УДК 544.72:538.9

А.Г.СЫРКОВ, *д-р техн. наук, профессор, syrkovandrey@mail.ru*
Л.А.ЯЧМЕНОВА, *аспирантка, yachmenova.liudmila@yandex.ru*
Е.В.РЕМЗОВА, *аспирантка, wiiitch@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

A.G.SYRKOV, *Dr. in eng. sc., professor, syrkovandrey@mail.ru*
L.A.YACHMENOVA, *post-graduate student, yachmenova.liudmila@yandex.ru*
E.V.REMZOVA, *post-graduate student, wiiitch@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ГИДРОФОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ТРИБОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СМАЗОК НА ИХ ОСНОВЕ

Экспериментально изучено влияние адсорбционных и химических свойств металла-наполнителя (Al, Ni, Cu) на величину интегрального показателя трения трибосистемы со смазкой. Выявлены основные зависимости между реакционной способностью (при окислении), гидрофобностью модифицированных порошков и трибологическими характеристиками смазок на их основе; предложены уравнения для описания зависимостей.

***Ключевые слова*:** трибологические характеристики смазки, гидрофобность, реакционная способность наполнителя, адсорбционное модифицирование металлов катионоактивными препаратами.

CORRELATION BETWEEN REACTIVITY, HYDROPHOBICITY OF SURFACE-MODIFIED METAL-FILLER AND TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF LUBRICANTS BASED ON IT

Experimentally the effect of adsorption and chemical properties of the metal filler (Al, Ni, Cu) on the value of the integral index of friction of lubrication tribosystem was studied. The basic relationship between the reactivity (during oxidation), hydrophobicity of the modified metal powders and tribological properties of lubricants based on them was determined.

***Key words*:** tribological properties of lubricant, hydrophobicity, reactivity of filler, adsorption modification of metals by cationic compounds.

Одной из фундаментальных проблем современной физической химии наноматериалов и металлов является выявление взаимосвязи вида синтез – состав – структура – свойства веществ. Для серии образцов поверхностно-наноструктурированных металлов или материалов на их основе, которые разнятся составом и строением монослоя вещества на внешней поверхности металла, поиск структурных отличий и их идентификация является нетривиальной задачей [1, 3]. Даже самые современные и прецизионные инструментальные методы (типа АСМ, СТМ, СЭМ, РФЭС) далеко не всегда позволяют надежно различать подобные образцы. Поэтому перспективным является подход, основанный на поиске взаимосвязей между макроскопическими свойствами поверхностно-наноструктурированных металлов, которые чувствительны к изменению состава

приповерхностных слоев вещества. Для направленного синтеза поверхностно-модифицированных металлов важно знать закономерности, связывающие состав, структуру и свойства материалов. Особый интерес с точки зрения стабилизации поверхности металла представляет изучение взаимосвязей химической устойчивости, антифрикционных и водоотталкивающих свойств с программой модифицирования поверхности. Научно-практическое значение имеет также изучение механизма и интенсивности синергетических эффектов по различным свойствам.

В работе рассмотрены особенности трибохимических свойств поверхностно-наноструктурированных металлов (Al, Cu, Ni), полученных методом их адсорбционного модифицирования катионоактивными препаратами на основе четвертичных соединений аммония и смазок, наполненных этими металлами.

Методики поверхностного модифицирования металлов разработаны нами ранее [1, 4]. Исходные дисперсные металлы, используемые для адсорбционного модифицирования, – алюминиевая пудра ПАП-2 (ГОСТ 5494-71), порошок меди (ПМ-1) и никель карбонильный (ПНК-УТ3). В качестве веществ-модификаторов для обработки поверхности металлов из паровой фазы мы использовали препараты алкамон (А) и триамон (Т). Состав триамона отвечает следующей химической формуле: $[(HOC_2H_4)_3N^+CH_3][CH_3SO_3^-]$. Алкамон является более высокомолекулярным препаратом. Исходные порошки металлов обрабатывали по разной программе парами А и Т: либо одним препаратом, либо смесью, либо последовательным взаимодействием металла (М) с Т и А. Получили соответственно серию образцов следующего вида: М/А, М/Т, М/(А + Т), М/Т/А, где М = Al, Ni, Cu. Кроме того, в качестве образца сравнения использовали порошок, обработанный парами ГКЖ-94.

Антифрикционные свойства смазок оценивали путем измерения акустическим методом интегрального показателя эмиссии D (пропорционального силе трения) в трибологической паре сверло – стальная пластина со смазкой (масло И-20), которая содержит исследуемый порошок металла. Измерение D проводили на специальном стенде в ультразвуковом диапазоне частот (20-300 кГц) с помощью сертифицированного прибора АРП-11. Величину адсорбции паров воды (a_{H_2O}) измеряли эксикаторным методом при $P/P_0 = 0{,}96\text{-}0{,}98$ (20±2 °С). Реакционную способность (р.с.) определяли гравиметрически по удельному приросту массы образцов при высокотемпературном окислении в муфельной печи (1113 К, 300 °С) в условиях свободного доступа воздуха (P = 1 атм, влажность 60±10 %). Содержание добавки порошка в смазке не более 1 % по массе.

Проведенный нами анализ трехмерных зависимостей интегрального показателя трения D от реакционной способности и величины адсорбции паров воды показал следующее [2]. Зависимости представляют собой пространственные кривые, которые отражают наличие влияния вида поверхностного модифицирования металла на антифрикционные свойства смазки (D) в режиме граничного трения. Наиболее простые зависимости имеют место для смазки, наполненной Al- или Ni-образцами. Наблюдается общая тенденция: D уменьшается (трение падает) при невысоких значениях р.с. модифицированных металлов-наполнителей. В случае порошков на основе алюминия четко соблюдается следующая зависимость: D уменьшается, как правило, по мере снижения величины a_{H_2O} (т.е. с ростом гидрофобности образцов) (табл.1).

Таблица 1

Значения D, р.с. и a_{H_2O} для Al-образцов

Вид порошка-наполнителя	р.с., %	a_{H_2O}, %	D для индустриального масла (И-20) с порошком (P = 47 МПа)
Al/T	32,1	0,17	780
Al/A	34,4	0,22	910
Al/(A + T)	36,2	0,13	300
Al	39,4	0,23	1690
Al/T/A	50,3	0,16	1000

Из табл.1, 2 следует, что порошок вида M/(A+T), модифицированный в смесевом режиме обработки, наиболее сильно снижает трение в системе по сравнению с порошками вида M/A и M/T (M = Al, Ni). Для смазки с добавкой Al/(A+T) значение показателя D является минимальным (300), смазки с добавками Al/A и Al/T имеют соответственно D = 910 и D = 780 (табл.1).

Близкая тенденция наблюдается для образцов на основе никеля. Как видно из представленных данных (табл.2), порошок никеля, модифицированный в смесевом режиме обработки (A + T), наиболее сильно снижает трение в системе по сравнению с порошками, обработанными A и T по отдельности.

Таблица 2

Значения D, р.с. и a_{H_2O} для Ni-образцов

Вид порошка-наполнителя	р.с., %	a_{H_2O}, %	D для индустриального масла с порошком
Ni/ГКЖ	0,142	0,0175	500
Ni/(A + T)	0,166	0,0212	280
Ni/A	0,166	0,0212	610
Ni/T/A	0,167	0,0205	–
Ni/T	0,169	0,0191	1700 (сухое трение)
Ni	0,172	0,0241	280

Таблица 3

Значения D, р.с. и a_{H_2O} для Cu-образцов

Вид порошка-наполнителя	р.с., %	a_{H_2O}, %	D для индустриального масла с порошком
Cu/ГКЖ	0,180	0,0205	580
Cu/A	0,207	0,0299	1300
Cu/T	0,210	0,0268	1100
Cu/T/A	0,220	0,0260	270
Cu	0,219	0,0445	–
Cu/(A+T)	0,221	0,0310	1480

По сути вещества (A и T), которыми обрабатываются присадки к смазочному маслу, являются синергистами. Они действуют таким образом, что активность действия их смеси (A + T) на D превышает активность отдельных компонентов.

Зависимость D от реакционной способности и a_{H_2O}, (табл.3) [4] для Cu-образцов носит более сложный характер. Синергетический эффект по D, отвечающий значительному снижению D (силы трения), наблюдается на порошке, последовательно обработанном T и A (Cu/T/A). На образце, обработанном смесью модификаторов (A+T), в отличие от Al/(A + T) и Ni/(A + T), происходит заметное повышение D – до 1480, т.е. трение в системе возрастает (табл.3).

Общая тенденция, которая соблюдается для всех модифицированных металлических присадок на основе Al, Ni, Cu, состоит в следующем. Для достижения минимальных D (наименьшей силы трения) в трибологической паре со смазкой благоприятно сочетание хороших водоотталкивающих свойств и невысокой реакционной способности присадки. Наглядной иллюстрацией этого правила служат свойства присадок Al/(A+T) (см. табл.1), Ni/(A + T) (табл.2) и Cu/T/A (табл.3). Реакционная способность названных присадок, как видно из указанных таблиц, либо имеет достаточно низкий уровень (Ni/(A+T)), либо не превышает средний уровень этого свойства в серии модифицированных образцов на основе соответствующего металла (см. образцы Al/(A + T) и Cu/T/A).

Приведем уравнения, полученные с помощью Math Cad, связывающие между собой D и р.с., D и a_{H_2O}, р.с. и a_{H_2O} для смазок с модифицированными наполнителями на основе разных металлов ($a_{H_2O} = x$, р.с. = y):

• для смазок с наполнителями на основе алюминия:

$$D = 711y - 7{,}03y^2 - 4{,}33\cdot 10^3 \ln(y);$$

$$D = 5{,}68\cdot 10^3 x + 475 + 56{,}3(\ln(x)/x)$$

подтверждает симбатную (близкую к линейной) взаимосвязь D и x;

$$\text{р.с.} = 34{,}3 - 2{,}48\sin\left(\frac{2\pi x}{0{,}084}\right)\frac{\exp(-12x)}{x^2};$$

• для смазок с наполнителями на основе меди:

$$D = -3{,}61\cdot 10^4 + \frac{1{,}22\cdot 10^4}{y} + 582\frac{\ln(y)}{y^2};$$

$$D = -1{,}15 \cdot 10^4 - 3{,}63 \cdot 10^5 x - 0{,}504 \frac{\ln(x)}{x^2};$$

$$\text{р.с.} = -2{,}7x + (0{,}046/x) + (0{,}011\ln(x)/x);$$

• для смазок с наполнителями на основе никеля:

$$\text{р.с.} = 4.65 - 41{,}5x + 0{,}935\ln(x)$$

средняя относительная погрешность аппроксимации опытных данных около 5 %.

Найденные взаимосвязи *D*-адсорбция паров воды – реакционная способность порошка представляют интерес для отбора перспективных антифрикционных присадок на основе пластичных металлов для индустриального масла, опираясь на результаты несложных гравиметрических измерений адсорбционных свойств и химической активности дисперсных металлических присадок.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры высшей математики В.В.Тарабану за консультации и помощь в подборе уравнений.

Работа выполнена в рамках НИР, проводимой по заданию Министерства образования и науки РФ в 2012 г., проект № 5279.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белоглазов И.Н.* Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов / И.Н.Белоглазов, А.ГСырков. СПб, 2011. 72 с.

2. *Сырков А.Г.* Влияние гидрофобности и реакционной способности поверхностно-наноструктурированных металлов-наполнителей на трибологические характеристики смазки / А.Г.Сырков, В.В.Тарабан, Е.А.Назарова // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т.14. № 2. С.150-154.

3. *Thomas S., Zaikov G.E., Valsaraj S.V. et al.* Recent advances in polymer nanocomposites: synthesis and characterization. Leiden-Boston: CPI Antony Rowe, 2010. 437 p.

4. *Syrkov A.G.* Methods physics and chemistry in obtaining of nanostructured metallic materials and nanotribology // Nonferrous metals. 2006. № 4. P.12-18.

REFERENCES

1. *Beloglasov I.N., Syrkov A.G.* Chemical and physical principles and methods for obtaining surface-nanostructured metals. Saint Petersburg, 2011. 72 p.

2. *Syrkov A.G., Taraban V.V., Nazarova E.A.* Influence of hydrophobicity and reactivity of the surface-nanostructured metal-filler on the tribological characteristics of lubricants. 2012. Vol.14. N 2. P.150-154.

3. *Thomas S., Zaikov G.E., Valsaraj S.V. et al.* Recent advances in polymer nanocomposites: synthesis and characterization. Leiden-Boston: CPI Antony Rowe, 2010. 437 p.

4. *Syrkov A.G.* Methods physics and chemistry in obtaining of nanostructured metallic materials and nanotribology // Nonferrous metals. 2006. N 4. P.12-18.