

## НЕЛИНЕЙНОСТЬ СВОЙСТВ ТРИБОСИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛЫ

© 2012 Е. А. Назарова, А. Г. Сырков, Е. В. Ремзова, В. В. Тарабан

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», В.О., 21 линия, 2, 199106 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 13.11.2012 г.

**Аннотация.** Обнаружено, что интегральный показатель трения  $D$  в трибосистеме со смазкой, содержащей поверхностно-модифицированные металлы, при прочих равных условиях зависит от гидрофобности металла-наполнителя и его реакционной способности (р.с.) при окислении. Нарастание нелинейных эффектов в функциональной взаимосвязи р.с. =  $\Phi(a)$  происходит, в зависимости от вида металла, в ряду Ni, Cu, Al; для функциональных взаимосвязей  $D = f(a)$  и  $D = F(\text{р.с.})$  — в ряду Al, Cu, Ni, где  $a$  — величина адсорбции паров воды на металле-наполнителе.

**Ключевые слова:** физико-химия поверхности металлов, адсорбционное модифицирование порошков Ni, Cu, Al, трибосистемы с добавками порошков металлов, трение, адгезия, смазка, нелинейные эффекты.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач современной физико-химии конденсированного состояния является теоретическое и экспериментальное обоснование прогностических подходов, позволяющих надежно предсказывать поведение наноматериалов в экстремальных промышленных условиях. Для серии образцов поверхностно-модифицированных 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, 2]. Современные прецизионные инструментальные методы (АСМ, СТМ, СЭМ, РФЭС) далеко не всегда позволяют надежно различать подобные образцы. Поэтому перспективным является подход, основанный на поиске взаимосвязей между макроскопическими свойствами, которые чувствительны к изменению состава приповерхностных слоев твердого вещества. К таким свойствам относятся антифрикционные свойства металлов и материалов на их основе и адсорбционно-химические характеристики порошков металлов, например, адсорбция паров воды и реакционная способность металла в процессе окисления [3, 4]. Для направленного синтеза поверхностно-модифицированных металлов и для наполнения ими смазок в трибосистемах принципиальным вопросом является стабилизация поверхности металла [2—4, 5]. Для регулирования стабильности свойств металла

необходимо знать взаимосвязь структурно-химических параметров, в том числе антифрикционных свойств металлосодержащих трибосистем и адсорбционных свойств модифицированного металла-наполнителя, а также зависимость химической активности металла от его адсорбционных характеристик. С точки зрения изучения механизма синергетических эффектов в названных системах немаловажным является также получение количественной информации о закономерностях нарастания нелинейных эффектов в функциональных зависимостях между свойствами [6, 7] для разных металлов.

В данной работе рассмотрены основные тенденции усиления нелинейных эффектов в зависимостях вида  $D = f(a)$ ,  $D = F(\text{р.с.})$  и р.с. =  $\Phi(a)$  для серии поверхностно-модифицированных металлов (Ni, Al, Cu), где  $D$  — интегральный показатель трения в трибосистеме с металлосодержащей смазкой,  $a$  — величина адсорбции паров воды на металле, р.с. — реакционная способность металла при окислении.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики поверхностного модифицирования металлов разработаны нами ранее [4, 8, 9]. В результате модифицирования в парах алкамона (А) и триамона (Т) получали серию образцов следующего вида: М/А, М/Т, М/(А+Т), М/Т/А, где М = Al, Ni, Cu. Например, обозначение Al/(А+Т) соответствует

образцу алюминия, обработанному в смесевом режиме алкамоном и триамоном. Кроме того, в качестве образца сравнения использовали порошок, обработанный парами кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 на основе органогидридсилоксанов (образец вида М/ГКЖ). 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. При фиксированном нагрузочном давлении на сверло  $D$  определяли как среднее арифметическое из данных 3—5 параллельных опытов. Средняя арифметическая погрешность при нахождении безразмерного показателя  $D$  составляет  $\pm 40$ . Величину адсорбции паров воды ( $a$ ) на металле измеряли эксикаторным методом при  $P/P_0 = 0,96—0,98$  ( $20 \pm 2$  °С). Реакционную способность (р.с.) определяли гравиметрически по удельному приросту массы образцов при высокотемпературном окислении в муфельной печи (1173 К, 300с) в условиях свободного доступа воздуха ( $P = 1$  атм, влажность —  $60 \pm 10$  %). Содержание добавки порошка в смазке не превышало 1 % по массе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный нами анализ трехмерных зависимостей интегрального показателя трения  $D$  от реакционной способности и величины адсорбции паров воды показывает следующее [9]. Зависимости представляют собой пространственные кривые, которые отражают влияние вида поверхностного модифицирования металла на антифрикционные свойства смазки ( $D$ ) в режиме граничного трения. Анализ двумерной зависимости р.с. =  $\Phi(a)$  на

основе данных, приведенных в табл. 1, свидетельствует об усилении нелинейности, в зависимости от исходного порошка металла, в последовательности Ni, Cu, Al.

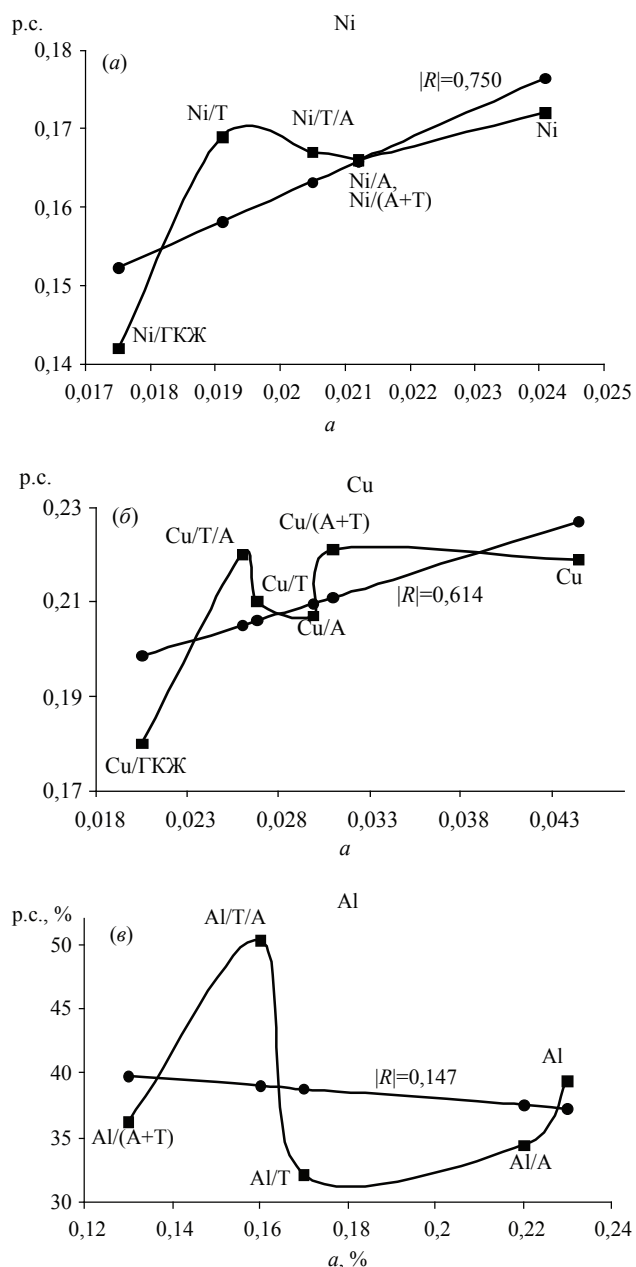
Описание взаимосвязи опытных данных по р.с. и  $a$ , приведенных в работе [9], с помощью линейной функции показывает слабую корреляцию ( $|R_{\text{лин}}| = 0,147$ ) р.с. и  $a$  для образцов на основе Al-пудры (ПАП-2). Аналогичное описание для образцов на основе карбонильного никеля (ПНК-УТ3) характеризуется коэффициентом корреляции 0,750, что свидетельствует об изменении р.с. в зависимости от  $a$  по закону, близкому к линейному. Наглядная иллюстрация выводов по табл. 1 следует из графиков, приведенных на рис. 1.

Аппроксимация зависимостей р.с. от  $a$  функциями на основе уравнений Гаусса демонстрирует, что в правых частях уравнений р.с. =  $\Phi(a)$  для Cu и Al-образцов отсутствуют линейные функции (табл. 1). Относительная погрешность аппроксимации опытных данных составляет не более 2,7 %. Графически эти уравнения отображаются экстремальными зависимостями, которые наиболее рельефно выражены для Al-образцов (рис. 1). Однако степень отклонения от линейности сложно объяснить только увеличением дисперсности (удельной поверхности) образцов. Образцы на основе никеля, обладающие наиболее линейными свойствами, характеризуются более высокой удельной поверхностью по сравнению с образцами на основе меди. По-видимому, объяснение наблюдаемых эффектов должно связываться не только с дисперсностью, но и с отличиями в строении поверхностного слоя образцов [4].

Анализ двумерных зависимостей  $D = f(a)$  и  $D = F(\text{р.с.})$  на основе данных, приведенных в табл. 2, свидетельствует об усилении нелинейности в зависимости от исходного порошка металла в последовательности Al, Cu, Ni.

**Таблица 1.** Усиление ( $\rightarrow$ ) нелинейности в зависимостях р.с. от  $a$  для порошка-наполнителя на основе разных металлов ( $|R_{\text{лин}}|$  — коэффициент линейной корреляции)

Вид металла	Вид аппроксимирующего уравнения р.с. = $\Phi(a)$	$ R_{\text{лин}} $	Средняя уд. поверхность образцов (БЭТ), м <sup>2</sup> /г
Ni	р.с. = $-0.039 + 8.748x + 0.041 \cdot \exp(-(400(x - 0.019))^2)$	0,750	0.50±0.04
Cu	р.с. = $0.15 + 68.82x^2 + 0.022 \cdot \exp(-(980(x - 0.026))^2)$	0,614	0.34±0.02
Al	р.с. = $500 \cdot x^2 - 1.74 \cdot \frac{\ln(x)}{x} + 17.6 \cdot \exp(-(200(x - 0.16))^2)$	0,147	2.62±0.10



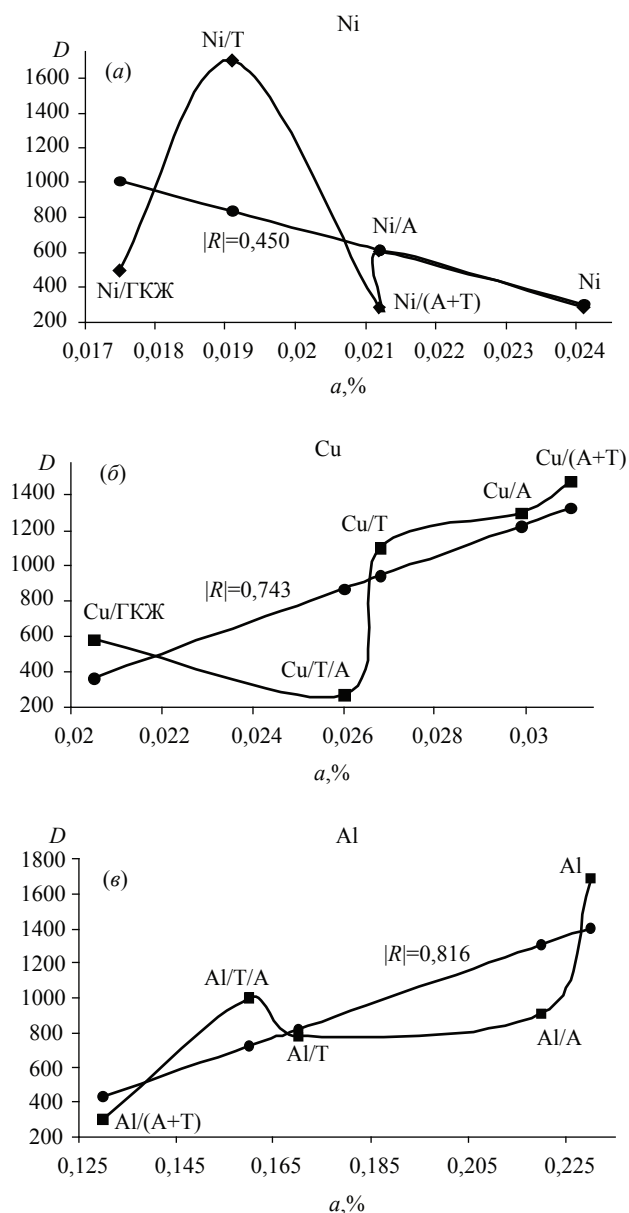
**Рис. 1.** Аппроксимация опытных данных (точки обозначены ■) по реакционной способности (р.с.) и по адсорбции паров воды (а) линейной зависимостью для модифицированных образцов на основе разных металлов: а — Ni-образцы, б — Cu-образцы, в — Al-образцы

Выводы по табл. 2 наглядно иллюстрируются графиками, приведенными на рис. 2.

Обсудим возможные причины «разнонаправленности» рядов, описывающих усиление нелинейности зависимости  $p.c. = \Phi(a)$  в табл. 1 и зависимостей  $D$  от  $a$  и от  $p.c.$  в табл. 2. Можно предложить следующее общее объяснение наблюдаемым фактам. Известно, что  $p.c.$ , определяемая химическим потенциалом поверхности, достаточно чувствительна к кривизне поверхности [10]. Поэтому, очевидно, максимальная  $p.c.$  и наиболее нелинейная зависимость  $p.c. = \Phi(a)$  регистрируется у наиболее высокодисперсных образцов на основе Al-пудры (см. табл. 1 и рис. 1). Антифрикционная характеристика трибосистемы  $D$  в большей степени определяется стабильностью системы и, в частности, величиной адгезии ПАВ к металлу в наполнителе [1, 2, 5]. Есть основания полагать, что наиболее прочная адсорбционная связь поверхностно-активных триамона и алкамона достигается на поверхности карбонильного никеля. По данным В. Г. Сыркина [11], поверхность карбонильного никеля насыщена различными молекулами, содержащими карбоксильную группу. Это благоприятно для хемосорбции четвертичных соединений аммония (ЧСА) за счет взаимодействия карбоксильной группы с полярной группой ЧСА [12]. Хемосорбция, в свою очередь, способствует стабилизации катионных ПАВ на основе ЧСА (триамона и алкамона) в виде монослойной пленки, обращенной наружу гидрофобными органическими радикалами [5]. Подобная стабилизация, по-видимому, затруднена на поверхности Al-пудры, которая содержит стеариновую нанопленку на частицах, наносимую в заводских условиях [13]. Здесь прочная хемосорбционная связь маловероятна из-за наличия крупных органических радикалов ( $C_{17}$ ) в стеариновой нанопленке и в адсорбирующемся алкалоне ( $C_{10}$ — $C_{18}$ ) [14]. Поверхность исходной Al-пудры, по данным EDX-спектроскопии, содержит максимальное количе-

**Таблица 2.** Усиление ( $\rightarrow$ ) нелинейности в зависимостях  $D$  от  $a$  и  $D$  от  $p.c.$  для трибосистем с порошками-наполнителями на основе разных металлов ( $|R_{\text{лин}}$  — коэффициент линейной корреляции)

Вид металла	$ R_{\text{лин}} $ для $D = f(a)$	$ R_{\text{лин}} $ для $D = F(p.c.)$	Содержание углерода (EDX) в поверхностном слое исходного порошка металла, ат. %
Ni	0,450	0,172	8,46
Cu	0,743	0,269	4,71
Al	0,816	0,280	33,8



**Рис. 2.** Аппроксимация опытных данных (точки обозначены  $\blacksquare$ ) по интегральному показателю трения ( $D$ ) и по адсорбции паров воды ( $a$ ) линейной зависимостью для модифицированных образцов на основе разных металлов: *а*) Ni-образцы, *б* — Cu-образцы, *в* — Al-образцы

ство углерода в поверхностном слое (табл. 2). Исходя из сказанного, усиление нелинейных эффектов в зависимостях  $D = f(a)$  и  $D = F(p.c.)$  для трибосистем при переходе от Al-наполнителей к Ni-наполнителям может быть объяснено, в первом приближении, более выраженными нелинейными свойствами металла (Ni), содержащего на поверхности монослойную пленку катионоактивного вещества. В пользу более тонкого распределения

ПАВ по поверхности никеля свидетельствуют, в частности, приведенные в работе [15] данные о незначительном изменении (не более 1 нм) параметров шероховатости и “peak to peak” на АСМ-снимках после нанесения модификатора (А+Т) по сравнению с Cu- и Al-образцами.

Таким образом, нарастание нелинейных эффектов в функциональной взаимосвязи  $p.c. = \Phi(a)$  происходит, в зависимости от вида металла, в ряду Ni, Cu, Al; для функциональных взаимосвязей  $D = f(a)$  и  $D = F(p.c.)$  — в ряду Al, Cu, Ni.

*Данная статья выполнена в рамках НИР, проводимой по государственному заданию Министерства образования и науки РФ в 2012 г., проект №5279 (№ гос.рег. 01201255105).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Сырков А. Г. Нанотехнология и наноматериалы. Поверхностно-наноструктурированные металлы. СПб: Изд. СПбГПУ, 2012. 104 с.
3. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 482 с.
4. Сырков А. Г. // Smart Nanocomposites. 2012. V. 3. № 1. P. 58—67.
5. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
6. Абрамян А. А., Балабанов В. И., Беклемышев В. И. и др. Основы прикладной нанотехнологии. М.: Изд. дом «Магистр-Пресс», 2008. 208 с.
7. Ховив А. М. // Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж: Воронежский госуниверситет, 2005. 353 с.
8. Сырков А. Г. // Non-ferrous Metals. 2006. № 4. P. 12—18.
9. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 150—154.
10. Алесковский В. Б., Корсаков В. Г. Физико-химические основы рационального выбора активных материалов. Л.: Изд. ЛГУ, 1980. 160 с.
11. Сыркин В. Г. Карбонильные металлы. М.: Металлургия, 1978. 256 с.
12. Бабаян А. Внутримолекулярные группировки солей четырехзамещенного аммония. Ереван: Изд. АН Армянской ССР, 1976. 347 с.
13. Громов А. А., Ильин А. П., Фозе-Бат У., Тайпель У. // Физика горения и взрыва. 2006. № 2. С. 61—69.
14. Дедков Г. В. // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. С. 585—618.
15. Пантюшин И. В. // Дис. ... канд. тех. наук. СПб: СПГГИ (ТУ), 2010. 149 с.

*Назарова Елена Александровна* — аспирант кафедры общей и технической физики, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; e-mail: elenanzrv@rambler.ru

*Сыркoв Андрей Гордианович* — д.т.н., профессор, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; тел.: (812) 3289019

*Ремзова Евгения Владимировна* — аспирант кафедры общей и технической физики, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

*Тарабан Владимир Всеволодович* — к.ф.-мат.н., доцент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

*Nazarova Elena A.* — the post-graduate student of General and Technical Physics Department, National Mineral Resources University “Mining”; e-mail: elenanzrv@rambler.ru

*Syrkov Andrey G.* — grand PhD (Eng.), professor, National Mineral Resources University “Mining”; tel.: (812) 3289019

*Remzova Eugeniya V.* — the post-graduate student of General and Technical Physics Department, National Mineral Resources University “Mining”

*Taraban Vladimir V.* — PhD (Phys.-Math.), associate professor, National Mineral Resources University “Mining”