

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА НЕЛИНЕЙНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕГРАЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ТРЕНИЯ ТРИБОСИСТЕМЫ ОТ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛА-НАПОЛНИТЕЛЯ

© 2014 А. Г. Сырков, Д. В. Фадеев, В. В. Тарабан, М. О. Силиванов

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», В. О., 21-линия, д. 2, 199106 С.-Петербург, Россия
e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2014 г.

Аннотация. Проведена оценка соотношения нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости интегрального показателя трения D трибосистемы со смазкой от гидрофобности (x) металла-наполнителя ($M = Ni, Cu, Al$), модифицированного в поверхностном слое четвертичными соединениями аммония. Обнаружено, что в системах с наполнителями на основе алюминия уменьшение значения D происходит по мере увеличения соотношения $|N/L|$. Минимальное значение D для Cu- и Al-содержащих систем в зависимости $D = \Phi(x)$ отвечает точкам (наполнителям) с максимальным отношением $|N/L|$. Выявлено аномальное увеличение D с ростом гидрофобности Ni-наполнителей.

Ключевые слова: нелинейные эффекты, адсорбционное модифицирование, дисперсные металлы, нанотрибология, трение, адгезия, смазка, антифрикционные свойства, гидрофобность, гетерогенные системы.

ВВЕДЕНИЕ

Нелинейность и нелинейные характеристики являются фундаментальными свойствами наноструктурированных объектов [1—3]. С этой точки зрения важными и малоизученными системами выступают поверхностно-наноструктурированные и модифицированные металлы [2]. Количественная оценка вклада нелинейных эффектов в зависимостях функциональных свойств названных материалов находится на начальном этапе. Вместе с тем, по современным представлениям именно нелинейность является причиной необычности свойств наноматериалов, в том числе в задачах триботехники и нанотрибологии [4—6]. Использование поверхностно-модифицированных дисперсных металлов наполнителей — перспективный путь регулирования и улучшения свойств смазок и других гетерогенных систем [2, 7—9]. Ранее показана продуктивность модифицирования порошков металлов препаратами на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) с использованием принципов молекулярного наслаивания [7—9]. В работе [9] опытная зависимость интегрального показателя трения трибосистемы со смазкой (масло И-20) от скорости

окисления (с. о.) металла-наполнителя представлена в виде суперпозиции линейной функции и «гауссианы». Разделение линейной (L) и нелинейной (N) компоненты во взаимосвязи $D = F$ (с. о.) позволило количественно оценить их соотношение в зависимости от программы модифицирования наполнителя в парах ЧСА. Представляет теоретический и практический интерес проведение аналогичного рассмотрения для зависимости D от гидрофобности наполнителя, оцениваемой по величине обратной адсорбции паров воды ($x = 1/a$). Логика детального изучения зависимости $D = \phi(1/a)$ связана с той важной ролью, которую играют водоотталкивающие свойства нанопленки поверхностно-активного вещества (ПАВ) на твердой поверхности для формирования максимального антифрикционного эффекта (минимизации силы трения) в системе [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики модифицирования поверхности дисперсных металлов, измерения адсорбции паров воды (a), интегрального показателя трения D и аппроксимации опытных данных ранее подробно освещены в работах [7, 9]. Относительная погреш-

ность аппроксимации составляла для Cu-содержащих трибосистем 1.98 %, для Al-содержащих трибосистем — 2.34 %, для Ni-содержащих трибосистем — около 9 %. Исследуемая акустико-эмиссионным методом трибосистема представляла собой собственно трибологическую пару (стальные сверло и пластина) со смазкой (масло И-20), куда перед испытанием вводили в одинаковых количествах порошки металлов (M = Ni, Cu, Al), поверхностно — модифицированные в парах триамина (Т) и алкамона (А) по разной программе. Используемые программы включали либо обработку одним из препаратов с получением образцов вида М/Т или М/А, либо смесь препаратов с получением образцов вида М/ (А+Т), либо — последовательное модифицирование в Т и А с получением образца вида М/Т/А. В качестве образца сравнения использовали образец вида М/ГКЖ, обработанный в парах гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94), которая применяется в промышленном масштабе для гидрофобизации различных твердых материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В итоге математической обработки экспериментальных данных по D и a , приведенных в табл. 1—3, с помощью MathCad, получены следующие уравнения (в зависимости от металла-наполнителя):

$$\text{Ni: } D_x = -386.825 + 16.85x + 1288e^{-0.25(x-41.17)} \quad (1)$$

$$\text{Cu: } D_x = 3075.51 - 51.255x - 833.848e^{-2(x-38.462)^2} \quad (2)$$

$$\text{Al: } D_x = 4.947x - 5.904 \cdot 10^{-3}x^2 + 655.331e^{-0.03(x-434.783)^2} \quad (3)$$

Правая часть уравнений (1) и (2) для трибосистем, содержащих модифицированные никель и медь, как видно, представляет собой сумму линейной функции (A+Bx) и гауссиану в виде слагаемого $C \cdot e^{\beta(x-x_0)^2}$, где x_0 , как правило, соответствует значению аргумента в экстремуме зависимости. Для более точной аппроксимации опытных данных в Al-системах в правой части уравнения необходимо учитывать квадратичное слагаемое (x^2) с коэффициентом на уровне $5.9 \cdot 10^{-3}$ (см. уравнение (3)).

Таблица 1. Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D=\Phi(x)$ для Ni-содержащих трибосистем (средняя удельная поверхность наполнителя $0.50 \pm 0.04 \text{ м}^2/\text{г}$)

| Вид порошка-наполнителя (1 масс.%) | D (эксп) | a | $1/a$ | Линейная компонента $L=A+Bx$ | Нелинейная компонента N | $ N/L $, отн. ед. |
|------------------------------------|------------|--------|-------|------------------------------|---------------------------|--------------------|
| Ni/ГКЖ | 500 | 0.0175 | 57.14 | 576 | -76 | 0.13 |
| Ni/ (А+Т) | 280 | 0.0212 | 47.16 | 407 | -128 | 0.31 |
| Ni/А | 610 | 0.0212 | 47.16 | 407 | 203 | 0.49 |
| Ni/Т/А | 1108 | 0.0205 | 48.78 | 435 | 673 | 1.55 |
| Ni/Т | 1700 | 0.0191 | 52.35 | 495 | 1205 | 2.43 |
| Ni | 280 | 0.0241 | 41.49 | 312 | -32 | 0.10 |

Анализ данных табл. 1 показывает, что для Ni-трибосистем характерны наиболее высокие значения $|N/L|$. Для смазки с наполнителем Ni/Т отношение нелинейной компоненты к линейной достигает величины 2.43. Ранее в работе [11] отмечалось, что для трибосистем с Ni — наполнителями наблюдаются наиболее нелинейные зависимости между трибохимическими свойствами (наиболее низкие коэффициенты линейной корреляции). Не-

обычное поведение Ni — содержащих трибосистем (рис. 1) едва ли может быть объяснено возрастанием удельной поверхности порошка-наполнителя (см. табл. 1—3). По-видимому, это поведение связано с особенностями структуры поверхностного слоя наполнителя и со способностью карбонильного никеля достаточно сильно взаимодействовать с компонентами масла И-20 и с наносимыми нанослоями ЧСА [9].

Таблица 2. Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D=\Phi(x)$ для Cu-содержащих трибосистем (средняя удельная поверхность наполнителя $0.34\pm 0.02 \text{ м}^2/\text{г}$)

| Вид порошка-наполнителя | D (эксп) | D (расч) | a | $1/a$ | Линейная компонента $L=A+Bx$ | Нелинейная компонента $ N_p $ | $N/L, \%$ |
|-------------------------|------------|------------|--------|-------|------------------------------|-------------------------------|-------------|
| Cu/ГКЖ | 580 | 574 | 0.0205 | 48.78 | 574 | $2 \cdot 10^{-90}$ | ≈ 0 |
| Cu/A | 1300 | 1360 | 0.0299 | 33.44 | 1360 | $1 \cdot 10^{-19}$ | ≈ 0 |
| Cu/T | 1100 | 1102 | 0.0268 | 37.31 | 1162 | 59 | 5.0 |
| Cu/T/A | 270 | 269 | 0.0260 | 38.46 | 1103 | 833 | 75.5 |
| Cu | - | 1923 | 0.0445 | 22.47 | 1923 | $6 \cdot 10^{-220}$ | ≈ 0 |
| Cu/(A+T) | 1480 | 1421 | 0.0310 | 32.25 | 1421 | $3 \cdot 10^{-31}$ | ≈ 0 |

Анализ данных табл. 2 показывает, что для систем, содержащих наполнители на основе меди, линейная часть (L) для зависимости $D=\Phi(x)$, как правило, существенно выше нелинейной компоненты (N), — на порядок и более. Исключение — система с наполнителем вида Cu/T/A, где на медь последовательно нанесены нанослои триагона (Т) и алкамона (А). Трибосистема с этим наполнителем, как показывает эксперимент и расчет, обеспечивает наименьшую силу трения (минимальный D) и наибольший антифрикционный эффект. Результат интересен с точки зрения интерпретации обнаруженного ранее эффекта безызносности Крагельского-Гаркунова [3]. Дело в том, что данный

эффект наблюдали в трибологической паре со смазкой, содержащей медь [3, 10].

Рис. 1 с нормированными координатами, позволяющими поместить на единый график все зависимости, включая зависимость для Al-систем (где « a » очень мало), показывает следующее. Он иллюстрирует усиление нелинейности зависимости в ряду Al, Cu, Ni (по наполнителю). Ранее это доказывалось расчетом коэффициентов линейной корреляции [11]. Кроме того, мы наглядно видим синергетический эффект снижения D для наполнителя вида Cu/T/A и аномальное существенное увеличение D с ростом гидрофобности Ni-наполнителей.

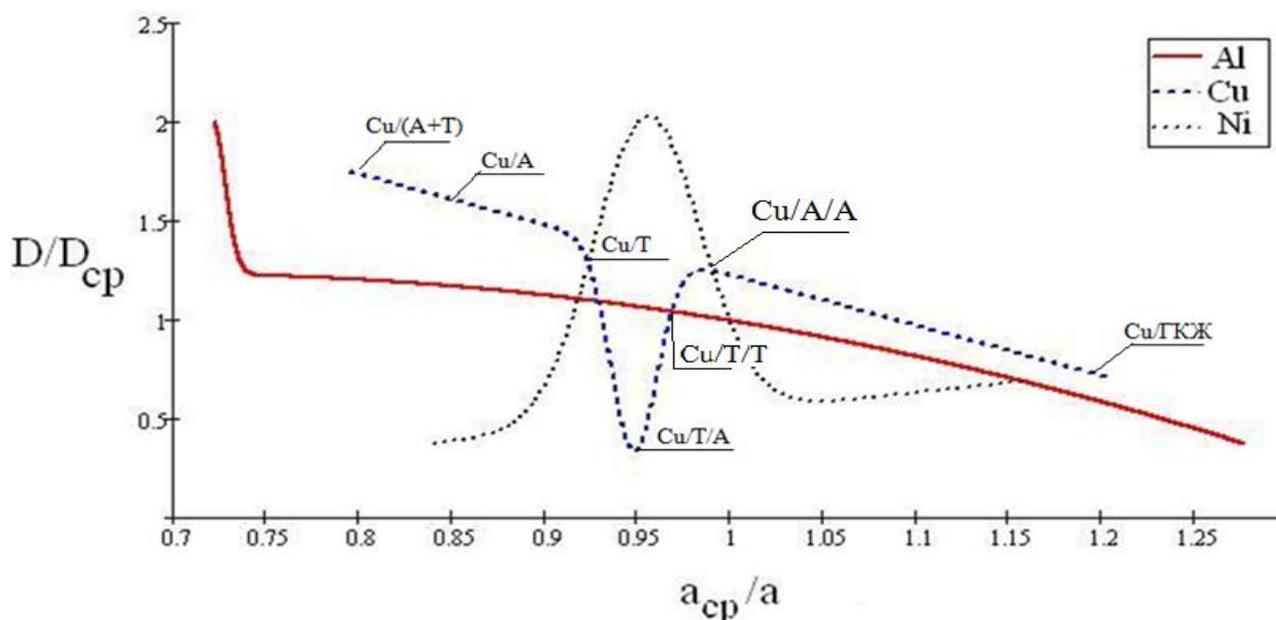


Рис. 1. Зависимость в нормированных координатах интегрального показателя трения D для смазки с модифицированными порошками-наполнителями на основе Al, Cu, Ni от водоотталкивающих свойств наполнителя

Таблица 3. Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D=\Phi(x)$ для Al-содержащих трибосистем (средняя удельная поверхность наполнителя $2.62\pm 0.10 \text{ м}^2/\text{г}$)

| Вид порошка-наполнителя (1масс.%) | D (эксп.) | D (расч.) | a | $1/a$ | Линейная компонента $L=A+Bx$ | Нелинейная компонента $ N $ (расчетная) | $ N/L $, отн. ед. |
|-----------------------------------|-------------|-------------|--------|--------|------------------------------|---|--------------------|
| Al/T | 780 | 868 | 0.0017 | 588.24 | 2910 | 2042 | 0,70 |
| Al/A | 910 | 1030 | 0.0022 | 454.55 | 2249 | 1219 | 0,54 |
| Al/(A+T) | 300 | 314 | 0.0013 | 769.23 | 3805 | 3491 | 0,92 |
| Al | 1690 | 381 | 0.0023 | 434.78 | 2151 | 1770 | 0,83 |
| Al/T/A | 1000 | 788 | 0.0016 | 625.00 | 3092 | 2304 | 0,75 |

Анализ табл. 3 с данными для образцов на основе алюминия позволяет сделать вывод, что наиболее выраженные нелинейные свойства проявляет трибосистема с наполнителем Al/(A+T), обеспечивающим наименьший показатель D (300), и, следовательно, наилучшие антифрикционные свойства.

По способности снижать интегральный показатель трения в трибологической паре со смазкой наполнителями на основе меди, никеля и алюминия их можно расположить в следующей последовательности (рис. 2):

Наиболее простая зависимость D от $|N/L|$ наблюдается для Al — содержащих трибосистем. Из данных рис. 2 и рис. 3 следует, что D закономерно снижается по мере возрастания нелинейной компоненты в зависимости $D=\Phi(x)$. Максимальное отношение $|N/L| = 0.92$ характерно для системы с наполнителем Al/(A+T).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Установлено, что зависимость $D=\Phi(1/a)$ для Cu-содержащих трибосистем характеризуется существенным превосходством (на порядок и более) линейной компоненты над нелинейной (за исключением экстремума (минимума) D). Минимальные значения D для Cu- и Al-содержащих систем отвечают точкам зависимости $D=\Phi(1/a)$ (наполнителям) с максимальным отношением нелинейной (N) и линейной (L) компоненты. Впервые обнаружено, что в трибосистемах, содержащих дисперсный Al, поверхностно-модифицированный по различным программам, уменьшение интегрального показателя трения D происходит в направлении увеличения отношения N/L , то есть по мере нарастания нелинейных эффектов.

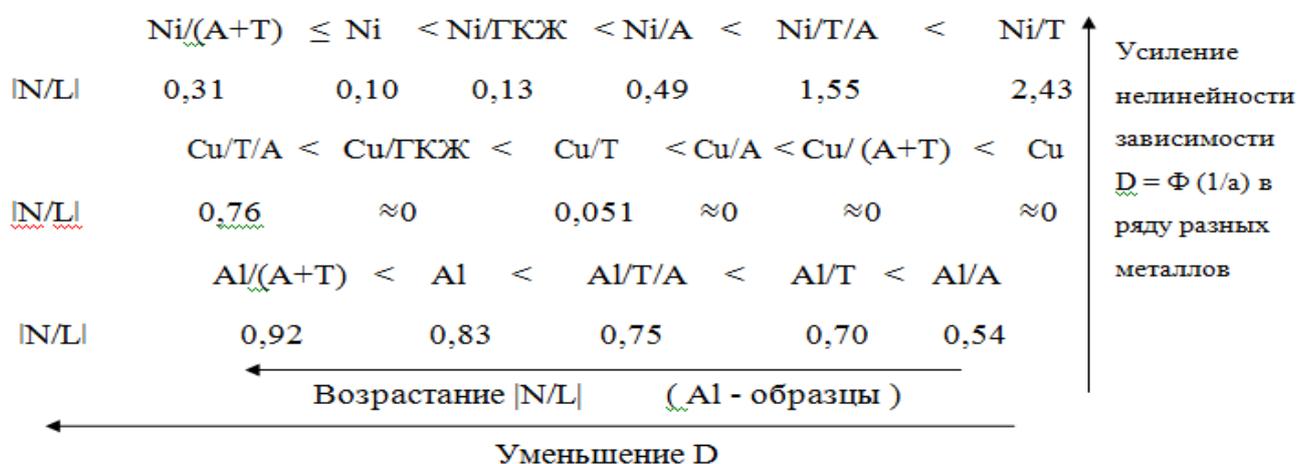


Рис. 2. Ряды снижения D (усиления антифрикционного эффекта) в трибосистемах, содержащих разные металлы, в зависимости от вклада нелинейной компоненты в зависимость $D = \Phi(1/a)$

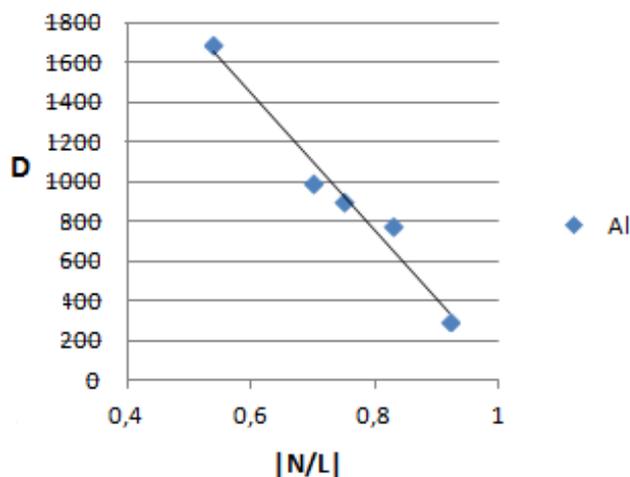


Рис. 3. График зависимости D от $|N/L|$ для Al-содержащих трибосистем

В методическом плане новым является то, что а) представление опытных данных в координатах $D—1/a$ позволяет визуализировать зависимость D от водоотталкивающих свойств наполнителя; б) применение нормированных координат $D/D_{ср}$ и $a_{ср}/a$ дает возможность сопоставления конфигурации зависимостей для всех металлов (Ni, Cu, Al) на одном графике.

Данная работа выполнена в рамках госзадания № 8635 Минобрнауки России (2013), № гос.рег. 012013655

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoshitsugu Oono*. The Nonlinear World. Tokyo: Springer Japan ed., 2013. 299 p.
2. *Сырков А. Г., Томаев В. В.* Нелинейность свойств наноструктурированных гетерогенных материалов. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 140 p.
3. *Гаркунов Д. Н.* Триботехника. М.: Машиностроение, 2000. 424 с.
4. *Дедков Г. В.* // УФН. 2000. Т. 170. С. 585—618.
5. *Syrkov A. G.* // Smart Nanocomposites. 2012. V. 3. № 1. P. 59—66.
6. *Сырков А. Г., Симаков А. С., Виноградова А. А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 2. С. 179—183.
7. *Syrkov A. G.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 8. P. 1621—1622.
8. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / [под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Шукина]. Л.: Химия, 1984. 392 с.
9. *Рамбиди Н. Г., Березкин А. В.* Физические и химические основы нанотехнологий. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 456 с.
10. *Абрамян А. А., Балабанов В. И., Беклемышев В. И. и др.* Основы прикладной нанотехнологии. М.: МАГИСТР-ПРЕСС, 2007. 208 с.
11. *Назарова Е. А., Сырков А. Г., Ремзова Е. В. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 448—452.

Сырков Андрей Гордианович — д. т. н., профессор, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Фадеев Дмитрий Владимирович — студент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

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

Силиванов Михаил Олегович — студент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Syrkov Andrey G. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National Mineral Resources University; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Fadeev Dmitriy V. — student, National Mineral Resources University

Taraban Vladimir V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), associate professor, National Mineral Resources University

Silivanov Michail O. — student, National Mineral Resources University