

Андрій КИЦЯ¹, Василь ВИНАР², Ігор КОВАЛЬЧУК², Лілія БАЗИЛЯК¹

ВПЛИВ НАНОРОЗМІРНИХ ФОСФАТІВ НА ТРИБОКОРОЗІЙНУ ТА ТРИБОЛОГІЧНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛЕВИХ ПАР

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79053. E-mail: andriy_kytsya@yahoo.com*

²*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060*

Andriy KYTSYA¹, Vasyl VYNAR², Ihor KOVAL'CHUCK², Liliya BAZYLYAK¹

AN INFLUENCE OF NANOSIZED PHOSPHATES ON THE TRIBOCORROSION AND TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF COUPLED STEEL PAIRS

¹*Department of Physics and Chemistry of Fossil Fuels
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine
3a, Naukova Str., Lviv, 79053, Ukraine. E-mail: andriy_kytsya@yahoo.com*

²*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine*

ABSTRACT

The influence of nanoscale phosphates on tribological and tribocorrosion behavior of steel friction pairs in different media was investigated. It was shown promising of using of zinc magnesium phosphate as a lubricants complex enhancement additive with anti-corrosion and antifriction properties. It was determined that the addition of nanosized $MgZn_2(PO_4)_2$ reduces the tribocorrosion wear of steel pairs in water due to the formation of a stable protective phosphate film on the metal surface. Based on the investigation of tribological behavior of steel pairs at the friction in media of industrial oil and transmission oil it was found that the addition of 0.05% by weight $MgZn_2(PO_4)_2$ reduces friction coefficient by 10 – 35% and increases the wear resistance of the steel surfaces at 40%.

KEY WORDS: *zinc phosphate, zinc magnesium phosphate, nanoparticles, tribocorrosion, friction coefficient.*

ВСТУП

Одним із трендів сучасної трибології і триботехніки є вивчення процесів корозійного розчинення матеріалів під дією механічних сил. Такий напрямок досліджень об'єднаний у систему знань під назвою «трибокорозія» [1], тобто незворотна трансформація приповерхневих шарів металів внаслідок їх фізико-хімічної та механічної взаємодій під час фрикційного контакту в корозивних середовищах. У літературі зустрічається багато робіт, присвячених дослідженню процесів трибокорозійного зношування металів і його інгібування різноманітними додатками [2–4], серед яких на особливу увагу заслуговують хромати [5], фосфати [4, 6], карбонати [7] та оксиди [8] цинку і лужноземельних металів – відомі неорганічні інгібітори корозії з розміром частинок 1...5 мкм. Водночас сучасний стан розвитку нанотехнологій дозволяє значно здешевити процеси отримання наноматеріалів, що розширює можливі галузі їх застосування, зокрема як антикорозійних пігментів.

Тому метою роботи був синтез та дослідження властивостей нанорозмірних фосфату цинку і подвійного фосфату магнію та цинку, а також перевірка ефективності їх використання як додатків до мастильних матеріалів для інгібування трибокорозійного зношування сталі.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Нанорозмірні фосфати $Zn_3(PO_4)_2$ і $MgZn_2(PO_4)_2$ синтезували за реакцією іонного обміну у водно-метанольному середовищі за присутності бутилметакрилату як стабілізатора [9].

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків проводили за даними, які отримані на порошковому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання. Дані аналізували повно-профільним уточненням за методом Рітвельда з використанням програмного пакету GSAS (General Structure Analysis System) [10].

Морфологію поверхні наночастинок фосфатів досліджували з використанням сканівної електронної мікроскопії (електронний мікроскоп EVO-40XVP (Carl Zeiss) з системою рентгено-спектрального мікроаналізу INCA Energy).

Трибокоровий дослідження здійснювали за умов зворотно-поступального руху за схемою тертя «кулька–площина» з використанням лабораторної установки [11]. Для проведення випробувань виготовляли призматичні зразки зі сталі 20 розміром $50 \times 40 \times 5$ мм, поверхню яких полірували до шорсткості $R_z = 2,5$ мкм. Контртілом слугувала кулька зі сталі ШХ15 діаметром 9 мм. Кінетику зміни коефіцієнта тертя та компромісного електродного потенціалу реєстрували за допомогою аналого-цифрового перетворювача з кроком запису даних 0,25 с.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Синтезовані наночастинки фосфатів $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ досліджені з використанням сканівної електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу. Встановлено (рис. 1), що отримані нанофосфати є пластинчастої форми товщиною 20...50 нм (довжина складає 200...400 нм).

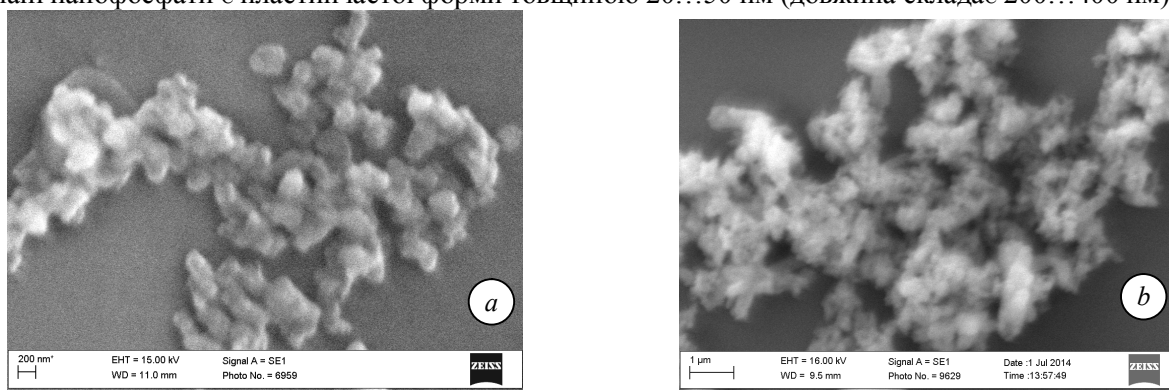


Рис. 1 СЕМ-зображення наночастинок $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (a) і $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ (b).

Fig. 1. SEM-images of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (a) and $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ (b) nanoparticles.

Отримані дифрактограми (рис. 2) синтезованих зразків свідчать про утворення цільових продуктів і добре узгоджуються з літературними даними [12, 13].

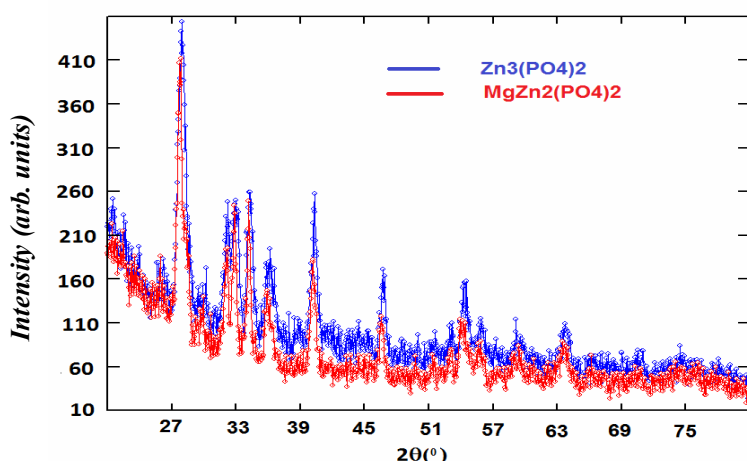


Рис. 2. Дифрактограми наночастинок $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$.

Fig. 2 Diffractograms of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ nanoparticles.

Встановлено (рис. 2), що досліджені зразки $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ є ізоструктурними сполуками з моноклінною структурою та відносяться до просторових груп $P2_1/a$ та $P2_1/n$ відповідно. Періоди елементарної комірки для $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ становлять: $a=8.685 \text{ \AA}$, $b=9.179 \text{ \AA}$, $c=8.265 \text{ \AA}$, $\gamma=112.8$. Для $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ періоди є наступні: $a=7.569 \text{ \AA}$, $b=8.355 \text{ \AA}$, $c=5.059 \text{ \AA}$, однак кут γ є дещо менший ($\gamma=94.95$). Відсутність на дифрактограмі піків магнію та оксидів магнію свідчить про те, що весь магній перейшов у сполуку $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$.

Вплив протикорозійних нанорозмірних додатків на трибокорозійну поведінку пари «сталь 20 – ШХ15» при терті у воді. Дослідження проводилися у дистильованій воді за умов зворотно-поступального руху за схемою тертя «кулька–площина», концентрація додатків становила 0,01 % мас., навантаження на індентор – 1 Н. Встановлено (рис. 3), що за фрикційної взаємодії сталевих поверхонь у воді спостерігається інтенсивне зростання значень коефіцієнта тертя з початком досліджень. При цьому характер його зміни є немонотонним, що свідчить за локальне схоплювання поверхонь через руйнування оксидних плівок.

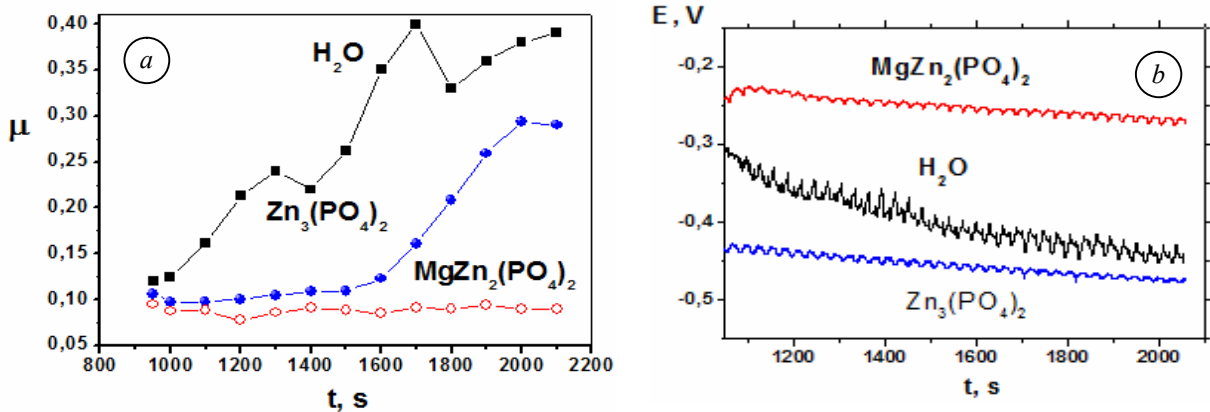


Рис. 3. Зміни коефіцієнтів тертя (а) та компромісних електродних потенціалів (б) спряжених пар за тертя у дистильованій воді та з додатками наночастинок $Zn_3(PO_4)_2$ та $MgZn_2(PO_4)_2$.

Fig. 3. Changes of friction coefficients (а) and compromise electrode potentials (б) of coupled pairs of friction in distilled water and in the presence of $Zn_3(PO_4)_2$ and $MgZn_2(PO_4)_2$ nanoparticles.

Таке припущення підтверджується також і характером зміни компромісного електродного потенціалу, відносна зміна якого складає ~40...50 мВ. Протягом усього часу досліджень середнє значення електродного потенціалу змінюється на ~100...120 мВ у бік від'ємних значень, що пов'язане з інтенсивним руйнуванням поверхні, ширина треку тертя складає 210 мкм.

Водночас при терті у воді з додатком наночастинок $Zn_3(PO_4)_2$ та $MgZn_2(PO_4)_2$ упродовж всього часу проведення досліджень спостерігаються незначні осциляції електродного потенціалу і його несуттєве зміщення в область від'ємних значень, що може свідчити про пасивацію ювенільної поверхні іонами PO_4^{3-} з утворенням захисної фосфатної плівки. На користь такого припущення свідчить низьке значення коефіцієнта тертя, яке зберігається впродовж 600 секунд, а також його монотонне зростання, яке, імовірно, пов'язане з накопиченням локальних дефектів і, як наслідок, руйнування такої захисної плівки через високе навантаження на поверхню треку тертя, ширина якого після проведення випробувань становить 170 мкм.

Схожий характер зміни компромісного електродного потенціалу спостерігається також і при терті за присутності наночастинок $MgZn_2(PO_4)_2$, що свідчить про подібність фізико-хімічних процесів, які відбуваються на спряжених сталевих поверхнях за присутності фосфату цинку і подвійного фосфату магнію та цинку. Водночас присутність у корозивно-активному середовищі наночастинок $MgZn_2(PO_4)_2$ сприяє інтенсивнішому утворенню захисної фосфатної плівки, імовірно, завдяки кращій розчинності подвійного фосфату у воді проти фосфату цинку, про що свідчать стабільність значення коефіцієнта тертя упродовж всього часу проведення випробувань, а також дещо менша ширина доріжки тертя – 140 мкм. Таким чином, додавання до корозивно-активного середовища нанорозмірного подвійного фосфату магнію та цинку дозволяє ефективно інгібувати процеси трибокорозійного руйнування сталевих поверхонь.

Вплив додатків наночастинок фосфатів на трибологічну поведінку пари «сталь 20 – ШХ15» при терті у середовищі оливи І-20 і трансмісійного мастила. Дослідження проводили за концентрації додатків у оливі 0,05 % мас., навантаження на індентор – 5 Н. Встановлено (рис. 4 а), що, подібно до корозивно-активного середовища, в оливі І-20 позитивний вплив на поведінку пари «сталь – сталь» додатків наночастинок $MgZn_2(PO_4)_2$ зберігається (коефіцієнт тертя становить 0,13, в той час, як додавання до мастила наночастинок $Zn_3(PO_4)_2$ суттєво не впливає на зміну трибологічної поведінки, значення коефіцієнта тертя у встановленому режимі складас ~0,19, що лише на 10% нижче від значень у вихідному мастилі.

На основі проведених досліджень встановлена перспективність подвійного фосфату ма-

гнію і цинку як комплексного додатка до мастильних середовищ, який одночасно володіє протикорозійними та антифрикційними властивостями, тому досліджена зміна коефіцієнта тертя пари «сталь – сталь» у середовищі трансмісійного мастила ТНК Trans KP 80W–85 за присутності 0,05 % мас. $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$.

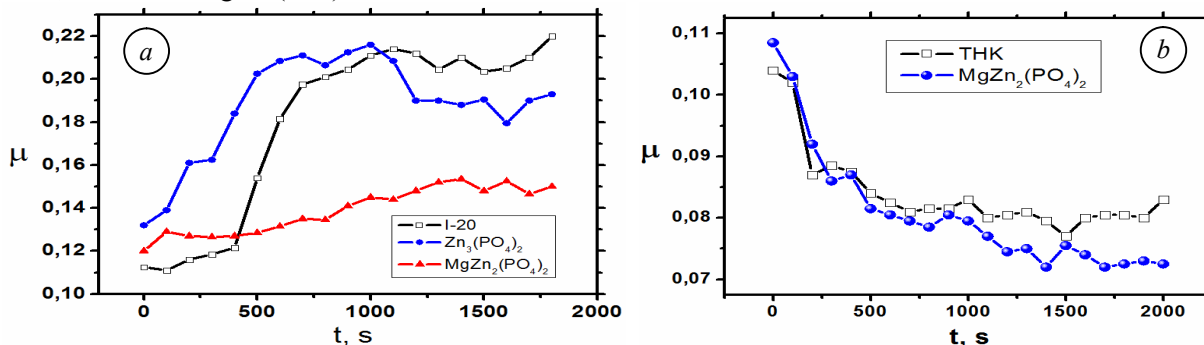


Рис. 4. Зміна коефіцієнтів тертя спряжених пар при терті з додатками наночастинок $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ в середовищі оливи I-20 (a) трансмісійного мастила ТНК Trans KP 80W–85 (b).

Fig. 4. Changes of friction coefficient of coupled pairs in the presence of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ nanoparticles by friction in the medium of industrial oil I-20 (a) and transmission oil TNK Trans KP 80W-85 (b).

Встановлено (рис. 4 b), що додавання до трансмісійної оливи наночастинок $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ знижує коефіцієнт тертя пари «сталь–сталь» на ~10–15 %, а також ширину треку тертя на 40 %.

ВИСНОВКИ

Синтезовані зразки фосфату цинку пластинчастої форми товщиною 20...50 нм та досліджений їх вплив на трибокорозійні характеристики пари «сталь 20 – ШХ15» при терті у воді. Встановлено, що ліпшим інгібітором трибокорозійного зношування сталі є подвійний фосфат магнію і цинку. При додаванні 0,01 % мас. $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ коефіцієнт тертя пари «сталь 20 – ШХ15» знижується у 7 разів. Досліджена трибологічна поведінка пари «сталь 20 – ШХ15» при терті в середовищах індустриальної оливи I-20 та трансмісійного мастила ТНК Trans KP 80W–85. Встановлено, що додавання до I-20 0,05 % мас. наночастинок $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ знижує коефіцієнт тертя на 32 %. Зменшення коефіцієнту тертя сталі в середовищі трансмісійного мастила за присутності нанододатку є менш помітним, водночас зносотривкість поверхні підвищується на 40 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Похмурський В.І., Довгунік В.М. Трибокорозія нержавних сталей // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2010. – № 1. – С. 76-85.
2. Прейс Г.А., Дзюб А.Г. Электрохимические явления при трении металлов // Трение и износ. – 1980. – 2. – С. 217-235.
3. Landolt D., Mischler S., Stemp M., Barril S. Third Body Effects and Material Fluxes in Tribocorrosion Systems Involving a Sliding Contact // Wear. – 2004. – 256. – P. 517-524.
4. Vibhu Sharma V., Doerr N., Aswath P. B. Chemical-mechanical properties of tribofilms and their relationship to ionic liquid chemistry // RSC Adv. 2015. – 6. – P. 22341-22356.
5. Zin' I.M., Khlopyk O.P., Holovchuk M.Ya. Protective Action of Inorganic Inhibitors on Mechanically Activated Aluminum Surfaces // Materials Science. – 2013. – 49 (3). – P. 298-303.
6. Pokhmurskii V.I., Zin I.M., Vynar V.A., Khlopyk O.P., Bily L.M. // Corrosion Engineering, Science and Technology. 2012. – 47 (3). – P. 182-187.
7. Dong, J.X., Chen, G., Qiu, S. Wear and friction behaviour of CaCO_3 nanoparticles used as additives in lubricating oils // Lubr. Sci. – 2000. – 12. – P. 205-212.
8. CuO, ZrO_2 and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants / A.H. Battez, R. Gonzalez, J.L. Viesca [et all] // Wear. – 2008. – 265. – P. 422-428.
9. В.І. Похмурський, А.Р. Киця, І.М. Зінь, Л.І. Базиляк, С.А. Корній, Ю.М. Гринда Спосіб отримання нанорозмірного фосфату Цинку // Патент на корисну модель № 78529. Дата опубл. 25. 03. 2013. – Бюл. № 6. – С. 1–4.
10. Larson A.C., von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS), LANSCE, MS-H. – 1994. – Vol. 805.
11. Vynar V.A., Dovhunyuk V.M., Student M.M. Methodical specific features of tribocorrosion investigations // Materials Science. – 2011. – 46 (5). – P. 633-639.
12. Herschke L., Enkelmann V., Lieberwirth I., Wegner G. The Role of Hydrogen Bonding in the Crystal Structures of Zinc Phosphate Hydrates // Chem. Eur. J. – 2004. – 10. – P. 2795-2803.
13. Herschke L., Rottstegge J., Lieberwirth I., Wegner G. Zinc phosphate as versatile material for potential biomedical applications. Part I // J. Mat. Sci.: Materials In Medicine. – 2006. – 17. – P. 81-94.