

<sup>1</sup>Ю. Г. Сухенко, д-р техн. наук., проф.,

<sup>1</sup>О. Г. Дзюб, доц.,

<sup>2</sup>В. М. Голубець, д-р техн. наук., проф.,

<sup>2</sup>О. Б. Гасій, канд. техн. наук, доц.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПІД ЧАС КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНОГО ЗНОШЕННЯ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ

<sup>1</sup>Національний університет харчових технологій ukrldtu@forest.lviv.ua

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет

*Визначено електрохімічні характеристики покриттів в середовищах на водній основі, які пояснюють процес корозійно-механічного зношення. Установлено ступінь захисту досліджуваних покриттів за одночасної дії механічних навантажень і робочого середовища.*

**Загальні положення і мета роботи.** Значна кількість пар тертя обладнання хімічної, нафтовидобувної, гірничорудної, металургійної, харчової та інших галузей промисловості працюють в контакті з корозійно-активним середовищем. Тертя металів у розчинах електролітів призводить до корозійно-механічного зношення, тому дослідження таких процесів потрібно проводити із врахуванням поведінки контактних речовин у трифазній фрикційній системі «метал I – розчин – метал II». Особливість тертя металів в електролітах полягає в тому, що цей процес залежить від величини електродного потенціалу  $\phi$  – фундаментальної характеристики електрохімічних систем.

Мета цієї роботи – встановлення характеру взаємодії деяких вакуумних іонно-плазмових покриттів з контртілом під час тертя в умовах одночасного впливу середовища і механічних навантажень.

**Методика проведення експерименту, досліджувані покриття і середовища.** Експерименти проводили на установці торцевого тертя, розробленій в Національному університеті харчових технологій (м. Київ), яка дозволяє реалізувати потенціостатичний метод дослідження електрохімічних явищ під час тертя [1].

Зношення нерухомого металевого зразка 4 (рис. 1) здійснювали фторопластовим кругом 2, який обертався із заданою частотою. Зразок 4 діаметром  $6 \cdot 10^{-3}$  м, виготовлений зі сталі 45, з іонно-плазмовими покриттями на основі нітриду титану, нікелю, титану, хрому за допомогою спеціального важільного пристрою притискався із заданим зусиллям  $P$  до фторопластового круга 2 діаметром  $4 \cdot 10^{-2}$  м. В установці передбачено динамометр для контролю моменту сили тертя (на рис. 1 не показано). Робоче середовище заливали у ванночку 1, виготовлену з неорганічного скла. Дослідження проводили за допомогою електрохімічної комірки, що являла собою триелектродну систему, яка складається з робочого електрода (РЕ) – досліджуваного зразка 4, електрода порівняння (ЕП) 3, а також допоміжного електрода (ДЕ) 5. Електроди підключено до електронного потенціостата П5827М. Як електрод порівняння використовували стандартний хлоросрібний електрод ЕВЛ-1М1, який був підведений безпосередньо до поверхні тертя.

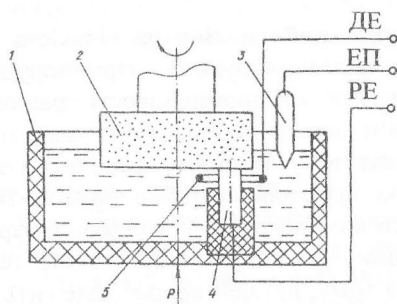


Рис. 1. Схема установки для корозійно-механічного зношення покриттів з одночасним дослідженням електрохімічних процесів

Допоміжний спірале-подібний електрод 5, виготовлений з платинового дроту, для більш рівномірного розподілу струмів поляризації був встановлений концентрично торцевій поверхні зразка. Для полегшення підтримання стабільного струму поляризації та забезпечення стійкої роботи потенціостата в умовах, коли в процесі тертя внаслідок його імпульс-

ного характеру відбуваються значні коливання ємності подвійного шару та електродного потенціалу поверхні тертя, ДЕ повинен мати велику площу активної поверхні, що перевищує площу поверхні РЕ.

Експерименти проводили за постійної швидкості ковзання зразка 0,8 м/с і питомого навантаження 1,0 МПа.

Під час дослідження електрохімічних процесів в умовах корозійно-механічного зношування визначали стаціонарні електродні потенціали покриттів  $\varphi_{ст}$  у статичних умовах (за відсутності тертя і перемішування середовища), а також  $\varphi_{тр}$  під час тертя, і отримували поляризаційні криві в напівлогарифмічних координатах. Час витримування в середовищі під час визначення  $\varphi_{ст}$  становив 60 хв, час притирання – 30 хв. У режимі тертя постійно контролювали момент сили тертя  $M_{тр}$ , за яким розраховували коефіцієнт тертя  $\mu$ .

Поляризаційні криві отримували потенціостатичним методом зі швидкістю розгортання потенціалу 0,5 мВ/с. Розгортання потенціалу вмикали через  $1,8 \cdot 10^3$  с після початку тертя, коли настала відносна стабілізація  $M_{тр}$  і  $\varphi_{тр}$ .

Зносостійкість покриттів оцінювали за величиною зносу за  $1,8 \cdot 10^3$  с випробувань, який визначали ваговим методом. Підготовка покриттів до випробувань полягала у припрацюванні торцевої поверхні зразків фторопластовим кругом в робочому середовищі за заданого режиму тертя.

Для запобігання взаємодії електроліту з циліндричною (неробочою) поверхнею зразків її ізолювали цапонлаком. Зразки для визначення величини зносу з точністю до 0,002 г зважували після очищення від ізолювального покриття.

Проводячи випробування на зношення з різними значеннями потенціалу, останній підтримували потенціостатом на заданому рівні. Паралельно контролювали значення струму поляризації і момент сили тертя.

Як робочі середовища використовували «жорстку» воду з постійною жорсткістю 3 мг-екв ( $0,123$  г  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  +  $0,147$  г  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  на 1 л дистильованої води) і приготовану на цій воді змащувально-охолоджувальну рідину (ЗОР). Випробування в жорсткій воді, що моделювала питну воду (найбільш поширене середовище харчових виробництв), проводили з метою в'яснення можливості використання йонно-плазмових покриттів для захисту деталей обладнання харчової промисловості, що працюють в умовах корозії та корозійно-механічного зношування. Вивчення електрохімічної поведінки покриттів під час тертя в ЗОР передбачало їх застосування для підвищення стійкості різального інструменту і технологічного оснащення, що використовуються для оброблення конструкційних матеріалів у машинобудівному виробництві.

Як ЗОР використовували 3 %-ний розчин «Укринолу-1», який являє собою емульсол на основі мінерального масла, емульгаторів та інгібіторів корозії. Емульгатори є поверхнево-активними речовинами, які зменшують поверхневий натяг, стабілізують дисперговані краплі, а також виконують роль змащувальних речовин та інгібіторів корозії. Інгібітори корозії надають емульсії здатності захищати оброблювані деталі, інструмент та обладнання від корозії. Водневий показник робочої емульсії становить 8...10 рН [2].

Дослідженню підлягали покриття, нанесені вакуумним іонно-плазмовим напленням за допомогою установки «Булат-3Т» [3]. Конструкція катодів і технологічні особливості наплення подано в праці [4].

Режими осадження вакуумних покриттів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Номер покриття	Компонент покриття	Матеріал випарника і струм дуги, А	Робочий газ	Тиск газу, Па	Опорна напруга, В	Температура підкладки, °С	Товщина покриття, мкм
3	Ti-N	Ti / 100	N <sub>2</sub>	0,4...0,5	150	450	4
16	Ni	Ni / 100	Ar	0,3...0,4	150	300	5...6
1	Ti	Ti / 100	-	-	150	350	5...6
30	ФХ 00	ФХ 00 / 100	-	-	150	300	6...7

**Обговорення результатів досліджень.** Поляризаційні криві досліджуваних покриттів, що побудовані в напівлогарифмічних координатах, показано на рис. 2. Слід відзначити, що для всіх покриттів на графіках спостерігається зміщення  $\varphi_{тр}$  у «жорсткій» воді порівняно з  $\varphi_{ст}$  в область від'ємних потенціалів (тут і далі значення  $\varphi$  наведено відносно хлоросрібного електрода порівняння). Насправді, як це видно з табл. 2,  $\varphi_{ст}$  усіх досліджуваних покриттів більш від'ємні. Відмінність значень  $\varphi_{ст}$ , що визначені за неперервного розгортання потенціалу з катодної області в анодну

(якщо  $I_{\text{пол}} = 0$ ) і виміряні після витримування зразка в розчині впродовж 60 хв, пов'язана з методикою зняття поляризаційних кривих. Тому поляризаційні криві, які зняті в статичних умовах, слід розглядати як такі, що зміщені вліво до вказаних в табл. 2 значень  $\phi_{\text{ст}}$ .

Таблиця 2

**Електрохімічні характеристики іонно-плазмових покриттів в досліджуваних середовищах**

Покриття	Вода «жорстка»			3 %-ний «Укринол-1»		Ступінь захисту Z, %
	$\phi_{\text{ст}}$ , мВ	$\phi_{\text{тр}}$ , мВ	$i_{\text{тр}}$ , А/м <sup>2</sup>	$\phi_{\text{тр}}$ , мВ	$i'_{\text{тр}}$ , А/м <sup>2</sup>	
TiN (№ 3)	- 525	- 425	0,129	- 300	0,015	88
Ni (№ 16)	- 420	- 390	0,074	- 245	0,037	50
Ti (№ 1)	- 465	- 420	0,026	- 340	0,011	58
FeCr (№ 30)	- 490	- 440	0,107	- 340	0,012	89

У табл. 2 наведено також значення струмів саморозчинення досліджуваних покриттів під час тертя в умовах «жорсткої» води ( $i_{\text{тр}}$ ) і в 3 %-му розчині «Укринол-1» ( $i'_{\text{тр}}$ ), які отримані шляхом екстраполяції потенціодинамічних поляризаційних кривих. Тут слід зауважити, що завдяки можливості утворення на досліджуваних покриттях складних фазових оксидів ЗОР використання методу екстраполяції безперечно обмежене і не зовсім коректне, однак для отримання якісно правильної картини допустиме.

Розглянемо вплив тертя на перебіг електрохімічних процесів під час випробовування покриттів у «жорсткій» воді. Як видно із табл. 2, електродні потенціали всіх покриттів під час тертя по фторопласту  $\phi_{\text{тр}}$  змістились порівняно з  $\phi_{\text{ст}}$  у додатну область на 30...100 мВ, що можна пояснити полегшенням катодного процесу завдяки більшому надходженню кисню під час інтенсивного перемішування середовища, а також зниженням ролі анодного процесу внаслідок утворення пасивних захисних плівок. Цей висновок підтверджується поляризаційними кривими, що зняті як в статичних умовах, так і під час тертя (рис. 2). Відбувається значний зсув анодних кривих в область менших значень густини струму.



Швидкість корозійних процесів, що оцінюються за струмами саморозчинення, різко зменшується (табл. 2). Саме в цьому і проявляється інгібована дія ЗОР.

Кількісно характеристика дії ЗОР як інгібітору, що сповільнює швидкість корозії, може бути виражена ступенем захисту

$$Z = \frac{i - i'}{i} \cdot 100,$$

де  $i$ ,  $i'$  – швидкість корозії без інгібітору і за наявності інгібітору відповідно [5].

Як випливає з табл. 2, найбільший ефект гальмування корозійних процесів (до 90 %) характерний для покриттів з TiN (№ 3) і FeCr (№ 30) і значно менше (до 60 %) – для покриттів з Ni (№ 16) і Ti (№ 1). Для всіх досліджуваних покриттів додавання до «жорсткої» води емульсола приводить не тільки до зменшення швидкості корозії, але, як це відбувалося в наших експериментах, і до різкого зниження коефіцієнта тертя.

Дія компонентів ЗОР проявляється через їх адсорбцію на поверхні покриття, яка викликає зміну будови подвійного електричного шару, виникнення додаткового позитивного адсорбційного скачка потенціалу і зменшення вільної поверхні металу, що кородує, внаслідок екранування її адсорбованим інгібітором [5; 6]. Не виключається і інший механізм дії ЗОР. На процес адсорбції компонентів ЗОР впливає природа металу, заряд його поверхні в даному середовищі. Незалежно від електрохімічної природи металів наявність оксидних плівок на їх поверхні (наприклад, на титані, нікелі) значно зменшує ефективність дії інгібіторів корозії [7]. Очевидно, саме цим і пояснюється менший ступінь захисту на покриттях з Ti (№ 1) і Ni (№ 16).

**Висновок.** Визначивши ступінь захисту під час тертя покриттів у середовищі ЗОР, можна оцінити їх адсорбційні властивості, що впливають, очевидно, на схильність покриттів до адгезії з контртілом. З цього погляду серед випробуваних покриттів найкращі властивості в 3 %-му розчині «Укринол-1» мають покриття з TiN (№ 3) і FeCr (№ 30). При цьому треба мати на увазі, що адгезійні явища не завжди негативно впливають на стійкість різального інструменту.

Для обґрунтованого висновку про потребу в застосуванні конкретного виду покриття для зміцнення різального інструменту необхідно провести чимало досліджень, оскільки однаково вирішальні

як властивості інструменту й оброблюваного матеріалу (а також окремо і середовища), так і процеси, які відбуваються у разі їх взаємодії в умовах, що складаються під час виконання тієї чи іншої технологічної операції [2].

Проведені дослідження показали також, що для оцінювання характеру взаємодії захисного покриття, оброблюваного матеріалу і ЗОР на водній основі перспективним є використання потенціо-статичного методу досліджень процесів тертя та різання конструкційних матеріалів.

#### Список літератури

1. *Прейс Г. А., Дзюб А. Г.* Электрохимические явления при трении металлов // Трение и износ. – 1980. – Т. I, № 2. – С. 217–235.
2. *Технологические свойства новых СОЖ для обработки резанием /* Под ред. М. И. Клушина. – М.: Машиностроение, 1979. – 192 с.
3. *Толок В. Т.* Вакуумно-плазмова технологія високих енергій // Вісн. АН УРСР. – 1980. – № 11. – С. 63–66.
4. *Голубець В. М., Гасій О. Б.* Вплив технологічних параметрів на деякі характеристики йонно-плазмових покриттів // Проблеми трибології. – 2004. – № 1. – С. 30–34.
5. *Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техніка, 1981. – 183 с.
6. *Домаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую практику. – М.: Высш. шк., 1975. – 416 с.
7. *Жук Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.

*Ю. Г. Сухенко, О. Г. Дзюб, В. М. Голубец, О. Б. Гасій*

#### **Исследование электрохимических процессов при коррозионно-механическом изнашивании ионно-плазменных покрытий**

Определены электрохимические характеристики покрытий в среде на водной основе, которые дают объяснения процесса коррозионно-механического изнашивания. Установлена степень защиты исследуемых покрытий при одновременном действии механических нагрузок и рабочей среды.

*U. G. Sukhenko, O. G. Dzub, V. M. Golubets, O. B. Gasiy*

#### **Research of electrochemical processes at the corrosive-mechanical wear of ion-plasma coverages**

Electrochemical descriptions of coverages are certain in an environment on water basis, which give explanations of process of corrosive-mechanical wear. The degree of defence of the probed coverages is set at the simultaneous action of the mechanical loadings and working environment.