – generator prądu

- spadek potencjału w wyniku zwiększenia rezystancji elektrolitu zmieniającego swój skład chemiczny w pobliżu elektrody lub zwiększenia rezystancji warstwy powierzchniowej elektrody na skutek osadzania się na niej produktów korozji.

W przypadku gdy polaryzacja następuje głównie na katodzie, jest kontrolowana katodowo (rys. 220a), gdy na anodzie – anodowo (rys. 220b), gdy zaś równomiernie na obu elektrodach – kontrola polaryzacji jest mieszana (rys. 220c). Jeżeli opór elektrolitu jest bardzo duży, tak że nie występuje polaryzacja elektrod, kontrola jest oporowa (rys. 220d). Polaryzacja powoduje ograniczenie szybkości korozji.

Chrom, nikiel, molibden i takie stopy jak np. stale stopowe odporne na korozję i monel (70% Ni i 30% Co) należą do metali lub stopów pasywnych, które ulegają w bardzo małym stopniu korozji elektrochemicznej, gdyż cechują się ujemnym potencjałem elektrodowym o dużej aktywności w szeregu napięciowym lub stopu złożonego z takich metali, co odpowiada analogicznym własnościom metali szlachetnych lub mniej aktywnych [8,10]. O pasywności metali decyduje szczelna warstwa tlenków lub innych związków, tworząca się na powierzchni metalu i oddzielająca go od środowiska korozyjnego, równocześnie uniemożliwiając dyfuzję produktów korozji w głąb metalu, jak stanowi teoria warstwy tlenkowej. Zgodnie z teorią adsorpcyjną pasywacji, metal pasywny jest pokryty zaadsorbowaną chemicznie warstwą, np. tlenu, podwyższającą nadnapięcie anodowe. Warstwa taka nie stanowi bariery uniemożliwiającej dyfuzję. Pasywację metali i stopów charakteryzuje potencjostatyczna krzywa polaryzacji, opisana w rozdziale 2.6 (rys. 38), gdzie podano też wykres potencjał – kwasowość elektrolitu – reakcje korozyjne PKR dla żelaza według M. Pourbaixa (rys. 39).

Metody ochrony przed korozją w dużej mierze mają ścisły związek z inżynierią powierzchni. Do czasowej ochrony przed korozją stosuje się smary i oleje nasycone inhibitorami

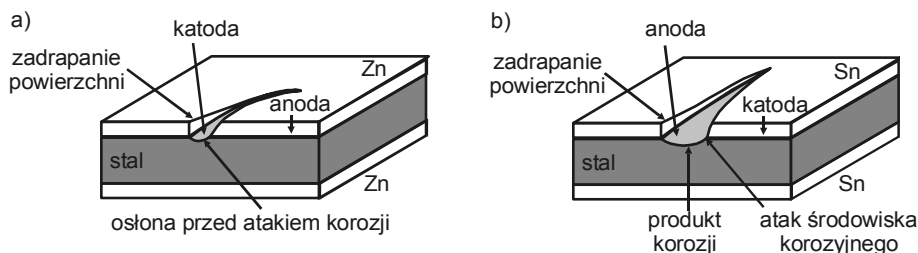


Rysunek 220. Schemat kontroli polaryzacji podczas korozji elektrochemicznej a) katodowej, b) anodowej, c) mieszanej, d) oporowej; U_k , U_A – potencjały, odpowiednio katody i anody, U_{kor} i I_{kor} – odpowiednio potencjał i prąd korozyjny

organicznymi, chociaż pokrycia takie mogą być łatwo usunięte z powierzchni metalu. Trwalszą ochronę przed korozją zapewniają różnego rodzaju pokrycia z farb lub ceramiczne w postaci emalii i szkielek, powłoki organiczne, metalowe, ceramiczne i polimerowe.

Jedną z metod ochrony metali przed korozją jest również wprowadzanie do środowiska korozyjnego substancji reagujących (inhibitorów) z agresywnymi składnikami otoczenia w celu ich eliminowania. Do działań wspomagających ochronę powierzchni materiałów przed działaniem środowiska korozyjnego należy ochrona katodowa i anodowa (pasywacja). Ochrona katodowa polega na dostarczeniu elektronów do chronionego metalu z zewnętrznego źródła i zmiana jego charakteru na katodę (rys. 221). Niektóre z metali, jak np. Al, Cr, Ti, ulegają pasywacji samorzutnie, natomiast pozostałe można pokryć lub tylko zanurzyć w środowisku pasywnym dla zapewnienia sztucznej pasywacji, chroniącej powierzchnię przed korozją.

Do innych metod ograniczania lub zapobiegania korozji metali, nie wchodzących w zakres inżynierii powierzchni, należy zaprojektowanie produktu, poprzez prawidłowy dobór materiału [8,10]. W tym celu należy unikać bezpośrednich połączeń różnych metali, a jeżeli jest to możliwe powinno się dobierać materiały o małej różnicy potencjałów elektrodowych. Przyłączeniu dwóch różnych metali należy unikać połączeń, w których anody o powierzchni małej stykają się z katodami o powierzchni dużej. W konstrukcji nie powinny wystąpić miejsca, w których zbierają się zanieczyszczenia lub elektrolit, jak również nie należy zostawiać przestrzeni pozbawionych wentylacji. Istotnym jest właściwy dobór materiału oraz jego obróbki cieplnej, np. prawidłowo wykonane wyżarzanie ujednorodniające zmniejszające skłonność do powstawania ogniw galwanicznych, a obniżenie stężenia węgla w stali i przez to ograniczenie tworzenia się węglików, zapobiega korozji międzykrystalicznej.



Rysunek 221. Ochrona przed korozją: a) anoda – warstwa Zn, katoda – stal chroniona przed atakiem korozji nawet przy zadrapaniu warstwy Zn, b) nieuszkodzona warstwa Sn – ochrania powierzchnię stali przed korozją, przy uszkodzonej warstwie Sn stal staje się anodą i następuje przyspieszenie procesu korozji (według materiałów Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej)

8.4. Inne mechanizmy zużycia nietrybologicznego

W niniejszym rozdziale omówiono niektóre mechanizmy zużycia nietrybologicznego, z wyłączeniem korozji.

Erozja jest procesem stopniowej utraty materiału z powierzchni w wyniku oddziaływania mechanicznego między powierzchnią ciała stałego a strumieniem:

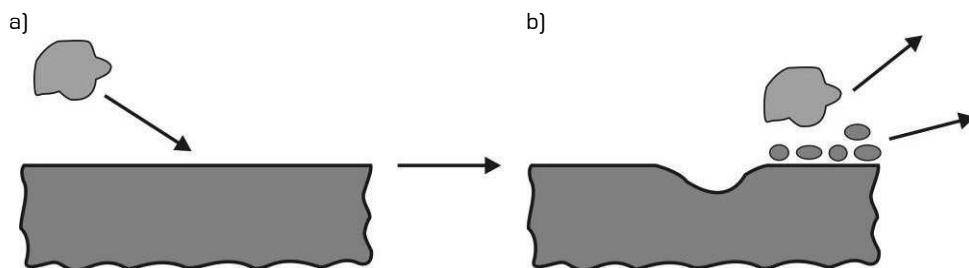
- cząstek stałych w cieczy lub gazie,
- cząstek ciekłych (kropli) w płynie,
- cieczy lub gazów [301].

Przyczyną zużycia erozyjnego w większości przypadków są cząstki stałe. W przypadku erozji występuje zużycie w wyniku mikroskrawania, brzdowania, umocnienia odkształceniowego, zużycia zmęczeniowego, pękania i wykruszania, reakcji chemicznych i elektrochemicznych.

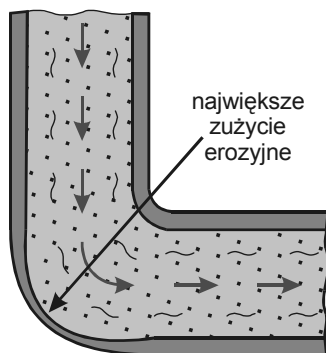
Erozja spowodowana cząstkami stałymi jest uszkodzeniem powierzchni spowodowanym przez uderzenie stałymi cząstkami unoszonymi przez gaz (rys. 222). Stopień uszkodzenia materiału w wyniku erozji jest funkcją masy i kształtu cząstek uderzających o powierzchnię, ich prędkości oraz kąta padania.

Erozja spowodowana zawiesiną jest związana z usuwaniem warstwy wierzchniej materiału w wyniku oddziaływania zawiesiny z powierzchnią (rys. 223). Szybkość zużycia jest zależna od masy i kształtu cząstki w zawieszynie, ich prędkości i kąta natarcia.

Erozja spowodowana cieczą polega na usuwaniu materiału w wyniku uderzenia strumienia cieczy o powierzchnię lub jego przemieszczanie się wzdłuż powierzchni, z prędkością większą od krytycznej, co ma miejsce w przypadku wykonania rurociągów z materiałów na powierzchni, których tworzy się pasywna warstwa tlenków.



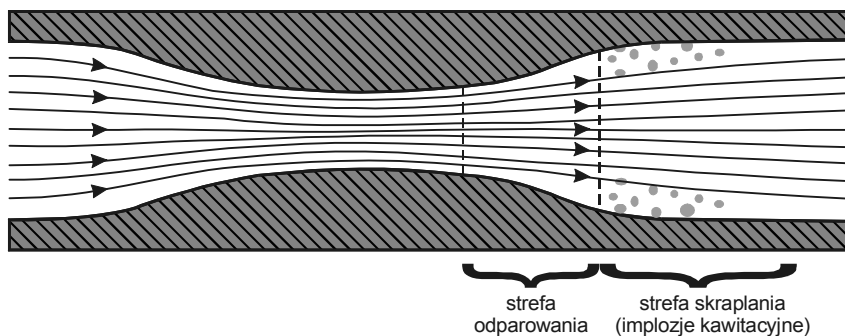
Rysunek 222. Erozja spowodowana uderzaniem o powierzchnię stałych cząstek:
a) powierzchnia przed uderzeniem, b) po zderzeniu cząstki [301]



Rysunek 223. Erozja spowodowana oddziaływaniem z powierzchnią stałych cząstek w zawieszinie [301]

Ablacja polega na odparowaniu warstwy wierzchniej materiału lub nałożonej na ten materiał powłoki w wysokiej temperaturze. Mechanizm zużycia ablacyjnego stosowany jest często celowo np. w przypadku konstrukcji wykonanych z kompozytów polimerowych o odpowiednim składzie fazowym [992]. Celowość stosowania powłok podlegających zużyciu ablacyjnemu polega w głównej mierze na hamowaniu niszczenia podłoża poprzez odbieranie ciepła, które w przeciwnym przypadku doprowadziłoby do zniszczenia powłoki właściwej (chronionej przez powłokę ablacyjną) wykonanej np. z polimerów.

Zużycie kawitacyjne jest związane z powstawaniem, wzrostem i zanikaniem (implozją) pęcherzyków w wyniku cyklicznych zmian ciśnienia w cieczy. Mechanizm ten polega na bombardowaniu powierzchni elementu przez fale uderzeniowe powstające przy anihilacji pęcherzyka kawitacyjnego. Wszelkie gwałtowne zmiany przekroju i kierunku strugi oraz ruch



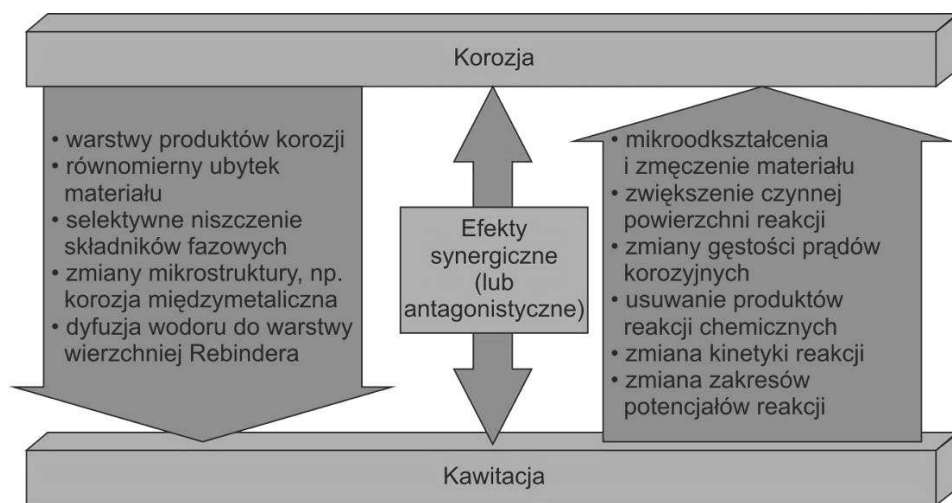
Rysunek 224. Schemat wytwarzania lokalnej implozji w miejscu znacznego wzrostu przekroju rurociągu wywołanej odparowaniem wody i następnie impulsowym skraplaniem pary wodnej w wyniku gwałtownego spadku ciśnienia [378]

słabo opływowych elementów maszyn są przyczyną wystąpienia zjawiska kawitacji i zużycia kawitacyjnego. Materiały kruche wykazują w wyniku tego kratery i wżery kawitacyjne, a w materiałach plastycznych występują pofałdowania powierzchni materiału. Przyczyną powstawania pęcherzyków kawitacyjnych jest podciśnienie cieczy i drgania mechaniczne (rys. 224).

Zużycie kawitacyjno-korozyjne jest związane z połączeniem fizykochemicznego oddziaływania cieczy na materiał i oddziaływania mechanicznego, związanego ze stanem przepływu burzliwego (rys. 225).

Zużycie dyfuzyjne polega na szkodliwym, wzajemnym przenikaniu atomów współpracujących elementów [8,10], np. w procesie skrawania, kiedy to następuje wyrównanie stężeń, ponieważ atomy materiału ostrza przenikają do materiału obrabianego i na odwrót atomy materiału skrawanego przechodzą do materiału ostrza. W wyniku tego następuje pogorszenie własności warstwy wierzchniej.

Zużycie cieplne jest związane z mięknięciem, a nawet nadtapianiem materiałów metalowych na rzeczywistych powierzchniach ich styku, w wyniku wytwarzania się ciepła przy dużej prędkości i znacznych naciskach w zespołach trybomechanicznych. Sprzyja to odkształceniu warstwy wierzchniej, odsłanianiu czystych powierzchni metalu i ich zbliżeniu na odległość sił międzyatomowych, a to staje się przyczyną szepiania i uszkodzenia powierzchni przez wrywanie z niej cząstek i ich rozmazywanie na przeciwpowierzchni. Proces ten przebiega lawinowo i zazwyczaj kończy się zatarciem. Zużycie cieplne w dużej mierze kojarzone jest

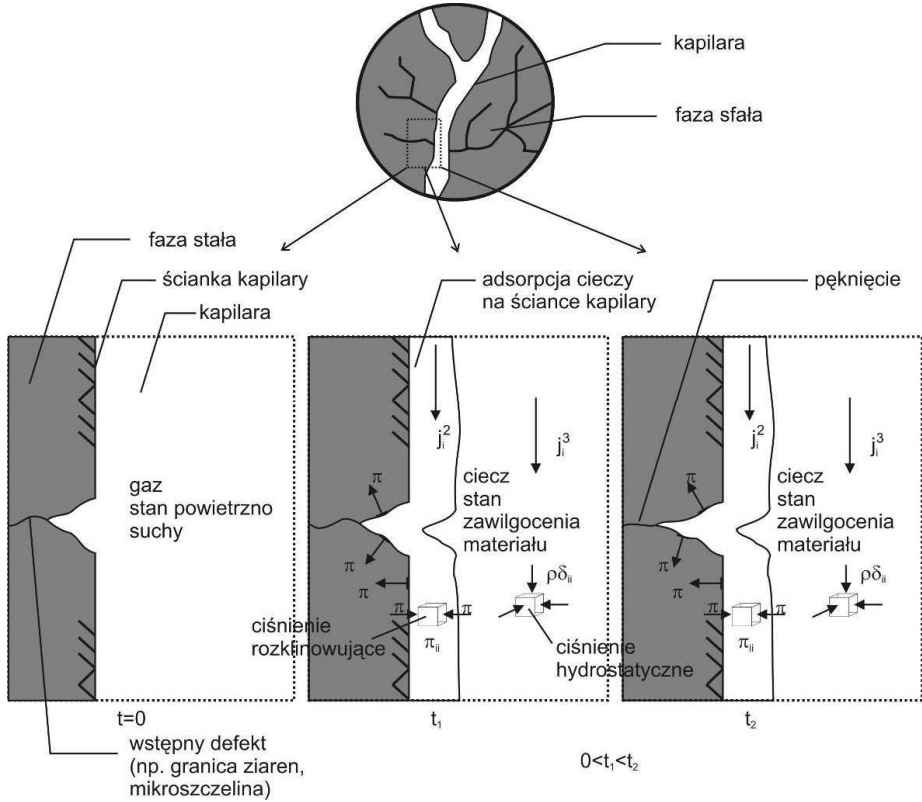


Rysunek 225. Relacje pomiędzy zjawiskami korozyjnymi i kawitacyjnymi [993]

z procesem skrawania, podczas którego następuje przekroczenie dopuszczalnej temperatury skrawania dla danego materiału ostrza, wobec czego zmniejsza się gwałtownie twardość materiału noża i zwykle następuje jego wykruszenie. Ponadto skutek nierównomiernego nagrzewania lub chłodzenia ostrza mogą powstać mikropęknięcia naprężeniowe, na które szczególnie wrażliwe są materiały o małej odporności na szoki termiczne (np. niektóre spieki ceramiczne). Cykliczne zmiany temperatury powodują natomiast **zmęczenie cieplne** [8,10,16], powstające w wyniku zmiennych naprężeń cieplnych związanych z gradientem temperatury oraz zmianami struktury, powodujących że występujące naprężenia przewyższają temperaturową wytrzymałość zmęczeniową, a także granicę plastyczności. Zmęczenie cieplne powoduje powstawanie siatki pęknięć na powierzchni inicjujących pękanie zwykle na granicach międzyfazowych wydzielen i wtrąceń niemetalicznych, a z czasem sprzyjających ich propagacji. Zwykle zmęczenie cieplne wykazuje superpozycję z cyklicznymi naprężeniami mechanicznymi (zmęczenie cieplno-mechaniczne), korozją (zmęczenie cieplno-korozyjne), zużyciem ściernym lub abrazyjnym w podwyższonej temperaturze. Pełzanie, jako proces odkształcenia plastycznego związany z bardzo małą szybkością odkształcenia, praktycznie nie dotyczy zmian na powierzchni, lecz na całym przekroju materiału, wobec czego nie został opisany w niniejszej książce, choć mogą mu towarzyszyć procesy korozji zwłaszcza gazowej, które z istoty przebiegają na powierzchni.

Zużycie odkształceniowe zachodzi w przypadkach przeciążeń, obciążeń udarowych lub drgań i obserwowane jest zazwyczaj na powierzchni elementów wykonanych z miękkiej stali lub metali nieżelaznych. Zużycie to polega na zmianie kształtu lub wymiarów trących elementów w wyniku odkształcenia plastycznego.

Efekt Rebintera polega na zmniejszeniu się gęstości energii powierzchniowej i tym samym sił napięcia powierzchniowego na brzegu fazy stałej w wyniku adsorpcji substancji powierzchniowo czynnej, głównie w przypadku materiałów kapilarno-porowatych. Na ściankach kapilar, mikroszczelin i na granicach ziarn fazy stałej materiału powstają mono- i polimolekularne warstwy cieczy. Zmniejszenie gęstości energii zgromadzonej na powierzchni wewnętrznej materiału powoduje powstanie dodatkowych mikroszczelin w ośrodku. Powoduje to obniżenie wytrzymałości materiału na obciążenie mechaniczne. Dzieje się tak w wyniku oddziaływania tzw. ciśnienia rozklinowującego, występującego w cieczy, w pobliżu granicy fazowej, które jest równe różnicy ciśnienia na granicy faz i w części objętościowej filmu cieczy (rys. 226). Przeciwdziała ono zmniejszaniu się grubości zaadsorbowanych cienkich warstw cieczy [376,498,994].

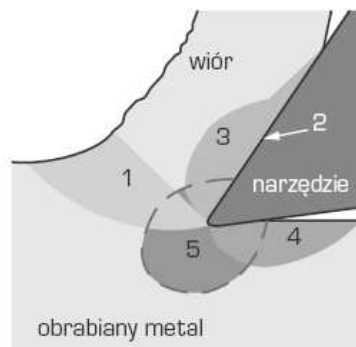


Rysunek 226. Schemat graficzny efektu Rebindera działania ciśnienia rozkrywającego [994]

Starzenie się powłok w szczególności powłok lakierowych oraz warstw wierzchnich polimerów, jest sumą powolnych strukturalnych zmian spowodowanych wpływami zewnętrznymi. Reakcje wolnorodnikowych procesów starzeniowych powłok lakierowych oraz warstw wierzchnich polimerów można zahamować przez wprowadzenie substancji zwanych stabilizatorami, które zwiększają odporność na działanie podwyższonej temperatury, światła, tlenu (antyutleniające), ozonu, promieniowania jonizującego i zmęczenia, a nawet jednocześnie spełniać różne z tych funkcji, np. zwiększać odporność na szkodliwe działanie tlenu i na zmęczenie [495].

8.5. Zużycie i niszczenie narzędzi

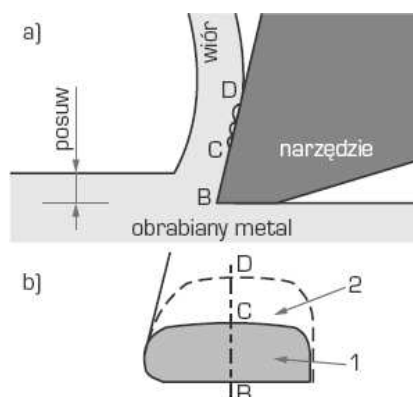
Proces skrawania metali oraz podstawowe strefy, w których następuje zużytkowanie energii dostarczonej do procesu, przedstawiono schematycznie na rysunku 227. Podczas procesu skrawania następuje lokalne szczipanie narzędzia z obrabianym metalem na powierzchni



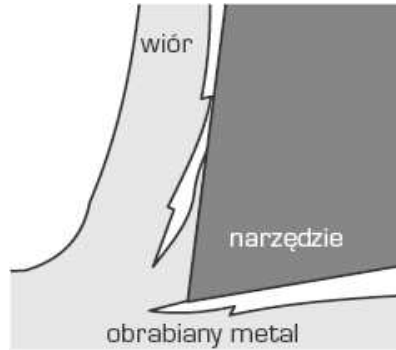
Rysunek 227. Schemat procesu skrawania; 1 – strefa ścinania, 2 – powierzchnia przylegania narzędzia i wióra, 3 – strefa wtórnego odkształcenia plastycznego wióra, 4 – strefa oddziaływania powierzchni przyłożenia narzędzia w obrabianym materiale, 5 – strefa oddziaływania ostrza narzędzia

przyłożenia oraz na powierzchni natarcia, na której wiór przylega do narzędzia [8,16], co schematycznie przedstawiono na przykładzie noża tokarskiego na rysunku 228.

W wyniku lokalnego szepiania podczas obróbki skrawaniem niektórych metali i stopów na powierzchni narzędzia może powstawać narost, schematycznie przedstawiony na rysunku 229. Przerwanie lokalnych spoin utworzonych w procesie skrawania wpływa na krótkotrwale podwyższanie temperatury na powierzchni przyłożenia narzędzia i obrabianego metalu oraz na powierzchni przylegania narzędzia i wióra. Powoduje to tworzenie się pól temperaturowych na powierzchniach narzędzia, przedstawionych na rysunku 230, o wartościach



Rysunek 228. Schemat lokalnego spajania się narzędzia z obrabianym materiałem i wiórem
a) przekrój w płaszczyźnie prostopadłej do krawędzi skrawającej, b) widok powierzchni natarcia narzędzia w pobliżu ostrza; 1 – strefa lokalnego spajania się, 2 – strefa kontaktu przerywanego



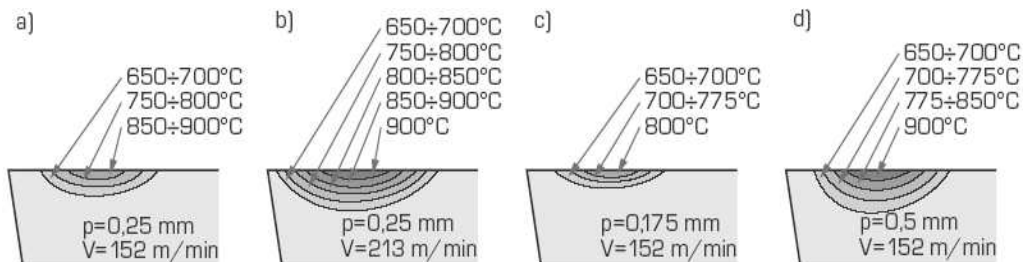
Rysunek 229. Schemat tworzenia się narostu na powierzchni natarcia narzędzia

zależnych od prędkości skrawania i posuwu [8,10,16]. W przypadku gdy podczas skrawania na powierzchni narzędzia tworzy się narost, rozkład temperatury w narzędziu jest nieco inny, a temperatura jest niższa. Rozkład temperatury w skrawanym materiale i narzędziu skrawającym na podstawie obliczeń teoretycznych przedstawiono przykładowo na rysunku 231.

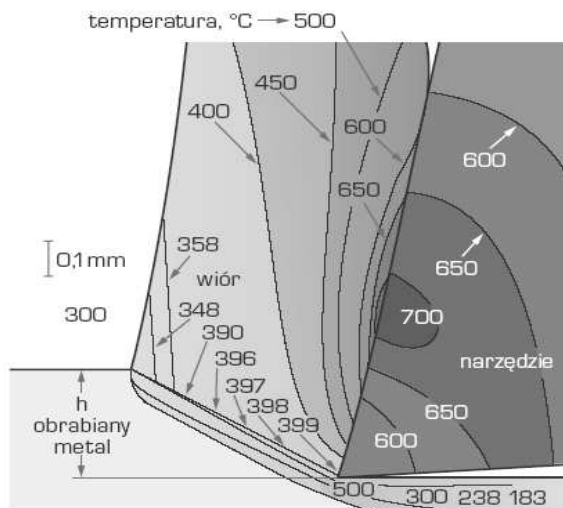
Różne prędkości skrawania, wielkości posuwu i grubości warstwy skrawanej decydują o zróżnicowanym **zużyciu narzędzi** (rys. 232). Stwierdzono, że przy małej prędkości skrawania mechanizmami zużycia narzędzi skrawających są głównie:

- zużycie ściernie,
- zużycie adhezyjne.

Ścieranie twardymi cząstkami występującymi w obrabianym materiale powoduje pojawienie się rowków lub wyżłobień na powierzchniach natarcia lub przyłożenia narzędzia. W wyniku drugiego mechanizmu fragment wióra adhezyjnie szepia się z powierzchnią narzędzia i następnie odłamuje się wraz ze szepionym z nim materiałem narzędzia, powodując **ubytki** narzędzia.



Rysunek 230. Pole temperaturowe w nożach tokarskich podczas obróbki stali niskowęglowej z posuwem 0,25 mm przez 20 s

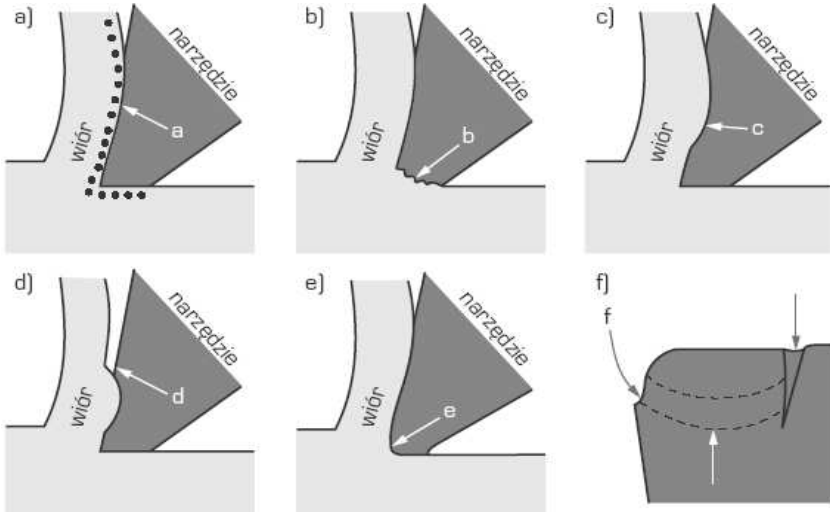


Rysunek 231. Rozkład temperatury w narzędziu skrawającym i w obrabianym metalu; kąt natarcia 10° , kąt ścinania 30° , głębokość skrawania $h = 0,32$ mm

W przypadku gdy temperatura skrawania przekracza ok. 550°C , przeważające jest zużycie adhezyjne. Wielkość odrywających się cząsteczek zmniejsza się przy tym wraz z podwyższeniem temperatury procesu. W wyniku wzajemnego przenikania atomów materiału ostrza do materiału skrawanego i odwrotnie, zwłaszcza w strefie styku metalicznego, występuje **zużycie dyfuzyjne ostrza**, bardzo gwałtowne w momencie zetknięcia obu materiałów i malejące z upływem czasu [8,10,16].

W przypadku stosowania cieczy chłodziwo-smarujących materiał ostrza tworzy ponadto z otaczającym go ośrodkiem powierzchniowe związki chemiczne, słabo związane z podłożem i łatwo ulegające ścieraniu, co decyduje o **zużyciu chemiczno-ściernym ostrza**.

Przy dużej prędkości skrawania czynnikiem decydującym o zużyciu narzędzia jest jego **odkształcenie plastyczne**. Charakterystycznym przejawem zużycia jest wówczas **zagłębienie** na powierzchni natarcia na odcinku nagrzanym do najwyższej temperatury, utworzone w wyniku powierzchniowego odkształcenia plastycznego narzędzia. W wyniku działania naprężeń normalnych krawędź skrawająca ulega odkształceniu plastycznemu, co wpływa na zwiększenie sił skrawania i sprzyja przez to przyspieszeniu zużycia narzędzia. Lokalnie w miejscach, w których występuje przerywany lub ciągły poślizg, następuje pęknięcie i wykruszanie makrocząsteczek materiału narzędziowego, w wyniku czego na powierzchni przyłożenia występują głębokie **rowki** prostopadłe do krawędzi skrawającej ostrza narzędzia.



Rysunek 232. Schemat podstawowych mechanizmów zużycia narzędzi skrawających a) zużycie ściernie, b) zużycie adhezyjne, c) zużycie dyfuzyjne, d) zużycie w wyniku powierzchniowego odkształcenia plastycznego, e) zużycie w wyniku odkształcenia plastycznego krawędzi skrawającej pod działaniem naprężeń normalnych, f) zużycie przez wykruszanie w wyniku poślizgu

Na rysunku 233 przedstawiono schematycznie typowe **zużycie narzędzia skrawającego** na przykładzie noża tokarskiego. Dominujący mechanizm i związana z tym szybkość zużycia decydujące o skrawności narzędzia są uzależnione od wielu czynników [8,10,16]. Można je usystematyzować w trzech grupach:



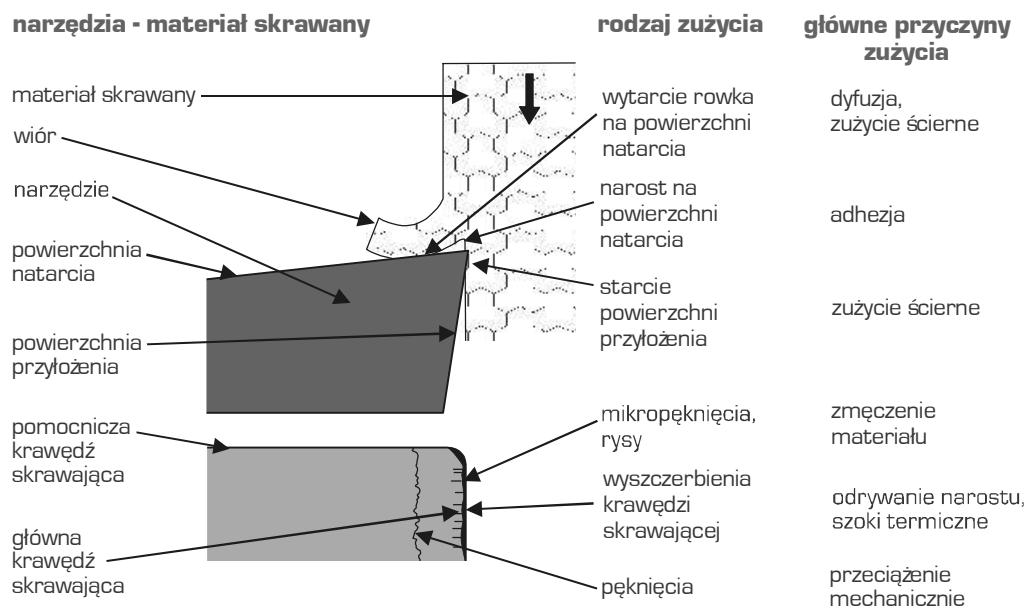
Rysunek 233. Schemat typowego zużycia noża tokarskiego

Tablica 46. Czynniki wpływające na skrawność narzędzia

I	Skład chemiczny i struktura materiału obrabianego i narzędzia
II	Temperatura skrawania w relacji z twardością na gorąco materiału narzędziowego Podwyższona temperatura, duże obciążenie, mała wytrzymałość materiału obrabianego Naprężenia normalne w strefie ostrza narzędzia Wytrzymałość adhezyjna połączenia wióra i narzędzia w pobliżu ostrza skrawającego Wzajemna rozpuszczalność między wiórem a narzędziem Udział objętościowy twardego ścierniwa w materiale obrabianym
III	Cechy geometryczne narzędzia i promień ostrza Wibracje narzędzia w obrabiarence Ciecze chłodzące i smarujące w procesie skrawania

- uzależnione od składu chemicznego i struktury materiału obrabianego i narzędzia,
- decydujące o temperaturze i naprężeniach w narzędziu, związane z cechami geometrycznymi narzędzia, sztywnością obrabiarki, chłodzeniem i smarowaniem w procesie skrawania (tabl. 46).

Typowe objawy zużycia ostrza narzędzia oraz przyczyny ich powstawania przedstawiono schematycznie na rysunku 234. W przypadku ostrza skrawającego ujawniają się jednocześnie



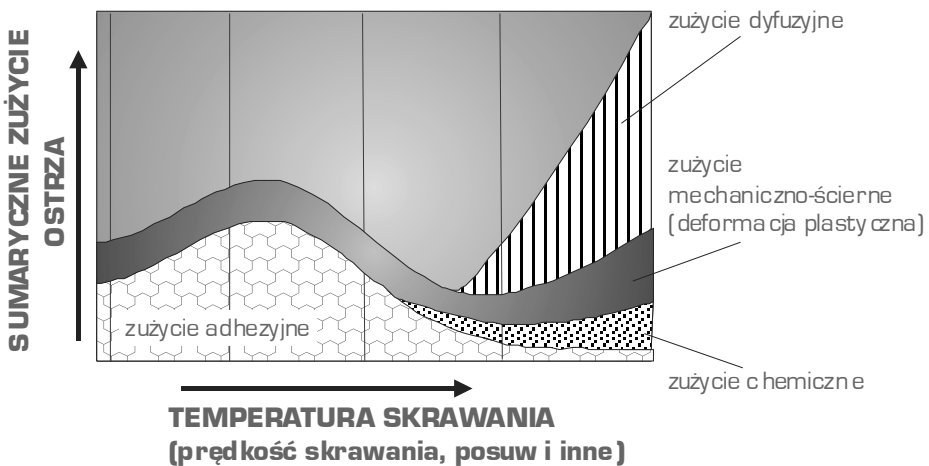
Rysunek 234. Główne przyczyny i rodzaje zużycia narzędzia skrawającego [376]

następujące rodzaje zużycia: zużycie adhezyjne, dyfuzyjne, ciepłne, chemiczne oraz mechaniczno-ściernie (rys. 235).

Robocze powierzchnie **narzędzi do obróbki plastycznej na gorąco** oraz do odlewania w formach metalowych są narażone podczas pracy na [8,10,16]:

- nagrzanie do wysokiej temperatury oraz cykliczne zmiany tej temperatury,
- cykliczne, duże obciążenia mechaniczne, często dynamiczne,
- intensywne ścieranie w podwyższonej temperaturze,
- korozyjne oddziaływanie obrabianego materiału i środków chłodząco-smarujących.

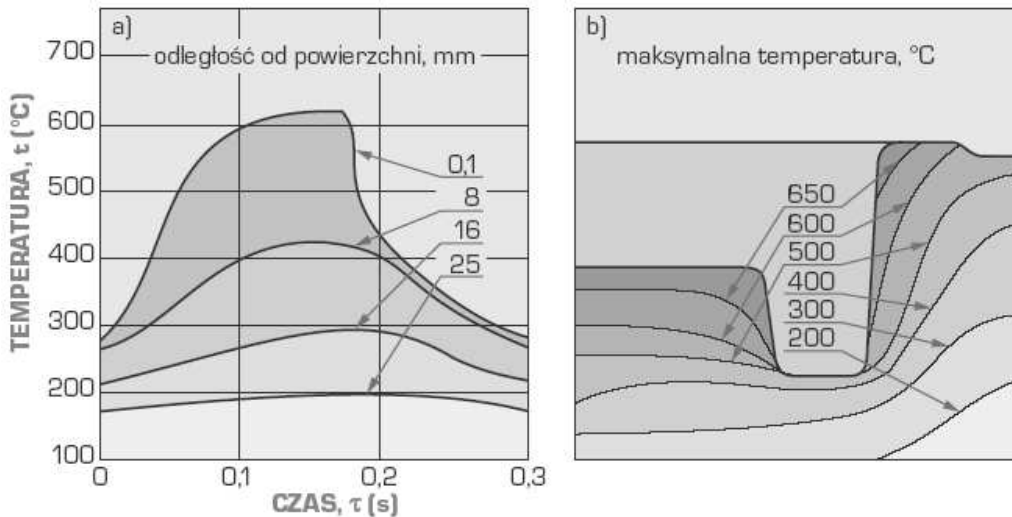
Narzędzia do pracy na gorąco narażone są na zmiany temperatury powierzchni roboczej, związane z kontaktem z gorącym obrabianym materiałem i następnym chłodzeniem podczas każdego cyklu pracy (rys. 236). Kształtowany materiał przekazuje ciepło, które nie jest odprowadzane całkowicie przez ośrodek chłodzący, w wyniku czego cała masa narzędzia nagrzewa się podczas pracy do temperatury powyżej 200°C. Maksymalna temperatura powierzchni matryc, stempli, wykrojników i innych narzędzi stykających się przez krótki czas z nagrzanym materiałem oraz intensywnie chłodzonych wynosi 500-600°C, a rdzenia 300-400°C. Powierzchnia robocza form do odlewania pod ciśnieniem, części pras do wyciskania, matryc do prasowania metali na gorąco i innych narzędzi stykających się z nagrzanym metalem przez dłuższą część cyklu pracy i przejmujących więcej ciepła nagrzewa się do temperatury 700-800°C, a rdzeń – do ok. 600°C [16] (rys. 236).



Rysunek 235. Rodzaje zużycia ostrza narzędzia występujące w przypadku obróbki skrawaniem [968]

Cykliczne zmiany temperatury powodują powstawanie zmiennych naprężeń cieplnych związanych z gradientem temperatury oraz niejednorodnością własności fizykomechanicznych faz w stali. Ze zwiększeniem liczby cykli cieplnych następują zmiany strukturalne i zmniejszenie własności wytrzymałościowych w warstwie wierzchniej, tak że naprężenia cieplne często przekraczają temperaturową wytrzymałość zmęczeniową, a niekiedy granicę plastyczności. Niszczenie powierzchni roboczych narzędzi pod wpływem cyklicznych zmian temperatury jest nazywane **zmęczeniem cieplnym**. W wyniku zmęczenia cieplnego po pewnym czasie na powierzchni roboczej narzędzi powstaje charakterystyczna siatka pęknięć pogłębiających się podczas dalszych cykli pracy, a w efekcie tego następuje wykruszanie się cząstek materiału z powierzchni i przyspieszone zużycie narzędzi.

Zarodkowanie pęknięć zmęczeniowych zachodzi wewnątrz ziarn lub na granicach międzyfazowych, wydzieleniach i wtrąceń niemetalicznych utrudniających ruch dyslokacji spiętrzających się przed tymi przeszkodami pod wpływem naprężeń cieplnych [8,10,16]. W tworzących się spiętrzeniach dyslokacji koncentracja naprężeń przyspiesza wzrost mikropęknięć, które po osiągnięciu wielkości krytycznej mogą się rozprzestrzeniać przy kolejnych cyklach naprężeń. Wraz z podwyższeniem temperatury zwiększa się udział pęknięć zarodkujących na granicach ziarn wskutek zmniejszenia sił wiązań międzyatomowych w tych obszarach.



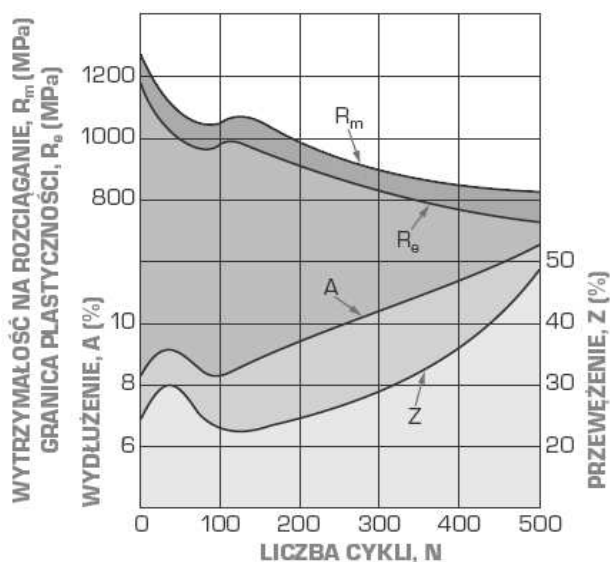
Rysunek 236. Schemat a) zmian temperatury w różnych odległościach od powierzchni roboczej matrycy podczas jednego cyklu pracy przy kuciu na prasie, b) rozkładu temperatury maksymalnej na przekroju części matrycy kuźniczej podczas pracy (według A. Werońskiego)

Podczas zmęczenia cieplnego zachodzą zmiany strukturalne. W stalach poddanych działaniu dużej liczby cykli cieplnych o temperaturze maksymalnej wyższej od temperatury odpuszczania następują znaczne zmiany struktury, związane z przemianami i koagulacją węglików oraz zdrowieniem, poligonizacją i rekrytalizacją osnowy. Zmiany nie są zbyt duże, jeśli maksymalna temperatura cyklu cieplnego jest zbliżona do temperatury odpuszczania.

W praktyce zmęczenie cieplne nigdy nie zachodzi w czystej postaci, lecz sumują się z nim:

- cykliczne naprężenia mechaniczne (**zmęczenie cieplno-mechaniczne**),
- procesy korozyjne (**zmęczenie cieplno-korozyjne**),
- **ścieranie**.

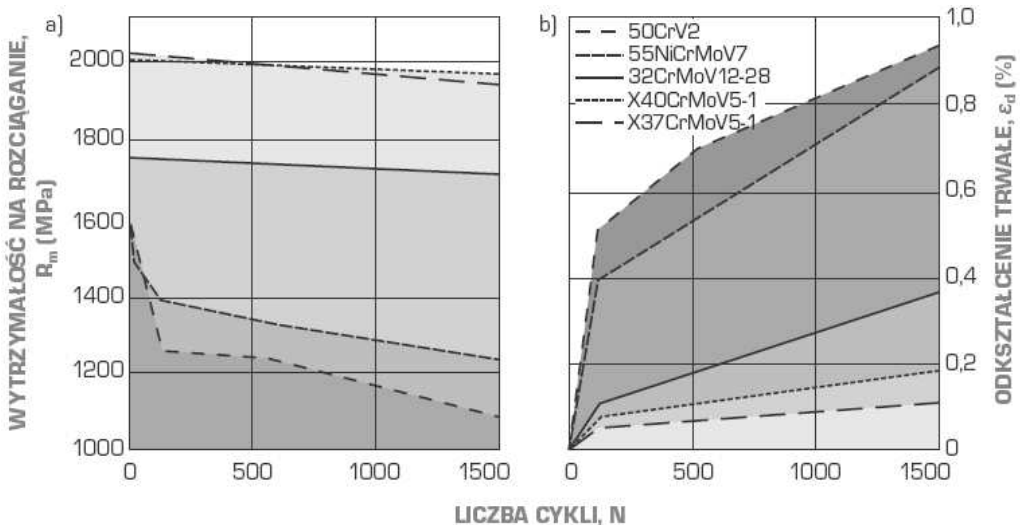
Zmiany strukturalne zachodzące w stali podczas **zmęczenia cieplno-mechanicznego** są przyspieszane przez wprowadzenie dużej liczby wad sieciowych, powstających w wyniku współdziałania naprężeń cieplnych i mechanicznych [8,10,16]. Przejściowe umocnienie stali związane ze zwiększeniem gęstości dyslokacji podczas odkształcenia plastycznego osnowy w początkowych cyklach jest usuwane następnie przez procesy aktywowane cieplnie. W wyniku tego następuje zmniejszenie własności wytrzymałościowych związane z postępującą koagulacją węglików, rekrytalizacją osnowy i obecnością mikropęknięć w stali (rys. 237 i 238).



Rysunek 237. Wpływ liczby cykli podczas zmęczenia cieplno-mechanicznego w zakresie temperatury 730-300°C oraz przy naprężeniach mechanicznych ± 130 MPa, na własności wytrzymałościowe i plastyczne stali typu X30WCrV9-3 zahartowanej z 1120°C i odpuszczonej w 590°C (według A.I. Iwanowa i B.F. Trachtenberga)

Obciążenia mechaniczne działające na narzędzia do pracy na gorąco związane z pokonywaniem oporu odkształcenia plastycznego kształtowanego materiału osiągają znaczne wartości i mają najczęściej charakter dynamiczny, jak np. podczas kucia matrycowego. Naprężenia mechaniczne powodują niekiedy trwałe odkształcenie plastyczne najbardziej obciążonych części narzędzia, np. krawędzi stempli do wyciskania stali na gorąco, czemu sprzyja zmniejszenie własności wytrzymałościowych w warstwie wierzchniej podgrzanej do wysokiej temperatury. Cykliczność naprężeń mechanicznych i ich dynamiczny charakter sprzyjają rozwojowi pęknięć zmęczeniowych, co może powodować pęknięcia całego narzędzia, np. matrycy kuźniczej.

Struktura i własności warstwy wierzchniej wywierają decydujący wpływ na początkowy etap zmęczenia cieplnego, ponieważ zarodkowanie mikropęknięć w większości przypadków następuje na powierzchni narzędzia. Karby, wady powierzchniowe, a także powierzchniowe warstwy tlenków lub innych faz o odmiennych niż podłoże własnościach fizykochemicznych przyspieszają zarodkowanie pęknięć [8,10,16]. Kinetyka utleniania metalu kontroluje szybkość powstawania pęknięć i wpływa na ich morfologię. Intensyfikacja propagacji pęknięć następuje także w innych ośrodkach oddziałujących korozyjnie na badany metal, np. w wodzie, olejach, ciekłych stopach metali itp.



Rysunek 238. Wpływ liczby cykli podczas zmęczenia cieplno-mechanicznego na a) wytrzymałość na rozciąganie, b) odkształcenie trwałe próbek z niektórych stali narzędziowych do pracy na gorąco obrobionych cieplnie w warunkach zapewniających uzyskanie twardości 40 HRC; warunki próby – zmiany temperatury w zakresie 550-10°C, energia uderzenia 1,3 J (według M. Gierzyńskiej-Dolnej i T. Wrony)

Korozyjne oddziaływanie kształtowanego metalu na materiał narzędzia zachodzi przede wszystkim podczas eksploatacji form do odlewania pod ciśnieniem. Wysoka temperatura oraz ciśnienie intensyfikują procesy dyfuzyjne, przez co w warstwie wierzchniej narzędzi zwiększa się stężenie pierwiastków wchodzących w skład kształtowanego stopu. Na powierzchni stali, stykającej się w czasie prasowania na gorąco lub odlewania ze stopami miedzi, tworzy się warstwa roztworu miedzi w żelazie, która w czasie dalszych cykli pracy ulega pękaniu i wykruszaniu z powierzchni narzędzia. Natomiast na powierzchni stali poddanej działaniu ciekłych stopów aluminium tworzy się warstwa faz międzymetalicznych Al_3Fe , Al_5Fe_2 , Al_3Fe_2 , cząstki której po osiągnięciu grubości powyżej 20 μm odrywają się od stali w kolejnych cyklach pracy. Ubytki w strefie faz międzymetalicznych tworzące nierówności powierzchni oraz wykruszone twarde cząstki tych faz działające jako materiał ścierny na inne miejsca powierzchni roboczej znacznie przyspieszają proces zużycia narzędzi.

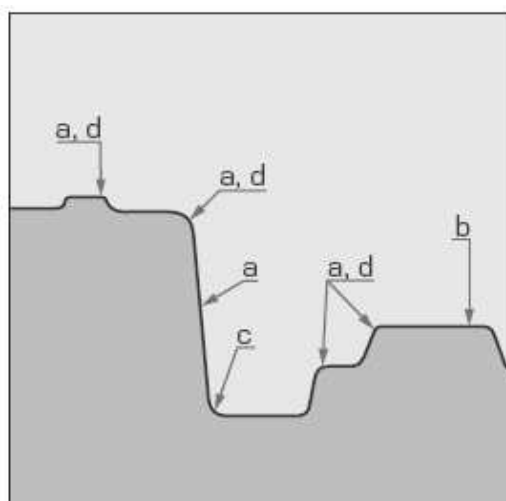
Zużycie cieplno-korozyjne może być także spowodowane zastosowaniem środków smarująco-chłodzących powierzchni robocze. Wodny roztwór chlorku sodowego może ułatwić korozję narzędzi, a zbyt duże ilości oleju z koloidalnym grafitem mogą powodować lokalne nawęglenie powierzchni roboczej i przyspieszenie rozwoju pęknięć utworzonych w wyniku zmęczenia cieplnego. W wyniku reakcji chemicznych środków smarujących zawierających MoS_2 podczas obróbki plastycznej stopów w wysokiej temperaturze powstaje twardy MoO_3 intensyfikujący zużycie ściernie.

Zużycie ściernie, jak i adhezyjne, zachodzące w podwyższonej temperaturze przy dużych naciskach powierzchniowych, niekorzystnych warunkach smarowania oraz przy jednoczesnym oddziaływaniu cyklicznych obciążeń cieplnych i mechanicznych są głównymi procesami przyczyniającymi się do zmniejszenia trwałości eksploatacyjnej narzędzi do pracy na gorąco.

W procesie zużycia ściernego w podwyższonej temperaturze wyróżnia się następujące etapy [8,10,16]:

- zetknięcie i współdziałanie mechaniczne obszarów powierzchni trących pokrytych początkowo warstwą tlenków; dominujące jest odkształcenie plastyczne nierówności na powierzchni oraz znacznej objętości obrabianego plastycznie metalu, w wyniku czego następuje kilkakrotny wzrost powierzchni styku, a następnie pęknięcie, częściowe rozsunięcie warstwy tlenków i odsłonięcie nieutlenionego metalu, którego powierzchnia styka się bezpośrednio z narzędziem,

- bezpośredni styk czystego metalu z powierzchnią narzędzia; charakterystyczne jest oddziaływanie międzyatomowe i tworzenie się połączeń adhezyjnych, zależnych od postaci geometrycznej powierzchni styku, wartości nacisku, własności fizykochemicznych i mechanicznych metali pary trącej, w tym głównie reaktywności chemicznej i warunków tarcia,
- niszczenie powstałych połączeń adhezyjnych w czasie wzajemnego ruchu elementów metalowych stanowiących parę trącą; narosty materiału odkształcanego ulegają odkształceniu plastycznemu, co powoduje powstanie mikropęknięć powierzchni roboczej narzędzi, przy dużych wartościach sił stycznych – ścinanie, a w najbardziej niekorzystnym przypadku także wykruszanie lub wyrywanie wraz z częścią materiału warstwy wierzchniej narzędzia. Wykruszone produkty zużycia wraz z cząstkami tlenków, które gwałtownie stygną, oddzielają się od odkształcanego przedmiotu i powodują przyspieszenie zużycia ściernego powierzchni narzędzi. Tlenki te, zawierające głównie twarde cząstki Fe_2O_3 , podczas obróbki stali oddziałują jak materiał ścierny przyspieszając proces zużycia narzędzi, a ściernie zachodzi najintensywniej w miejscach największych nacisków i przemieszczeń materiału kształtowanego względem powierzchni narzędzia, np. w obszarze przejścia wykroju w mostek wypływkowy w matrycach [8,10,16] (rys. 239).



Rysunek 239. Schemat ilustrujący miejsca dominujących rodzajów zużycia wykroju matrycy kuźniczej; 1 – ścieranie, 2 – zmęczenie cieplne, 3 – zmęczenie mechaniczne, 4 – odkształcenie plastyczne (według A. Kannappana)