

## СООТНОШЕНИЕ ЛИНЕЙНОЙ И НЕЛИНЕЙНОЙ КОМПОНЕНТЫ В ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕГРАЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ТРЕНИЯ ТРИБОСИСТЕМЫ ОТ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛА-НАПОЛНИТЕЛЯ

© 2013 А. Г. Сырков, А. С. Симаков, А. А. Виноградова

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

Поступила в редакцию 08.04.2013 г.

**Аннотация.** Проведена оценка соотношения линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения  $D$  трибосистемы со смазкой от реакционной способности (р.с.) металла-наполнителя ( $M=Cu, Al, Ni$ ), модифицированного в поверхностном слое четвертичными соединениями аммония. Установлено, что наиболее стабильную и высокую по величине линейную компоненту имеют системы с наполнителями на основе меди. Наилучшие антифрикционные свойства системы соответствуют наполнителям с максимальной долей нелинейной компоненты в зависимости  $D=f$  (р.с.): образцу вида  $Al/(A+T)$ , где  $Al$ -пудра обработана смесью алкамона ( $A$ ) и триамона ( $T$ ), и образцу-наполнителю  $Cu/T/A$ , где дисперсная медь содержит последовательно хемосорбированные аммониевые препараты  $T$  и  $A$ .

**Ключевые слова:** нелинейные эффекты, адсорбционное модифицирование, дисперсные металлы, нанотрибология, трение, адгезия, смазка, окисление металла-наполнителя.

### ВВЕДЕНИЕ

Установление количественных взаимосвязей вида «синтез-состав-строение-свойства» и стабилизация поверхности неблагородных металлов являются важными задачами физико-химии конденсированного состояния. В предыдущих исследованиях показано, что, проводя хемосорбцию разных четвертичных соединений аммония на поверхности металлов-наполнителей, входящих в состав смазки, можно значительно повышать антифрикционные свойства соответствующей трибосистемы [1—3]. При этом происходит уменьшение в разы силы трения, что регистрируется акустическим методом по пропорциональному снижению интегрального показателя трения  $D$ . Однако до сих пор остаются недостаточно ясными роль и вклад нелинейных эффектов в механизм антифрикционного действия поверхностно-модифицированных наполнителей.

Ранее были получены опытные зависимости интегрального показателя трения  $D$  трибологической пары со смазкой на основе масла И-20 от реакционной способности металлического порошка-наполнителя, модифицированного в парах четвер-

тичных соединений аммония [4]. В результате математической обработки зависимостей были предложены следующие уравнения для описания взаимосвязи  $D=F$  (с.о.), где с.о.— скорость окисления металла, измеренная по относительному приросту массы модифицированного металла при окислении на воздухе. Для трибосистем с наполнителями (концентрация  $\leq 1$  масс.%) на основе

- алюминия:

$$D(c.o.) = 572 + 8.75x + 1013 \cdot (x - 38.2) \times \exp(-0.319(x - 38.2))^2 \quad (1)$$

- меди:

$$D(c.o.) = 2167 - 885x + 2.48 \cdot 10^{17} \times (x - 0.218)^6 \cdot \exp(551(x - 0.218)) \quad (2)$$

- никеля:

$$D(c.o.) = 1684 - 8009x + 1438 \exp(-243049(x - 0.169)^2) \quad (3)$$

Приведенные уравнения на основе экспоненты позволили повысить точность аппроксимации зна-

чений  $D$  для Al- и Cu- содержащих трибосистем по сравнению с ранее использовавшимися уравнениями [3]. Относительная погрешность аппроксимации была снижена до уровня 3%.

Довольно сложные зависимости  $D = F$  (с.о.) для каждого из металлов удалось свести к уравнению вида:  $D = A + Bx + C(x - x_0)^n e^{\beta(x-x_0)^i}$ , где  $x$ —с.о.;  $x_0$  — значение с.о. для экстремума  $D$ ;  $A, B, C, n, \beta, i$  представляют собой характеристические для каждого вида металла безразмерные константы;  $i = 1$  (Cu),  $i = 2$  (Ni, Al). Слагаемое на основе экспоненты, по сути, «ответственно» за нелинейные эффекты зависимости  $D = F$  (с.о.). Это позволяет при любом текущем значении реакционной способности в изученном интервале оценивать соотношения линейной и нелинейной компоненты для зависимости интегрального показателя трения от реакционной способности.

Целью работы явилось изучение соотношения нелинейной и линейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения  $D$  трибосистемы от реакционной способности при окислении модифицированных металлов-наполнителей.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных металлов использовали промышленно выпускаемые порошки меди (ПМ1), алюминия (ПАП-2), никеля (ПНК-УТ3) с удельной поверхностью 0,3—2,6 м<sup>2</sup>/г. Образцы порошков металлов обрабатывали из газовой фазы при комнатной температуре парами следующих веществ: алкамоном (А) (ГОСТ 10106-75) — катионактивным препаратом на основе четвертичных соединений аммония со значительным ( $C_{10-18}$ ) углеводородным радикалом у атома азота; триамоном (Т) (ТУ 6-14-1059-83) — аналогичным препаратом с низкомолекулярными ( $C_1, C_2$ ) радикалами, а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе органогидридсилоксанов (ГКЖ-94) [2, 3]. Для оценки реакционной способности модифицированных металлических порошков их помещали одновременно в лабораторную муфельную печь «Snol» со свободным доступом воздуха к образцам. Об интенсивности окисления (по данным РФА и EDX-спектроскопии), характеризующей реакционную способность (р.с.), судили гравиметрически (см. ниже) после выдержки образцов в печи при 900 °С в течение 5 минут. Температуру в печи контролировали с точностью  $\pm 5$  °С. Атмосферное давление — 101,0—101,3 кПа, относительная влажность воздуха — 70 $\pm$ 10%.

Антифрикционные свойства трибосистем с порошками на основе алюминия, меди и никеля, используемыми в качестве присадок к промышленному маслу И-20, измеряли при помощи сертифицированного прибора АРП-11, методом акустической эмиссии в диапазоне частот 20—300 кГц, описанным в работах [1, 5]. Определяли безразмерный интегральный показатель трения  $D$ . Действия прибора соответствуют ГОСТ 27655-88. Подбор уравнений, описывающих опытные зависимости, осуществляли с помощью компьютерной программ MathCad, исходя из базовой модели симбатной взаимосвязи реакционной способности (скорости окисления) и гидрофильности металла, известной для компактных образцов [1, 2].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим подробнее значения безразмерных констант, входящих в уравнения (1)—(3), которые сведены в табл. 1.

Анализ безразмерных коэффициентов в уравнениях для различных металлов показал следующее:

Для металлов-наполнителей на основе Cu и Ni, проявляющих заметные нелинейные свойства [5], характерны достаточно высокие коэффициенты  $C$  перед экспонентой и коэффициенты  $\beta$  под знаком экспоненты;

Относительно высокие коэффициент  $C$  и показатель степени  $n$  в множителе перед экспонентой в случае меди подтверждают необычные нелинейные свойства этого металла в составе органических смазок, известные со времен открытия «эффекта безызносности Крагельского — Гаркунова» [6].

В табл. 2 представлен анализ зависимости для медных образцов с использованием уравнения (2). Линейная компонента зависимости  $D = F$  (с.о.) является самой высокой (см. табл. 2—4) по величине и стабильной ( $A + Bx \sim 2000$ ), что компенсирует значительный вклад нелинейной компоненты  $N$ . Анализ показывает, что максимально нелинейными свойствами обладает образец, последовательно обработанный триамоном и алкамоном, для которого интегральный показатель трения является наименьшим из представленных в табл. 2 образцов. Таким образом, можно отметить, что наиболее нелинейные свойства данного образца Cu/Т/А обеспечивают наименьшую силу трения и наибольший антифрикционный эффект.

**Таблица 1.** Значения безразмерных параметров (A, B, C, n, β, i) для уравнений  $D = F(c.o.)$  в зависимости от вида металла

Параметр Металл	A	B	C	n	β	i
Al	572	8.75	1013	1	-0.319	2
Cu	2167	-885	$2.481 \cdot 10^{17}$	6	551	1
Ni	1684	-8009	1438	0	-243049	2

По смыслу параметр B в линейной компоненте уравнения  $L=A+Bx$  показывает скорость изменения показателя D при изменении реакционной способ-

ности. Возрастание скорости изменения D, взятой по модулю, как видно из данных табл. 1, происходит в ряду Al, Cu, Ni.

**Таблица 2.** Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя (M=Cu)

Вид порош-ка-наполнителя	D (эксп)	D (расч)	с.о.*	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента  N	Нелинейная компонента  N <sub>p</sub>	N/D (эксп) , отн. ед.	N <sub>p</sub> /D (расч) , отн. ед.	N/L, %
Cu/ГКЖ	580	568	0,180	2008	1428	1440	2,46	2,53	71,1
Cu/A	1300	1353	0,207	1984	684	631	0,53	0,46	34,5
Cu/T	1100	1075	0,210	1981	881	906	0,80	0,84	44,5
Cu/T/A	270	282	0,220	1972	1702	1690	6,30	5,99	86,3
Cu/(A+T)	1480	1451	0,221	1971	491	520	0,33	0,36	24,9

\* Приведение относительной с.о. при окислении (в дальнейшем для краткости — с.о.) в долях единицы или в процентах объясняется следующим. Скорость гетерогенной реакции окисления ( $V_{ок}$ ) металла, отражающая его реакционную способность, рассчитывается из выражения  $V_{ок} = \Delta m / (m \cdot S_{уд} \cdot \tau)$  [Герасимов Я. И. Курс физической химии. Ч. II (1973)], где  $\Delta m/m$  — относительный прирост масс образца при окислении,  $S_{уд}$  — величина удельной поверхности,  $\tau$  — время опыта. Поскольку время фиксировано (300 с), а  $S_{уд}$  практически одинаково в серии модифицированных образцов на основе одного металла [2, 4],  $\Delta m/m$  и  $V_{ок}$  пропорциональны. Представление с.о. в относительных единицах (в%) упрощает вид уравнений  $D=F(c.o.)$ , приводит к безразмерности коэффициентов в правой части уравнений и облегчает физико-химическую интерпретацию последних.

Анализируя табл. 3 с данными для образцов на основе алюминия, мы можем сделать вывод, что наиболее выраженные нелинейные свойства также проявляет наполнитель (Al/A+T), обеспечивающий наименьший показатель D в трибосистеме.

Из данных табл. 4 следует, что Ni- образцы обладают невысокой линейной компонентой, однако значение коэффициента β для них — максимально

(|β| больше  $2 \cdot 10^5$ ), что вытекает из значений безразмерных параметров уравнения (3) и табл. 1. Характер изменения D (эксп.) и отношение (N/D (эксп.)) в зависимости от программы модифицирования металла для Ni- образцов (табл. 4) существенно отличается от закономерностей, наблюдавшихся для Cu- или Al- наполнителей смазки (табл. 2, 3). Модифицирование никеля не дает уменьшения D

**Таблица 3.** Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя (M=Al)

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	с.о.*,%	Линейная компонента L=A+Bx	Нелинейная компонента  N	N/D (эксп) , отн. ед.
Al/T	780	32,1	853	73	0,09
Al/A	910	34,4	873	37	0,04
Al/(A+T)	300	36,2	889	589	1,96
Al	1690	39,4	917	773	0,46
Al/T/A	1000	50,3	1012	12	0,01

трибосистемы, наибольшую нелинейную компоненту имеет образец Ni/T, которому отвечает максимальное D трибосистемы = 1700 (табл. 4). Возможно, это связано с особенностями строения поверхностного слоя исходного карбонильного никеля [5]. По данным работы [7], поверхность карбонильного никеля содержит хемосорбированные

небольшие органические молекулы, в том числе карбоксильной природы, способные, по-видимому, взаимодействовать с компонентами смазочного масла И-20 и «удерживать» смазку в зоне трибологического контакта, оттягивая тем самым наступление режима «сухого трения» [2, 3, 6].

**Таблица 4.** Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя (M=Ni)

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	с.о.*	Линейная компонента L=A+Bx	Нелинейная компонента  N	N/D (эксп) , отн. ед.
Ni/ГКЖ	500	0,142	547	47	0,09
Ni/(A+T)	280	0,166	355	75	0,27
Ni/A	610	0,166	355	255	0,42
Ni/T	1700 (сухое трение)	0,169	330	1370	0,80
Ni	280	0,172	306	26	0,09

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Впервые проведены оценки соотношения нелинейной и линейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения D трибосистемы со смазкой от реакционной способности металла-наполнителя (M=Cu, Al, Ni), модифицированного в поверхностном слое четвертичными соединениями аммония.

Установлено, что наиболее стабильную по величине линейную компоненту имеют системы с

наполнителями на основе меди. Наилучшие антифрикционные свойства системы соответствуют наполнителям вида Al/ (A+T) и Cu/T/A с максимальной долей нелинейной компоненты в зависимости D=F (р.с.).

*Работа выполнена в рамках тематического плана фундаментальных исследований по государственным заданиям Минобрнауки России, проекты № 5279, № 8635 (2012—2013 г.г.).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстров Д. С., Сырков А. Г., Пантюшин И. В. и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11. № 4. С. 462—466.
2. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г. Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов. СПб: СПбГУ, 2011. 72 с.
3. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 150—154.
4. Ремзова Е. В., Сырков А. Г. // Тез. докладов Четвертой международной конференции. «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии». Ижевск: Изд. ИжГТУ, 2013. С. 80—81.
5. Назарова Е. А., Сырков А. Г., Тарабан В. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 448—452.
6. Гаркунов Д. Н. Триботехника. М.: Машиностроение, 2000. 424 с.
7. Сыркин В. Г. Карбонильные металлы. М.: Металлургия, 1978. 256 с.

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

*Syrkov Andrey G.* — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National Mineral-Resource University “Mining”; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

*Симаков Александр Сергеевич* — к.т.н., доцент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

*Simakov Alexandr S.* — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, National Mineral-Resource University “Mining”

*Виноградова Анна Александровна* — студент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

*Vinogradova Anna A.* — student, National Mineral-Resource University “Mining”