

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ИЗНАШИВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ОДНОВРЕМЕННОЙ ОЦЕНКОЙ ИХ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ

А.В. Трубачев, В.В. Тарасов  
Институт прикладной механики УрО РАН,  
426000, Ижевск, Горького, 222  
e-mail: ipm@ipm.uni.udm.ru

**Трубачев Алексей Владиславович** - заведующий лабораторией физико-химических методов исследования Института прикладной механики Уральского отделения РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: электрохимические методы анализа, теория и практика вольтамперометрии металлов в минерально-органических фоновых электролитах, разработка комбинированных методов анализа.

Автор более 100 научных публикаций в отечественных и зарубежных изданиях.

**Тарасов Валерий Васильевич** - заведующий отделом механики деформируемого тела Института прикладной механики Уральского отделения РАН, доктор технических наук.

Область научных интересов: методы испытаний материалов на износостойкость, поверхностное пластическое деформирование и упрочнение.

Автор более 140 публикаций и 40 изобретений.

Впервые показана возможность прямого рентгенофлуоресцентно-электрохимического (РФЭХ) определения элементного состава продуктов изнашивания многослойных металлических покрытий. Создано оригинальное пробоотборное устройство с дозируемой нагрузкой на истираемую поверхность, позволяющее полностью стандартизировать условия отбора проб для анализа. Сначала ведется рентгенофлуоресцентное определение металлов на поверхности абразива по интенсивностям соответствующих  $K\alpha$ -линий, затем осуществляется электрохимический анализ частиц с этой же поверхности путем перевода их в кислый минерально-органический фоновый электролит с высокой сольватирующей способностью.

Определение элементного состава продуктов изнашивания металлических покрытий, пленок, поверхностных модифицированных слоев при одновременной оценке износостойкости материалов в различных трибосистемах представляет важную научно-техническую задачу [1]. Применение для этих целей физических и физико-химических методов анализа в комбинированном варианте существенно расширяет возможности для решения такой задачи. Так, рентгенофлуоресцентный анализ позволяет экспрессно определять элементный состав продуктов изнашивания на поверхности абразива [2], вольтамперометрия в минерально-органических фоновых электролитах позволяет с высокой степенью се-

лективности определять количественные соотношения этих продуктов [3].

В данной работе показана возможность прямого рентгенофлуоресцентно-электрохимического определения элементного состава продуктов изнашивания металлических покрытий на основе Cu, Fe, Zr, Nb, Mo и W с одновременной оценкой их износостойкости.

### Экспериментальная часть

Измерение интенсивностей  $K\alpha$ -линий анализируемых элементов проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе КРАБ-ЗУМ, используя в качестве источника возбуждения вторичного рентгеновского излучения рентгеновскую труб-



ку BX4-Ag. Напряжение на трубке изменяли от 10 до 25 кВ с шагом 7 кВ при экспозиции 10 с. Измерение интенсивности флуоресценции для каждой линии повторяли 3 раза. Излучатели в виде тонкого слоя частиц анализируемого материала на поверхности абразивной бумаги готовились с помощью специального пробоотборного устройства, позволяющего точно варьировать нагрузку на истираемую поверхность.

Устройство (рис. 1) включает узел нагружения 2 с образцом 1, прижимаемым к абразивной бумаге 3, которая крепится зажимом 4 и перемещается по столику 5 с помощью протягивающего усилия (например, траверсы трибометра). После изнашивания образца из абразивной бумаги вырезается след 6 с продуктами износа и помещается в кювету анализатора.

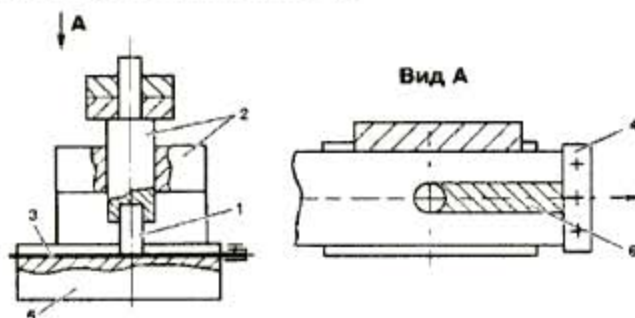


Рис. 1. Устройство для пробоотбора продуктов изнашивания: 1 - образец; 2 - узел нагружения; 3 - абразивная бумага; 4 - зажим; 5 - платформа; 6 - след с продуктами изнашивания

Для проведения электрохимических измерений след 6 растворяется в смеси хлористоводородной и азотной кислот с последующим переводом солей в среду серной кислоты и минерально-органический фоновый электролит. Вольтамперометрические определения проводили на полярографическом анализаторе РА-2 с линейной разверткой потенциала 0.2 В/с по двухэлектродной схеме при температуре  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Начальные и конечные значения потенциала развертки задавали в соответствии с установленной областью рабочих потенциалов.

Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию "хч" или "чда".

### Результаты и их обсуждение

Выполнение РФЭХ-определения состава и количественных соотношений элементов в продуктах изнашивания металлических материалов можно разделить на 2 этапа - рентгенофлуоресцентный анализ частиц износа на поверхности абразива, позволяющий в течение нескольких секунд охарактеризовать элементный состав и общую картину износа материала, и вольтампе-

рометрический анализ этих же частиц для оценки количественных соотношений.

Установлено, что интенсивность флуоресцентного излучения зависит при прочих равных условиях (материал анода и потенциал на трубке, время экспозиции, размер анализируемых частиц) от количества частиц износа на поверхности абразивной бумаги и концентрации элементов в исследуемом материале. Количество частиц износа, в свою очередь, пропорционально нагрузке на истираемую поверхность ( $P$ ), при этом линейные зависимости между интенсивностью излучения ( $I$ ) и  $P$  сохраняются в определенных диапазонах для каждого компонента материала.

Например, для Zr она сохраняется в диапазоне 0,8-3,2 кг/см<sup>2</sup>, Mo - 0,6-3,6 кг/см<sup>2</sup>, Fe - 1,5-3,6 кг/см<sup>2</sup> [2]. В целом, в области удельных нагрузок на истираемую поверхность от 0,5 до 3,5 кг/см<sup>2</sup> интенсивность излучения обратно пропорциональна износостойкости покрытия ( $E$ ):

$$E = K/I,$$

где  $K$  - коэффициент, учитывающий форму связи интенсивности излучения и концентрации элементов в покрытии.

Следует отметить, что применение тонкодисперсной абразивной бумаги для взятия пробы (например, 64ФМ28Д, ГОСТ 100054-82) существенно упрощает обработку экспериментальных данных. В этом случае создаются условия для получения тонких анализируемых слоев, когда взаимные влияния определяемых элементов малы [4]. Вкладом подложки (в данном случае - абразивной бумаги) в общее значение измеряемой интенсивности излучения также можно пренебречь.

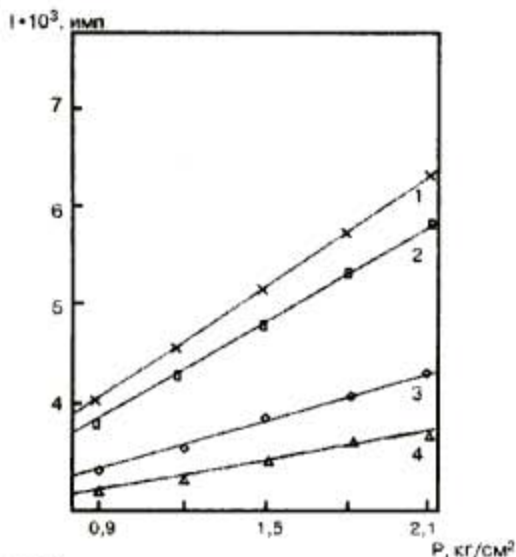
Одновременная регистрация излучения по нескольким спектрометрическим каналам позволяет определять преимущественный износ по тому или иному компоненту покрытия, проводить точную идентификацию переходных (смешанных) зон с параллельной оценкой их износостойкости.

Для получения количественных соотношений компонентов, входящих в состав продуктов изнашивания, проводили вольтамперометрическое исследование данных продуктов. В качестве фоновых электролитов использовали кислые минерально-органические растворы с высокой сольватирующей способностью, позволяющие одновременно определять многие металлы без их предварительного разделения и отделения основы [5]. Ниже дается описание РФЭХ-определения состава



ва и количественного соотношения элементов в продуктах изнашивания покрытия на основе бинарного сплава Cu-Mo.

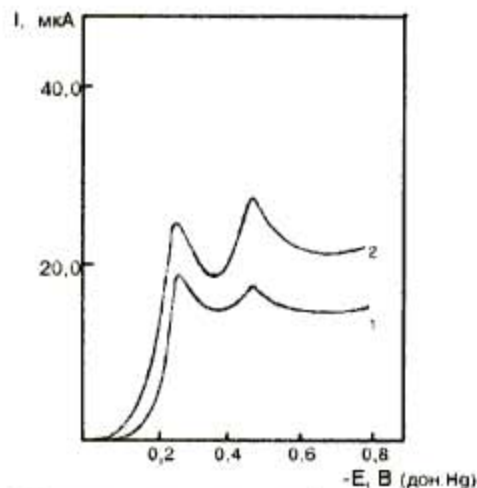
**Выполнение определения.** Образец с покрытием помещают в пробоотборное устройство, устанавливают нагрузку в пределах от 1 до 2 кг/см<sup>2</sup>, проводят однократное изнашивание покрытия и вырезают след в виде круга диаметром 40 мм с центральной полосой, содержащей продукты износа. Пробу помещают в прижимную кювету рентгенофлуоресцентного анализатора, облучают рентгеновской трубкой в течение 10 с при напряжении 17 кВ, измеряя интенсивность излучения (скорость счета импульсов) по двум спектрометрическим каналам для меди и молибдена соответственно. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности излучения частиц износа от нагрузки на истираемую поверхность по меди и молибдену.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности излучения частиц изнашивания ( $I$  имп.) от нагрузки на истираемую поверхность ( $P$ ) для покрытия на основе бинарного сплава Mo + Cu: 1 - чистая медь; 2 - медь из покрытия; 3 - чистый молибден; 4 - молибден без покрытия

Затем пробу вынимают из кюветы анализатора, трижды производят смыв следа горячей (70-

80°C) смесью (3:1) концентрированных хлористоводородной и азотной кислот в стакан емк. 100 мл, поверхность абразивной бумаги трижды промывают дистиллированной водой, присоединяя смывы в тот же стакан. Выпаривают объем до сухих солей, добавляют 10 мл серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>), нагревают до ее паров, охлаждают, количественно переносят раствор в мерную колбу емк. 25 мл и доводят объем до метки концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Аликвоту полученного раствора (5-10 мл) переносят в мерную колбу емк. 25 мл и доводят объем до метки смесью диметилсульфоксида (ДМСО) и воды состава 3:7 (по объему). Часть раствора помещают в электрохимическую ячейку и полярографируют в области потенциалов от -0,05 до -0,80 В, регистрируя катодные пики деполаризаторов при -0,25 В (медь) и -0,46 В (молибден). На рис. 3 приведены вольтамперограммы растворов, содержащих медь (II) и молибден (VI). Количественное соотношение меди и молибдена в продуктах износа определяют, сравнивая значения катодных токов меди и молибдена в исследуемом материале и образце сравнения.



**Рис. 3.** Вольтамперограммы меди (II) и молибдена (VI) на фоне смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + ДМСО + H<sub>2</sub>O: 1 - покрытие на основе бинарного Mo + Cu; 2 - стандартный образец сравнения сплава Mo + Cu с содержанием компонентов 20 и 80 % соответственно

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хрущев М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970. 251 с.
- Тарасов В.В., Трубочев А.В. Использование рентгенофлуоресцентных анализаторов для определения металлов в продуктах изнашивания // Защита металлов. 1998. Т.34, № 6. С.686-687.
- Трубочев А.В., Курбатов Д.И., Трубочева Л.В. Полярография элементов III-VII групп Периодической системы в водно-органических фоновых электролитах с высокой сольватирующей способностью // ЖАХ. 1993. Т.48, № 6. С.1076-1079.
- Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. С.138.
- Трубочев А.В., Курбатов Д.И. Концентрированные растворы минеральных кислот и смешанные растворители - фоновые электролиты в полярографии легкогидролизующихся ионов металлов // ЖАХ. 1995. Т.50, № 7. С.761-765.