УДК 544.72 : 538.9

Д.С.БЫСТРОВ
Аспирант кафедры общей и технической физики
А.С.ФОКИН
Аспирант кафедры горных транспортных машин
И.В.ПАНТЮШИН
Аспирант кафедры общей и технической физики
В.В.БАЗАЛЕВА
Горно-электромеханический факультет, группа ММ-06, ассистент профессора
А.Г.СЫРКОВ
Профессор кафедры общей и технической физики

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ДОБАВОК МЕТАЛЛОВ НА АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНДУСТРИАЛЬНОГО МАСЛА

Методом акустической эмиссии в ультразвуковом диапазоне частот (20-300 кГц) проведены измерения интегральных показателей трения и их сопоставительный анализ для пары трения металл – металл со смазкой в виде индустриального масла, наполненного традиционными присадками (уголь) и наноструктурированными порошками на основе алюминия. Оценено влияние твердых присадок на смещение участка сухого трения на кривых зависимостей показателя трения от давления в зоне контакта. Выявлен наноструктурированный образец на основе алюминиевой пудры ПАП-2, содержащей на поверхности двухкомпонентную нанопленку катионных ПАВ, который улучшает антифрикционные характеристики индустриального масла И-20 в 4-7 раз. Развиты представления о механизме действия присадок на антифрикционные свойства масла.

Measurements of integrated parameters of friction and their comparative analysis by method of acoustic emission in a ultrasonic range of frequencies (20-300 kHz) for pair friction metal – metal with lubricant in the form of the industrial oil filled by traditional additives (coal) and nanostructured powders on the basis of aluminium are carried out. Influence of firm additives on displacement of a region of dry friction on curve dependences of a parameter of friction from pressure in a zone of contact is estimated. Nanostructured sample on the base of the aluminium powder PAP-2 containing on a surface two-component nanofilm active cationic tensides, which improve antifrictional characteristics of industrial oil I-20 in 4-7 times is revealed. Representations about the mechanism of action of additives on antifrictional properties of oil are developed.

Развитие фундаментальных основ смазки и поверхностного модифицирования металлов непосредственно связано с поиском путей снижения трения и износа в машинах и механизмах, что остается актуальной научно-технической проблемой и в наши дни. Современный этап решения проблемы характеризуется активным привлечением методов нанотрибологии [2] и нанотехнологий [3, 4, 9], что позволяет изучать явления трения и регулировать силу трения в зоне контакта твердых поверхностей на атомно-молекулярном уровне. Интересное и перспективное направление нанотрибологии – создание новых смазочных материалов на основе известных смазок (например, типа технического масла) путем введения в них поверхностно-модифицированных дисперсных твердых веществ [6]. В литературе описано усиление свойств жидких смазок при добавлении к ним высокодисперсных частиц сажи или свинца [7]. Основной недоста-

ток таких присадок – их токсичность. Кроме того, присадки на основе углерода (сажа, уголь), газифицируясь при повышенных температурах эксплуатации, по-видимому, способны утрачивать свои свойства в смазке. В горных машинах и оборудовании для смазки широко используется индустриальное масло И-20 («веретенка»). Влияние добавок наноструктурированного алюминия на антифрикционные свойства индустриального масла ранее не изучали.

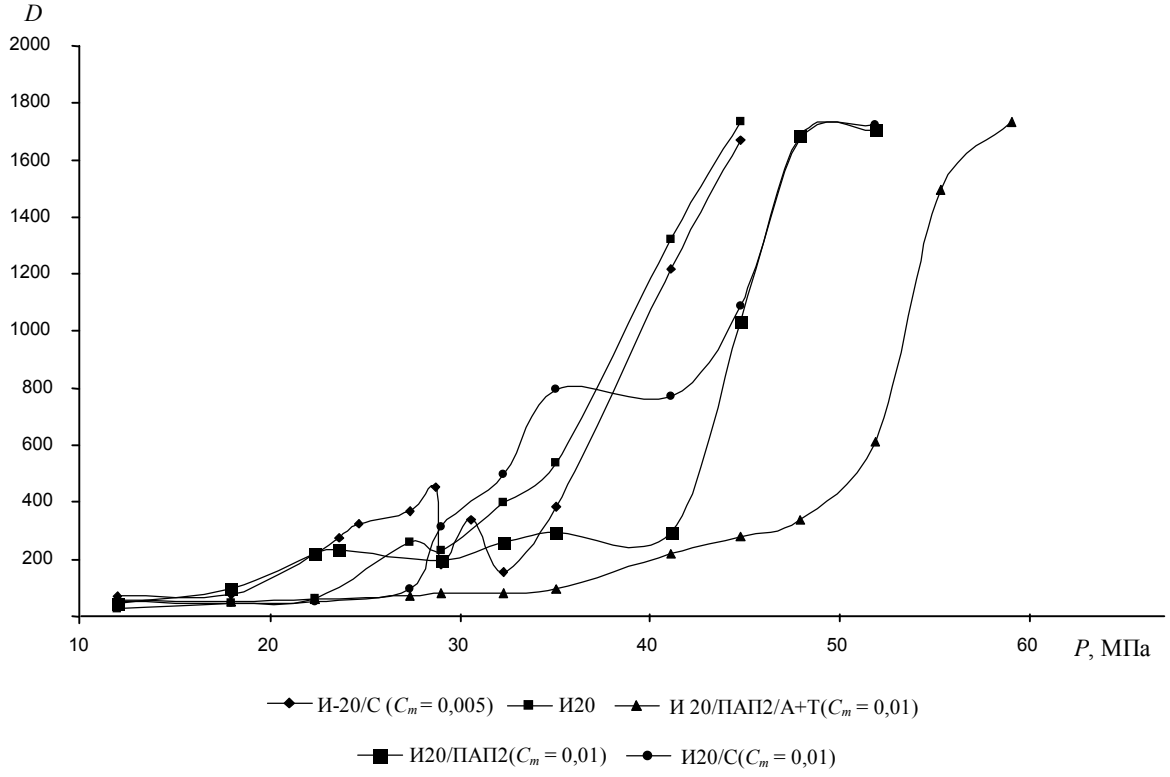
Цель работы состояла в том, чтобы выявить влияние наноструктурированных порошков на основе алюминиевой пудры ПАП-2 в качестве присадок на антифрикционные свойства индустриального масла И-20 и провести их сопоставительный анализ.

Измерение интегральных показателей трения (пропорциональных силе трения) и их зависимостей от величины нагрузки проводили с помощью сертифицированного прибора АРП-11 акустическим методом в ультразвуковом диапазоне частот 20-300 кГц. Действие прибора основано на анализе параметров акустической эмиссии по ГОСТ 27655-88. Работа проводилась на стенде в виде сверлильного станка. В нем имеется возможность при помощи рычага фиксировать определенную нагрузку на исследуемые металлические поверхности, одна из которых (сверла) вращается, а другая поверхность (горизонтальной пластинки) покоится. Добавляя различные масла и присадки, можно, изменяя нагрузку в пятне контакта, измерять прибором АРП-11 интегральный показатель трения в зависимости от различных факторов (давления, вида присадки, концентрации). С использованием этой установки были получены зависимости интегрального показателя трения D от давления в пятне контакта для различных смазок типа индустриальное масло – присадка для исходного масла И-20 (см. рисунок).

В качестве исходных твердых присадок к маслу использовали промышленно выпускаемые активированный уголь С, предварительно растертый в ступке до пылеобразного состояния, и Al-пудру (ПАП-2), некоторые свойства которой [1] не уступают ультрадисперсному нанопорошку алюминия. Кроме того, исследовали присадку ПАП-2/(А+Т), полученную газофазным модифицированием пудры ПАП-2 парами, выделяющимися под смесью (А+Т) жидких препаратов на основе катионных ПАВ – алкамона и триамона. Гравиметрический контроль модифицирования поверхности показывает, что в условиях синтеза адсорбция вещества составляет величину порядка 2 мкмоль/г. Столь малые величины адсорбции при удельной поверхности ПАП-2 на уровне 10 $м^2$/г отвечают субмонослойной адсорбции веществ – модификаторов.

О наноструктурированном состоянии нанесенной пленки ПАВ свидетельствовали также следующие факторы: азот и сера, входящие в состав молекул (А+Т), не обнаруживаются методом рентгенофлюоресцентного анализа порошков; при измерении рентгенофотоэлектронных спектров образцов названные химические элементы идентифицируются только после длительного (часы) накопления соответствующих сигналов. Выбор для испытаний присадки ПАП-2/(А+Т) обусловлен тем, что в предварительных опытах этот образец и подобные ему порошки на основе алюминия продемонстрировали высокие водоотталкивающие свойства и стабильность реакционной способности по сравнению с исходным Al – порошком [6].

Первые эксперименты по измерению показателя D выявили, что концентрации присадки на уровне 0,5 % по массе ($C_m = 0{,}005$) не оказывают существенного действия на величину D и смещение вправо кривых $D = f(P)$, где P – давление в пятне контакта. При концентрации активированного угля и порошков на основе ПАП-2 в 1 % по массе ($C_m = 0{,}01$) и давлениях выше 40 МПа соответствующие кривые $D = f(P)$ существенно сдвигаются вправо и в разы уменьшают значение D по сравнению с исходным маслом И-20 при одинаковом давлении (см. рисунок).



Зависимость интегрального показателя трения *D* от давления в пятне контакта

А – алкамон (ГОСТ 10106-75) – катионный препарат на основе четвертичных соединений аммония; Т – триамон (ТУ 6-14-1059-83) – катионный препарат на основе четвертичных соединений аммония с низкомолекулярными (С1-С3) радикалами у атома азота; (А+Т) – смесь катионактивных препаратов алкамона и триамона в массовом соотношении 1 : 1; С – присадка в виде активированного угля; ПАП 2 – порошок алюминия (ГОСТ 5494-71, $S_{уд.}$ = 10 м^2/г)

Это означает, что при б□льших нагрузках, чем в случае использования масла без присадки, наступает режим сухого трения, когда практически вся смазка выталкивается из зоны контакта сверло – металлическая пластина. Анализ кривых на рисунке показывает, что при давлении 43 МПа и одинаковых концентрациях присадки порошок ПАП-2/(А+Т) уменьшает величину *D* почти в 7 раз, ПАП-2 – более чем в 2 раза, активированный уголь – в 1,5 раза.

При *P* около 52 МПа смазка с присадкой ПАП-2/(А+Т) уменьшает показатель трения примерно в 3 раза по сравнению со смазками, содержащими другие присадки. Выше 52 МПа работает практически одна смазка – И-20/ПАП-2/(А+Т). По способности смазок снижать интегральный показатель трения в паре трения металл – металл их можно расположить в следующем ряду: И-20/ПАП-2/(А+Т)(C_m = 0,01)<И-20/ПАП-2 (C_m = 0,01)<И-20/С<И-20/ПАП-2(C_m = 0,005) <И-20.

В результате проведенных опытов выявлен наноструктурированный образец ПАП-2/(А+Т), снижающий интегральный показатель трения в среднем в 4-7 раз по сравнению с исходным маслом И-20, и смещающий область сухого трения с 45 до 59 МПа. Такой эффект воздействия на смазку порошка алюминия, обработанного смесью алкамона и триамона, по сравнению с исходным ПАП-2, который при изготовлении специально покрывается слоем стеарина, логично связать с лучшим качеством нанесенной на металл органофильной пленки в первом случае. Порошок алюминия с наилучшими (наименьшими) показателями *D* (ПАП-2/(А+Т) обработан из газовой фазы А и Т. Из работы [3] известно, что комбинация А и Т при адсорбции дает по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии увели-

чение энергии связи атома азота с металлом, что способствует, очевидно, лучшей адгезии двухкомпонентной А/Т – нанопленки к поверхности алюминия. Из литературы известно, что наилучшие антифрикционные свойства следует ожидать для гидрофобного вещества с наилучшей адгезией к металлу и наименьшей когезией при трении [5], что, по-видимому, достигается в нашем случае.

При совместной адсорбции на металле А и Т, внешнюю поверхность образует более гидрофобный алкамон [3], обладающий углеводородными радикалами (C_{10}-C_{18}) [8], сопоставимыми по размеру и природе с радикалами в стеариновом слое на алюминии в исходном ПАП-2. Это обстоятельство дополнительно мотивирует корректность связывания лучших антифрикционных свойств образца ПАП-2/(А+Т) с более совершенным смазывающим слоем близкой гидрофобности (с ПАП-2), что подтверждается данными работы [6]. Такой слой с длинными углеводородными радикалами, химически связанный с поверхностью твердой присадки, отсутствует на достаточно органофильном активированном угле (худшей присадке).

Экспериментальные кривые $D = f(P)$ для различных присадок подтверждают, что при увеличении нагрузки, по мере выдавливания смазочного масла из зоны (пятна) контакта сильнее снижает трение смазка, где присутствует присадка с наилучшими собственными антифрикционными свойствами. С другой стороны, надо иметь ввиду, что подобная присадка, будучи наиболее стабильной в жестких условиях испытаний, способствует, по-видимому, равномерному распределению частиц присадки в масле, лучшему смачиванию поверхности частицы маслом, повышению локальной вязкости смазки. Все эти факторы препятствуют выталкиванию жидкой смазки из зоны контакта и, в свою очередь, «оттягивают» переход процесса в режим сухого трения.

Математическая обработка экспериментальных данных показывает, что восходящие ветви зависимостей $D = f(P)$ при $P \geq 38$ МПа, предшествующие участку сухого трения (насыщения), для систем с присадками ПАП-2/(А+Т) и активированного угля С удовлетворительно описываются параболическими уравнениями типа $D = aP^2 - b$, где a φ 0,95-1,49; b φ 1630-1800. Зависимости $D = f(P)$ для масла И-20 и системы И-20/ПАП-2 в рассматриваемом диапазоне P практически являются линейными, т.е. формально подчиняются закону Амонтона – Кулона: $F_{тр} = mN$, где $F_{тр}$ – сила трения; m – коэффициент трения; N – нагрузка (давления).

Авторы благодарят проф. С.Л.Иванова за консультации и предоставленную возможность работать на испытательных стендах лабораторий горно-электромеханического факультета, а также доц. В.В.Тарабана, оказавшего помощь в подборе уравнений для описания опытных данных.

Работа выполнена в рамках тематического плана фундаментальных исследований и по заданию Федерального агентства РФ по образованию (рег. № НИР 1.13.08) с привлечением Научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологий» СПГГИ (ТУ).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Громов А.А.* Окисление дисперсных порошков алюминия / А.А.Громов, А.П.Ильин, У.Фозе-Бат // Физика горения и взрыва. 2006. Т.42. № 2. С.61-69.

2. *Дедков Г.В.* Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели // Успехи физических наук. 2000. Т.170. № 6. С.585-618.

3. *Махова Л.В.* О влиянии энергии связи N1s адсорбированных наноструктур на смазывающее действие ПАВ на границе раздела металл – стекло и металл – полимер / Л.В.Махова, А.Г.Сырков, И.В.Степанова // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т.5. № 4. С.423-428.

4. *Меретуков М.А.* Кластеры, структуры и материалы наноразмера; инновационные и технические перспективы / М.А.Меретуков, М.А.Цепин, А.Г.Сырков. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2005. 128 с.

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

6. *Сырков А.Г.* Разработка наноструктурированных защитных покрытий с антифрикционными свойствами для стали и алюминия / А.Г.Сырков, Д.С.Быстров, Е.В.Ремзова // Сб. трудов межд. конф. «Современные тенденции развития нанотехнологий и наноматериалов». Астрахань: Изд. дом «Астраханский университет», 2007. С.73-74.

7. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости: Справочник / Под ред. В.М.Школьникова. М.: Химия, 1989. 360 с.

8. Химический энциклопедический словарь. М.: СЭ, 1983. 620 с.

9. Poole Ch. Introduction to Nanotechnology. Ch. Poole, F. Owens. John Wiley & Sons ed., 2003. 375 p.