УДК 544.72:538.9

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТРИБОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛЫ

А.Г.СЫРКОВ, *д-р техн. наук*, *профессор*, *syrkovandrey@spmi.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

В статье проанализированы трибохимические свойства и синергетические эффекты в смазках с добавками металлов с модифицированной поверхностью. Приведены приоритетные результаты измерений коэффициента f и силы трения $F_{тр}$ для гетерогенных систем в виде масла И-20 с твердыми добавками дисперсного алюминия, поверхностно-модифицированного триамоном (Т), алкамоном (А) и этилгидридсилоксаном по различным программам. Выявлено, что при прочих равных условиях, введение подслоев триамона в Al-добавку с внешним хемосорбированным слоем этилгидридсилоксана приводит к снижению $F_{тр}$ и f в системе по мере уменьшения числа Т-подслоев от 3 до 1. Обнаружено, что использование низкомолекулярных Т-подслоев в Al-добавке является тонким инструментом регулирования величины слагаемого (от 10,8 до 13,2 Н), ответственного в уравнении граничного трения за межмолекулярное притяжение в применяемой трибологической паре.

Ключевые слова: нанотрибология, нелинейные эффекты, мономолекулярные слои ПАВ, модифицирование поверхности металлов, антифрикционный эффект, силы межмолекулярного притяжения, граничное трение.

На современном этапе развития физики и химии конденсированного состояния, материаловедения и нанотехнологий создание новых низкоразмерных материалов с уникальными свойствами без понимания природы нелинейности свойств и механизма синергетических явлений – весьма проблематично [11, 20, 21]. Важность исследований в этой области определяется также значением нелинейности свойств в теории нанообъектов и неравновесных процессов их получения [5, 7, 20]. Интенсивность проявления нелинейных (синергетических) эффектов служит своего рода индикатором уровня структурной организации наноматериалов. Изучение и аппроксимация соответствующих нелинейных зависимостей свойств веществ имеют самостоятельную ценность для интерпретации синергетических эффектов и выявления условий успешного применения твердых материалов на практике. Приоритетные работы в области получения и изучения нелинейности свойств поверхностно-модифицированных металлов выполнены в Санкт-Петербургском горном университете [9, 11, 12, 20].

Последовательная (совместная) хемосорбция на металлах триамона и алкамона – препаратов на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) с разноразмерными молекулами – является перспективным методом регулирования водоотталкивающих, антифрикционных свойств металла и его реакционной способности при окислении [2, 14]. Основные результаты были получены на промышленно выпускаемых порошках никеля (ПНК-УТ3), меди (ПМ1), алюминия (ПАП-2, ПА-3, АСД-1 и др.), железа (Р-10). С точки зрения уровня перечисленных свойств и наблюдаемых синергетических эффектов, одними из наиболее

Отозвана

интересных объектов являются адсорбционно-модифицированные образцы на основе дисперсного алюминия и соответствующие Al-содержащие смазки [2, 6, 14]. Учитывая благоприятное воздействие гидрофобизации металла-наполнителя на антифрикционные свойства смазки [2, 8], открытым остается вопрос о влиянии числа и расположения поверхностных наноподслоев ЧСА модифицированного металла, содержащего внешний гидрофобный слой, на его адсорбционные характеристики и на свойства смазки. Кроме того, ранее не были измерены и описаны фундаментальные трибологические характеристики – сила и коэффициент трения – для трибосистем, содержащих в составе смазки дисперсные металлы с нанесенными на поверхность многослойными (n = 1-4) структурами на основе ЧСА и гидрофобных органогидридсилоксанов. Настоящая работа направлена на решение перечисленных задач.

В качестве основного исходного дисперсного металла был выбран Al-порошок марки ПАП-2 с удельной поверхностью 2,6 ± 0,2 м^2/г (БЭТ). По данным электронной просвечивающей микроскопии, в структуре ПАП-2, в основном, присутствуют частицы размером от единиц до десятка микрон, встречаются также более мелкие частицы – 45-70 нм. Использованные в работе режимы модифицирования поверхности ПАП-2 не приводят к заметному изменению формы и размера частиц. Порошок обрабатывали в парах триамона (Т), алкамона (А) и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 на основе этилгидридсилоксана (ГКЖ) при комнатной температуре по различным программам модифицирования согласно методике, описанной в работах [7, 14].

Состав полученных образцов определяли методами EDX-спектроскопии (аналитическая приставка EDAX/TSL, режим съемки – 6 кВ) и рентгенофлюоресцентного анализа (РФлА, прибор «Bruker S4 Explorer»). О водоотталкивающих свойствах образцов судили по величине адсорбции паров воды a, измеренной гравиметрически эксикаторным методом при относительном давлении паров $p / p_0 = 0{,}98 \pm 0{,}02$. В качестве смазки применяли масло И-20, в которое в одинаковых концентрациях вводили Al-порошки, модифицированные в парах ЧСА и (или) ГКЖ. Силу трения $F_{тр}$ и коэффициент трения f определяли в изотермических условиях на машине трения ДМ-29М с трибологической парой сталь Ст45 (ГОСТ 1050-88) – бронза Бр АЖ 9-4 (ГОСТ 18175-78), содержащей масло И-20 с модифицированными Al-присадками. Данные трибологических измерений сопоставляли с результатами измерений на машине трения МТУ-01, где улучшение антифрикционных свойств смазки регистрируется по уменьшению момента силы трения в трибосистеме. Кроме того, при анализе найденных трибологических характеристик гетерогенных систем смазка – дисперсный металл учитывали полученные ранее результаты [2, 7, 19] измерения интегрального показателя трения D, пропорционального силе трения, методом акустической эмиссии с помощью сертифицированного прибора АРП-11 в диапазоне частот 20-300 кГц по ГОСТ 27655-88.

Исследовались следующие дисперсные наполнители на основе алюминия марки ПАП-2 (помимо исходного Al-порошка): Al/T – образец с хемосорбированным триамоном; Al/A – образец с хемосорбированным алкамоном; Al/(A+T) – образец, обработанный смесью паров алкамона и триамона; Al/T/A – образец с последовательно хемосорбированными на алюминии триамоном и алкамоном, а также образцы вида Al/A/T (изменена последовательность нанесения А и Т) и Al/T/T (с нанесенными двумя слоями триамона). Кроме того, впервые были синтезированы образцы Al/T/ГКЖ, Al/T/T/ГКЖ, Al/T/T/T/ГКЖ, чтобы изучить влияние на свойства внешнего слоя этилгидридсилоксана (ГКЖ) числа подслоев низкомолекулярного триамона. Препарат триамон отвечает химической формуле $[(HOC_2H_4)_3N + CH_3][CH_3SO_3^-]$. Основное отличие алкамона состоит в том, что он имеет существенно более крупные алкильные радикалы (C_{16}-C_{18}) в строении катиона [9].

Наличие в молекулах Т и А атомов азота и серы позволяет количественно контролировать адсорбцию ЧСА по мере нанесения различного числа их нанослоев на поверхность алюминия. Исходный ПАП-2 заметных количеств N и S, по данным EDX-спектроскопии и РФлА, не содержит. После однократной обработки триамоном образец Al/T содержит

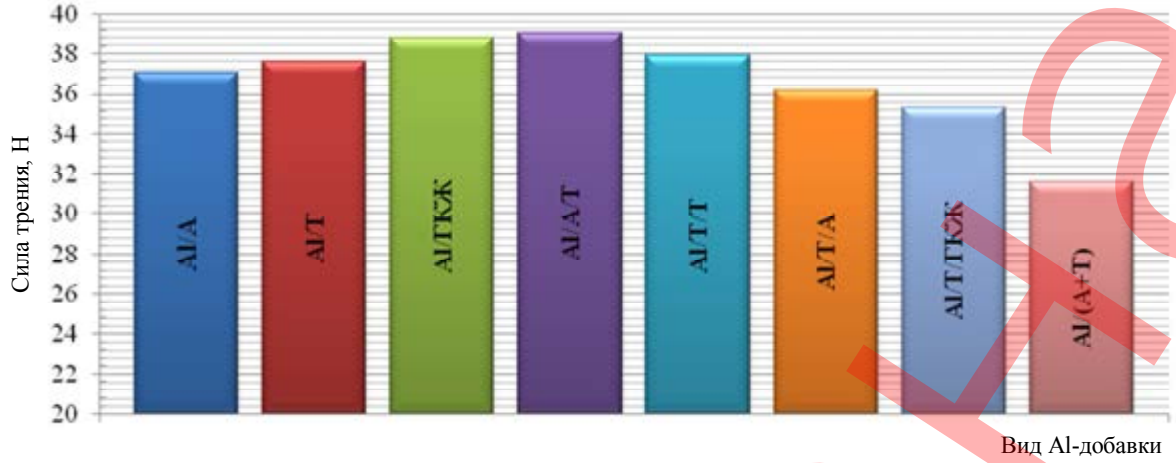


Рис.1. Значение силы трения в трибосистеме со смазкой, содержащей дисперсный алюминий, модифицированный в различных режимах (данные получены при нагрузке N = 5000 Н и содержании дисперсной добавки 0,5 % по массе)

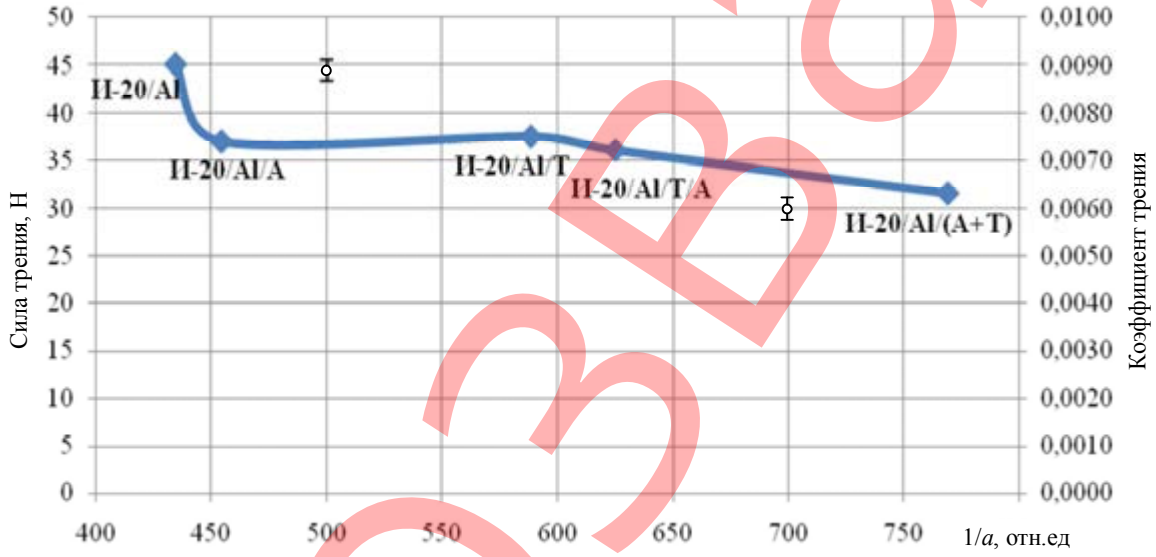


Рис.2. Зависимость $F_{тр}$ и f от величины 1/a, где a – адсорбция паров воды на Al-добавке, модифицированной в парах ЧСА (N = 5 кН, P = 17 МПа)

0,21 мол % N и 0,22 мол % S. Последовательная обработка алюминия Т и А приводит к возрастанию содержания N и S до 0,55 и 0,43 мол % соответственно. Используемые методы анализа позволяют также определять содержание кремния, углерода и кислорода на всех стадиях синтеза [14]. Как показали опыты, адсорбционное модифицирование ПАП-2 в парах ЧСА не вызывает заметного снижения величины поверхности полученного алюминия. Удельная поверхность модифицированных образцов дисперсного алюминия составляет 2,7 ± 0,1 м^2/г [14].

Наибольшее снижение силы трения при прочих равных условиях обеспечивает Al-порошок, обработанный в смесевом режиме А и Т (рис.1). Al-добавка, модифицированная парами промышленного гидрофобизатора ГКЖ [15], с самой низкой величиной адсорбции воды [7] не дает заметного антифрикционного эффекта (см.также характеристики образца Al/ГКЖ, табл.1). Этот эффект заметно усиливается при введении одного-двух Т-подслоев под внешний ГКЖ-слой. Подобный эффект подтвержден на машине трения ДМ-29М (рис.1, 2) и для добавки Al/T/A с низкомолекулярным Т-подслоем. Важно отметить, что добавка Al/A/T с А-подслоем уже не вызывает такого снижения $F_{тр}$, как Al/T/A (рис.1, табл.1).

Отозвано

Таблица 1

Влияние вида Al-добавки (% по массе) на уравнение взаимосвязи $F_{тр} = Ф(N)$, изменение $F_{тр}$ ($\Delta F_{тр}$) относительно исходного масла и на коэффициент трения f

Номер п/п	Al-добавка (смазка)	$F_{тр} = Ф(N)$	R^2	$\Delta F_{тр}$(ср), %	$\Delta F_{тр}(N = 5$ кН), %	$f(N = 3{,}5$ кН)
1	Al/(A+T)	$y = 0{,}037x + 12{,}47$	0,991	–11,41	–15,92	0,0075
2	Al/T/ГКЖ	$y = 0{,}043x + 12{,}15$	0,986	–7,42	–5,99	0,0075
3	Al/T/A	$y = 0{,}048x + 10{,}81$	0,992	–7,75	–3,69	0,0079
4	Al/A	$y = 0{,}050x + 12{,}05$	0,997	–1,05	–1,40	0,0089
5	И-20 (без добавки)	$y = 0{,}050x + 12{,}29$	0,994	0	0	0,0089
6	Al/T	$y = 0{,}050x + 11{,}86$	0,999	–1,52	0,13	0,0087
7	Al/T/T/ГКЖ	$y = 0{,}049x + 12{,}49$	0,993	–0,21	0,89	0,0085
8	Al/T/T/T/ГКЖ	$y = 0{,}048x + 12{,}50$	0,995	–0,20	0,88	0,0086
9	Al/T/T	$y = 0{,}051x + 11{,}59$	0,994	–1,59	0,89	0,0086
10	Al/ГКЖ	$y = 0{,}048x + 13{,}22$	0,994	2,32	3,80	0,0086
11	Al/A/T	$y = 0{,}050x + 12{,}68$	0,992	1,96	3,95	0,0085
12	Al (ПАП-2)	$y = 0{,}065x + 11{,}74$	0,997	12,61	20	0,0101

Рис.1, 2 наглядно иллюстрируют, что обработка алюминия смесью (A+T) дает лучший антифрикционный эффект, чем модифицирования каждым из компонентов в отдельности (A или T). Этот, по сути, синергетический эффект еще более ярко проявляется, когда о снижении трения судят акустическим методом по уменьшению интегрального показателя трения D (рис.3). Гистограммы, построенные по данным работы [7], показывают, что D (трение) в системе с добавкой Al/(A+T) в разы меньше, чем при использовании добавок Al/A или Al/T. Обеспечиваемое установкой для акустического метода нагрузочное давление P может быть почти в 3 раза выше, чем на машине трения (47 и 17 МПа соответственно). В этом, на наш взгляд, состоит причина того, что на рис.3 можно наблюдать более резкое снижение трения в системе с добавкой Al/(A+T), чем на рис.2.

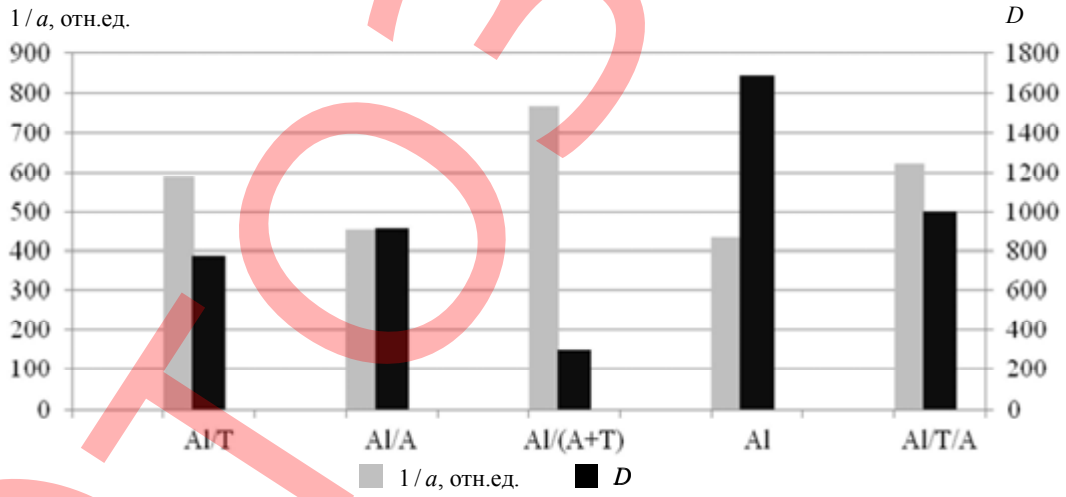


Рис.3. Влияние программы модифицирования Al-порошка на гидрофобность добавки (~1/a) и показатель трения D смазки на основе масла И-20 ($P = 47$ МПа)

Согласно представлениям, развиваемым в работах [2, 7, 19], при высоких нагрузочных давлениях, когда жидкая смазка (И-20) выдавливается из зоны контакта, пары трения и система приближаются к режиму «сухого трения», антифрикционные свойства системы в значительной мере определяются характеристиками поверхности самой твердой добавки. Исходя из этих представлений, становится также понятным, почему в более мягких условиях трения

Отзвать

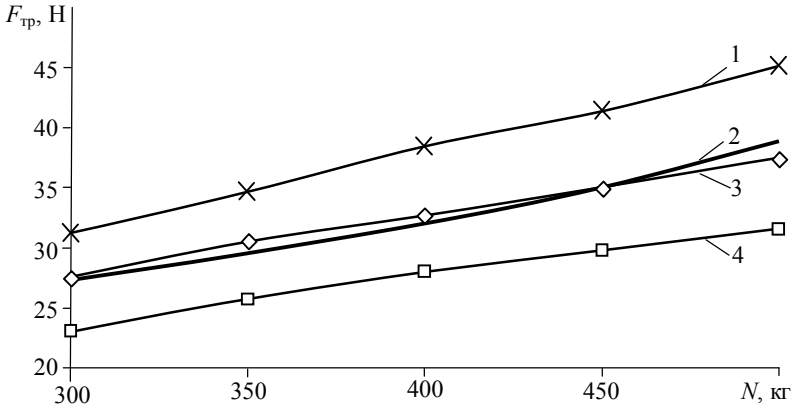


Рис.4. Влияние нагрузки на силу трения для смазки с разными Al-добавками (содержание добавки – 0,5 % по массе)

1 – И-20/Al; 2 – И-20Al/ГКЖ; 3 – И-20; 4 – И-20/Al(А+Т)

(рис.4) несколько смазываются эффекты, обусловленные физико-химической природой поверхности Al-добавки (табл.1), по сравнению с данными рис.3 и работ [2, 7].

Зависимость между силой трения и нагрузкой для смазки с разными Al-добавками и для исходного масла И-20, как видно из табл.1, может быть аппроксимирована линейной зависимостью со степенью достоверности R^2 в диапазоне 0,986 – 0,999. Полученные уравнения вида $y = kx + b$ совпадают с формулой закона граничного трения с учетом межмолекулярного притяжения контактирующих поверхностей [16],

$$F_{тр} = k\left(N + Sp_0\right) = kN + kSp_0,$$

где k – коэффициент трения в диапазоне изменения N; N – нагрузка (сила нормального давления); S – площадь контакта между телами; p_0 – добавочное давление, обусловленное силами межмолекулярного притяжения. Al-добавкам, которые максимально снижают $F_{тр}$ в системе (Al/(А+Т), Al/Т/ГКЖ), соответствуют уравнения с минимальными коэффициентами пропорциональности k и наименьшими значениями R^2 (0,991 и 0,986 соответственно). Компонента уравнения (свободный член), ответственная за межмолекулярное притяжение, минимальна для добавки Al/Т/А и максимальна для добавки Al/ГКЖ (табл.1). Смазка с Al/Т/А входит в тройку лидеров по антифрикционным свойствам, смазка с Al/ГКЖ имеет максимальный коэффициент трения f соответственно.

Исходя из данных табл.1, Al-добавки с внешним ГКЖ-слоем на поверхности по способности снижать $F_{тр}$ в трибосистеме располагаются следующим образом:

$$\underset{\text{Уменьшение } F_{тр}}{\text{Al/Т/ГКЖ} > \text{Al/Т/Т/ГКЖ} > \text{Al/Т/Т/Т/ГКЖ} > \text{Al/ГКЖ}}.$$

Таким образом, наибольшее влияние на усиление антифрикционных свойств смазки оказывает добавка с одним Т-подслоем. Добавки вида Al/Т/Т/ГКЖ и Al/Т/Т/Т/ГКЖ мало изменяют силу трения при варьировании нагрузки от 50 до 350 кг, а при повышенной нагрузке 500 кг даже ухудшают свойства масла И-20 (в табл.1 $\Delta F_{тр} > 0$).

Интересно, что в работе [3] экспериментально установлено, что увеличение числа Т-подслоев под внешним А-слоем на порошке алюминия только ухудшает водоотталкивающие свойства образца. Поэтому не исключено, что наилучшие антифрикционные свойства добавки Al/Т/ГКЖ и усиление гидрофобности образца Al/Т/А – еще один пример эффекта монослоя по Алесковскому [1]. Удаление внешнего гидрофобного слоя от исходного металла, происходящее при увеличении числа Т-подслоев, приводит к снижению уровня определенных трибохимических свойств образцов, это свидетельствует о влиянии силы взаимодействия между металлом и внешним адсорбционным слоем. По Алесковскому, влияние твердой подложки практически угасает при нанесении трех-четырех монослоев вещества. По Абрамзону [8], для достижения хороших антифрикционных и защитных свойств при адсорбции ПАВ на твердой подложке благоприятны гидрофобизация поверхности и высокая адгезия нанесенной пленки ПАВ к подложке. Результаты данной работы подтвержда-

Оттиск

ют, что фактор адгезии из двух названных факторов является приоритетным, что ранее доказывалось с использованием акустического метода для разных металлов-наполнителей с адсорбированными ЧСА [2, 13].

Особенность изученных Al-добавок на основе ПАП-2 состоит в том, что усиление адгезии металла (М) к нанесенной пленке ЧСА за счет гетероатомного взаимодействия со смещением электронной плотности по схеме М ← N [13] осложнено наличием на поверхности частиц исходного алюминия стеариновой нанопленки толщиной до двух монослоев [17]. В этом, по-видимому, основная причина того, что по данным измерений на машине трения (табл.1, 2) и акустическим методом (рис.3), сильнее всего снижает трение добавка Al/(A+T), а не Al/T/A. Согласно выводам работы [4], смесевая обработка ПАП-2, когда молекулы Т и А подходят к поверхности металла в одной связке, более благоприятна для стабилизации двухкомпонентного Т – А-слоя, чем в случае последовательного нанесения препаратов Т и А. Для сравнения: при введении в масло И-20 Cu-добавки с более «чистой» металлической поверхностью преимуществом обладает порошок вида Cu/T/A, в котором методом РФЭ-спектроскопии доказано взаимодействие М ← N [13].

Измерения, проведенные на машине трения МТУ-01 Центра коллективного пользования высокотехнологичным оборудованием Горного университета, показали снижение момента силы трения (M_1) при введении в масло И-20 добавки Al/(A+T) в 2,6 раза (M_1 = 0,52, M_2 = 0,20 отн. ед.) при N = 2 кН. Таким образом, существенный антифрикционный эффект добавки Al/(A+T) обоснован тремя независимыми методами. Анализ величины коэффициента трения для 11 различных видов смазки (табл.2) при разных нагрузках показывает, что добавка Al/(A+T) обладает преимуществом при повышенных нагрузках. При пониженных нагрузках (до 150 кг, т.е. примерно до 1500 Н) добавки вида Al/T/ГКЖ и Al/T/A демонстрируют сопоставимый с Al/(A+T) антифрикционный эффект.

Таблица 2

Влияние нагрузки в диапазоне 50-500 кг на коэффициент *f*

Номер п/п	Al-добавка (смазка)	*N*, кг				
		50	100	150	250	500
1	Al/(A+T)	0,0299	0,0173	0,0125	0,0086	0,0064
2	Al/T/ГКЖ	0,0293	0,0170	0,0129	0,0094	0,0072
3	Al/T/A	0,0275	0,0164	0,0127	0,0091	0,0074
4	Al/A	0,0299	0,0173	0,0133	0,0101	0,0076
5	И-20	0,0308	0,0185	0,0134	0,0098	0,0077
6	Al/T	0,0299	0,0173	0,0131	0,0101	0,0077
7	Al/T/T/ГКЖ	0,0316	0,0182	0,0137	0,0097	0,0077
8	Al/T/T/T/ГКЖ	0,0313	0,0183	0,0135	0,0099	0,0077
9	Al/T/T	0,0305	0,0176	0,0133	0,0096	0,0077
10	Al/ГКЖ	0,0322	0,0185	0,0141	0,0105	0,0079
11	Al/A/T	0,0322	0,0185	0,0139	0,0102	0,0080
12	Al (ПАП-2)	0,0316	0,0193	0,0146	0,0112	0,0092

Сила трения в трибосистеме (см.рис.2) снижается по мере уменьшения адсорбции паров воды на металле-наполнителе, т.е. с возрастанием гидрофобности Al-добавки, обработанной по разной программе в парах ЧСА.

Созвучный вывод был получен ранее [19]. Интегральный показатель трения D в аналогичных трибосистемах уменьшается симбатно с понижением адсорбции воды на Al-добавке, коэффициент линейной корреляции для зависимости $D = \Phi(a)$ составил 0,82. Тем не менее просто нанесение гидрофобного вещества (А или ГКЖ) на алюминий не дает серьезных результатов по снижению $F_{тр}$ (см.табл.1, образцы 4 и 10) и возрастанию водоот-

Отзвано

талкивающих свойств (~1/a) металла-наполнителя (рис.3). Из изученных Al-добавок преимуществом обладают те, в составе поверхностного слоя которых присутствует триамон с небольшими по размеру (C_1–C_2) органическими заместителями у атома азота. Это, очевидно, способствует тому, что молекулы Т относительно легко проникают в «прорехи» несовершенной стеариновой нанопленки на алюминии, наносимой в заводских условиях. Благодаря стерической доступности атомов азота в триамоне, по нашему мнению, создаются благоприятные условия для гетероатомного взаимодействия металл – азот, а также между триамоном и внешним слоем А или ГКЖ. Перечисленные факторы способствуют стабилизации поверхностного слоя Al-добавки и усилению антифрикционного эффекта смазки с этой добавкой.

Сопоставление полученных результатов с данными испытаний в составе масла И-20 нанопорошков мягких металлов (Cu, Zn, Pb, латунь), полученных электровзрывным способом [18], показывает, что синтезированные нами Al-добавки позволяют формировать смазочные композиции с улучшенными антифрикционными свойствами со значениями f, близкими по порядку величины к измеренным в работе [18]. Необычность этого факта состоит в том, что исходный дисперсный алюминий ПАП-2, строго говоря, нанопорошком не является, поскольку в его структуре есть частицы микронного размера [17]. Эффект снижения $F_{тр}$ и f достигается за счет нанесенных на металл нанопленок ЧСА и ГКЖ.

Таким образом, установлено, что в гетерогенных системах в виде масла И-20 с добавкой дисперсного алюминия с модифицированной этилгидридсилоксаном поверхностью, возрастание антифрикционного эффекта системы (снижение $F_{тр}$ и f) происходит по мере уменьшения числа подслоев триамона от трех до одного при одинаковой концентрации и дисперсности твердой добавки, механической нагрузки, природы трибологической пары и температуры эксперимента. Обнаруженное благоприятное влияние подслоя триамона на водоотталкивающие свойства Al-добавок и свойства трибосистем с их участием объясняется небольшими размерами молекулы триамона, стерической доступностью атома азота, способствующей стабилизации структуры, адсорбционных и антифрикционных характеристик поверхностного слоя металла. Полученные результаты на основе измерения новых трибологических характеристик дополняют ранее полученные нами сведения о синергетических эффектах по реакционной способности при окислении Al-образцов [14], водоотталкивающим свойствам [11, 20] и по антифрикционным свойствам смазок, содержащих поверхностно-модифицированные металлы (Al, Cu, Ni, Fe) [3, 7, 13, 19].

Рассмотренный в статье материал актуален также с точки зрения развития научных основ получения и применения поверхностно-модифицированных металлов для модернизации минерально-сырьевого комплекса [10]. В частности, разработанные способы наноструктурного модифицирования поверхности стали и других неблагородных металлов внедрены в РУП ПО «Беларуськалий» [3] для защиты металлоконструкций в соляных рудниках, Al-содержащие порошки, полученные в смесевом режиме обработки (А+Т), используются компанией «Лукойл» для улучшения трансмиссии станкового оборудования и мешалок периодического действия [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алесковский В.Б.* Химия надмолекулярных соединений. СПб: Изд-во СПбГУ, 1996. 256 с.
2. Антифрикционные свойства индустриального масла с присадками наноструктурированных металлов / Д.С.Быстров, А.Г.Сырков, И.В.Пантюшин, Т.Г.Вахренева // Хим. физика и мезоскопия. 2009. Т.11. № 4. С.462-467.
3. *Быстров Д.С.* Наноструктурное регулирование реакционной способности и антифрикционных свойств поверхности алюминия и стали: Автореф дис. … канд. хим. наук / СПбГТИ(ТУ), 2009. 18 с.
4. Водоотталкивающие свойства наноструктурированных металлических порошков на основе алюминия / А.Г.Сырков, Д.С.Быстров, Л.А.Журенкова, Т.Г.Вахренева // Цветные металлы. 2009. № 2. С.79-82.
5. *Гленсдорф П.* Самоорганизация в неравновесных системах / П.Гленсдорф, И.Пригожин. М.: Мир, 1973. 210 с.
6. Ионные жидкости – соли пиридиния, γ- и β- пиколиния / Л.И.Ворончихина, О.Е.Журавлев, Е.В.Андрианова, Н.И.Кротова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 3. С.139-144.

Отсканировано

7. Количественная оценка нелинейных эффектов в зависимости от интегрального показателя трения трибосистемы от водоотталкивающих свойств металла-наполнителя / А.Г.Сырков, Д.В.Фадеев, В.В.Тарабан, М.О.Силиванов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т.16. № 2. С. 215-219.

8. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А.Абрамзона, Е.Д.Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.

9. *Сырков А.Г.* Наноструктурное регулирование и взаимосвязь водоотталкивающих и защитных свойств покрытий на стали / А.Г.Сырков, А.Н.Попова, И.В.Плескунов // Записки Горного института. 2006. Т.167(I). С.299-301.

10. *Сырков А.Г.* Нанотехнологии и наноматериалы для минерально-сырьевого комплекса. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. 130 с.

11. *Сырков А.Г.* Нелинейность свойств наноструктурированных гетерогенных материалов / А.Г.Сырков, В.ВТомаев. Saarbrucken: Lap Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014. 140 с.

12. *Сырков А.Г.* Новые твердотельные синтезы и основы нанотехнологии металлов / А.Г.Сырков, А.В.Федотов, Т.В.Стоянова // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т.5. № 1. С.11-16.

13. *Сырков А.Г.* Синергетическое изменение трибохимических свойств меди в присутствии четвертичных соединений аммония на поверхности // Журнал общей химии. 2015. Т.85. № 6. С.1043-1045.

14. *Сырков А.Г.* Синергетическое усиление реакционной способности алюминия в присутствии четвертичных соединений аммония на поверхности // Журнал общей химии. 2013. Т.83. № 8. С.1392-1393.

15. *Хананашвили Л.М.* Технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л.М.Хананашвили, К.А.Андрианов. М.: Химия, 1983. 416 с.

16. *Трофимова Т.И.* Курс физики. М.: Издательский центр «Академия», 2010. 560 с.

17. http://www.icp.ac.ru/conferences/old/Nanochem/Kolesnikova/html

18. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil / S.Tarasov, A.Kolubaev, S.Belyaev, M.Lerner et al. // Wear. 2002. Vol.252. P. 63-68.

19. *Syrkov A.G.* Surface-nanostructured metals and their tribochemical properties // Smart Nanocomposites. 2012. Vol.3. № 1. P.59-66.

20. *Syrkov A.G.* Smart Nanoobjects. From Laboratory to Industry / Ed. by K.Levine. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. 214 p.

21. *Yoshitsugu O.* The Nonlinear World. Tokio: Springer Japaned, 2013. 299 p.

REFERENCES

1. *Aleskovskii V.B.* Khimiya nadmolekulyarnykh soedinenii (*Chemistry of supramolecular compounds*). St Petersburg: Izd-vo SPbGU, 1996, p.256.

2. *Bystrov D.S., Syrkov A.G., Pantyushin I.V., Vakhreneva T.G.* Antifriktsionnye svoistva industrial'nogo masla s prisadkami nanostrukturirovannykh metallov (*Antifrictional properties of industrial oil with nanostructured metal additives*). Khim. fizika i mezoskopiya. 2009. Vol.11. N 4, p.462-467.

3. *Bystrov D.S.* Nanostrukturnoe regulirovanie reaktsionnoi sposobnosti i antifriktsionnykh svoistv poverkhnosti alyuminiya i stali (*Nanostructural regulation of reactivity and antifrictional properties of aluminum and steel surfaces*): Avtoref dis. … kand. khim. nauk. SPbGTI(TU). St Petersburg, 2009, p.18.

4. *Syrkov A.G., Bystrov D.S., Zhurenkova L.A., Vakhreneva T.G.* Vodoottalkivayushchie svoistva nanostrukturirovannykh metallicheskikh poroshkov na osnove alyuminiya (*Water-repellent properties of the nanostructured metal powders on the basis of aluminum*). Tsvetnye metally. 2009. N 2, p.79-82.

5. *Glensdorf P., Prigozhin I.* Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh (*Self-organization in nonequilibrium systems*). Moscow: Mir, 1973, p.210.

6. *Voronchikhina L.I., Zhuravlev O.E., Andrianova E.V., Krotova N.I.* Ionnye zhidkosti – soli piridiniya, γ- i β- pikoliniya (*Ionic liquids – piridium, γ-and β-a pikolinium salts*). Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanii. 2014. N 3, p.139-144.

7. *Syrkov A.G., Fadeev D.V., Taraban V.V., Silivanov M.O.* Kolichestvennaya otsenka nelineinykh effektov v zavisimosti ot integral'nogo pokazatelya treniya tribosistemy ot vodoottalkivayushchikh svoistv metalla-napolnitelya (*Quantitive estimation of nonlinear effects in dependence of integral friction index from water-repellent properties of metal filler*). Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2014. T.16. № 2, p.215-219.

8. Poverkhnostnye yavleniya i poverkhnostno-aktivnye veshchestva (*Surface phenomena and surface-active substances*): Spravochnik / Ed. by A.A.Abramzona, E.D.Shchukina. Leningrad: Khimiya, 1984, p.392.

9. *Syrkov A.G., Popova A.N., Pleskunov I.V.* Nanostrukturnoe regulirovanie i vzaimosvyaz' vodoottalkivayushchikh i zashchitnykh svoistv pokrytii na stali (*Nanostructural regulation and interrelation of water-repellent and protective properties of coverings on steel*). Zapiski Gornogo instituta. 2006. Vol.167(I), p.299-301.

10. *Syrkov A.G.* Nanotekhnologii i nanomaterialy dlya mineral'no-syr'evogo kompleksa. (*Nanotechnologies and nanomaterials for the mineral resources sector*). St Petersburg: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2014, p.130.

11. *Syrkov A.G., TomaevV.V.* Nelineinost' svoistv nanostrukturirovannykh geterogennykh materialov (*Nonlinearity of the nanostructured heterogeneous material properties*). Saarbrucken: Lap Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014, p.140.

12. *Syrkov A.G., Fedotov A.V., Stoyanova T.V.* Novye tverdotel'nye sintezy i osnovy nanotekhnologii metallov (*New solid-state synthesis and bases of metals nanotechnology*) Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2003. Vol.5. N 1, p.11-16.

Отправлено

13. *Syrkov A.G.* Sinergeticheskoe izmenenie tribokhimicheskikh svoistv medi v prisutstvii chetvertichnykh soedinenii ammoniya na poverkhnosti (*Synergetic change of copper tribochemical properties in the presence of ammonium quarternary compounds on the surface*). Zhurnal obshchei khimii. 2015. Vol.85. N 6, p.1043-1045.

14. *Syrkov A.G.* Sinergeticheskoe usilenie reaktsionnoi sposobnosti alyuminiya v prisutstvii chetvertichnykh soedinenii ammoniya na poverkhnosti (*Synergetic strengthening of aluminum reactivity in the presence of ammonium quarternary compounds on the surface*). Zhurnal obshchei khimii. 2013. Vol.83. N 8, p.1392-1393.

15. *Khananashvili L.M.*, *Andrianov K.A.* Tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimerov (*Technology of organoelemental monomers and polymers*). Moscow: Khimiya, 1983, p.416.

16. *Trofimova T.I.* Kurs fiziki (*Physics*). Moscow: Izdatel'skii tsentr «Akademiya», 2010, p.560.

17. http://www.icp.ac.ru/conferences/old/Nanochem/Kolesnikova/html

18. *Tarasov S.*, *Kolubaev A.*, *Belyaev S.*, *Lerner M.* et al. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil. Wear. 2002. Vol.252, p. 63-68.

19. *Syrkov A.G.* Surface-nanostructured metals and their tribochemical properties. Smart Nanocomposites. 2012. Vol.3. N 1, p.59-66.

20. *Syrkov A.G.* Smart Nanoobjects. From Laboratory to Industry. Ed. by K.Levine. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013, p.214.

21. *Yoshitsugu O.* The Nonlinear World. Tokio: Springer Japaned, 2013, p.299.

SYNERGETIC CHANGES OF TRIBOCHEMICAL PROPERTIES IN THE HETEROGENEOUS SYSTEMS CONTAINING SURFACE MODIFIED METALS

A.G.SYRKOV, *Dr. of Engineering Sciences*, *Professor*, *syrkovandrey@spmi.ru*
National Mineral Resources University (*Mining University*), *St Petersburg*, *Russia*

In the article tribochemical properties and synergetic effects in lubricants with metal additives, characterized by surface modifcations, have been analysed. The priority results of measurings friction coefficient (f) and friction force (F_{fr}) are given for heterogeneous systems in the form of И-20 oil with solid Al-additives, contatiing dispersed aluminium, with surface-modified triamon (T), alkamon (A) and ethylhydridsiloxane according to various programs. It has been educed that with all other things being equal, triamon underlayers introduction into Al-additives with the external chemisorpted ethylhydridsiloxane layer results in the decrease of F_{fr} and f in the system in proportion to the T-underlayer number reduction from three to one. It has been discovered that the use of low-molecular T-underlayer in Al-additives is a delicate method of summand value regulation (from 10,8 to 13,2 H), accountable for intermolecular forces in the boundary fritction equation in the tribological pair applied.

Key words: nanotribology, nonlinear effects, monomolecular layers surfactant, metal surface modification, antifrictional effect, intermolecular forces, boundary friction.

Отобрано