

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМАЗКИ

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

*Санкт-Петербургский государственный горный университет, В. О., 21 линия, д. 2,
199106 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 08.03.2012 г.

Аннотация. Обоснована целесообразность введения понятия «поверхностно-наноструктурированные металлы». Проанализированы возможности адсорбционного модифицирования поверхности порошков металлов в парах четвертичных соединений аммония для регулирования трибохимических свойств металлов и смазки, содержащей эти металлы в качестве присадки. Общая тенденция заключается в том, что для достижения минимального интегрального показателя трения D трибологической пары со смазкой необходимо сочетание хороших водоотталкивающих свойств и невысокой реакционной способности поверхностно-наноструктурированной металлической присадки.

Ключевые слова: адсорбционное модифицирование, металлические порошки, наноструктурированные металлокомпозиты, трение, адгезия, смазка.

ВВЕДЕНИЕ

Задачи сохранения стабильности свойств и улучшения качества металлов остро стоят не только при их получении, но и в процессе хранения и функционального использования. Актуальность решения этих задач в XXI веке возрастает в связи с потребностью промышленности в дисперсных, в том числе, в наноструктурированных металлических материалах. Последние характеризуются, как правило, невысокой устойчивостью в воздушной атмосфере и агрессивных техногенных средах. Металлы в тонкопленочном и высокодисперсном состояниях входят в состав металлodieлектрических структур и структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), которые являются основой многих электронных устройств. Кроме того, наноструктурированные порошки металлов активно применяют для наполнения и улучшения свойств различных органополимерных композиций [1, 2].

Многие из разрабатываемых сегодня методов нанотехнологии металлов часто являются достаточно дорогими и энергоемкими (электровзрыв, синтез в плазме, пластическая деформация металлов). Главное же, они не решают центральную проблему современного твердотельного производ-

ства: обеспечить надежную воспроизводимость структуры и свойств материалов от образца к образцу и от синтеза к синтезу.

В ряде случаев достаточно успешным и оправданным является подход, основанный на хемосорбции в необратимых условиях различных веществ на поверхности дисперсных или компактных металлов [2, 3]. В этом случае будет более точно говорить о получении не просто наноструктурированных материалов, а о синтезе поверхностно-наноструктурированных металлов [2]. В самом общем случае, металл-подложка не обязательно должен быть наноструктурированным материалом и может представлять собой достаточно грубодисперсный порошок металла или, например, обычную сталь [4, 5]. Многие из областей применения металлов (адсорбция, катализ, смазка, трение, электроника) предъявляют достаточно высокие требования к свойствам поверхности материала, в том числе, к ее термо-химической стабильности. Поэтому в этом случае представляется логичным применять методы нанотехнологии, приводящие, прежде всего, к повышению качества поверхности металла.

Цель данной работы — проанализировать особенности трибохимических свойств поверхностно-

наноструктурированных металлов (Al, Cu, Ni), полученных путем адсорбционного модифицирования металлов катионактивными препаратами на основе четвертичных соединений аммония.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соответствующие методики поверхностного модифицирования металлов и характеристика их строения подробнее рассмотрены нами ранее [2, 4—9]. В качестве веществ-модификаторов для обработки поверхности металлов из паровой фазы мы использовали препараты алкамон (А) и триамон (Т), которые в России традиционно применяются для придания антистатических свойств текстильным и полимерным материалам. Состав Т отвечает химической формуле $[(\text{НОС}_2\text{Н}_4)_3\text{N}^+\text{СН}_3][\text{СН}_3\text{SO}_3^-]$. Состав А является более высокомолекулярным препаратом. Алкильный радикал в катионе алкамона соответствует числу атомов углерода $n = 10 \div 18$. Исходные порошки алюминия (ПАП-2, удельная поверхность $2,6 \text{ м}^2/\text{г}$), меди (ПМ1, $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$) и карбонильного никеля ($0,4 \text{ м}^2/\text{г}$) обрабатывали по разной программе парами А и Т [2, 4, 9]. Металлы обрабатывали либо одним препаратом (А или Т), либо смесью (А + Т), либо последовательным взаимодействием с Т и А. Получили соответственно серию образцов вида: М/А, М/Т, М/ (А + Т), М/Т/А, где М = Al, Ni, Cu. Кроме того, в качестве образца сравнения использовали порошок вида М/ГКЖ. Этот порошок представляет собой дисперсный металл, обработанный парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94). Величину адсорбции паров воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) измеряли эксикаторным методом при $P/P_0 = 0,96 - 0,98$ ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Реакционную способность (р.с.) определяли гравиметрически по удель-

ному приросту массы образцов при окислении в печи (1173 К , 300 с) в условиях свободного доступа воздуха ($P = 1 \text{ атм}$, влажность $60 \pm 10 \%$). Антифрикционные свойства порошков в составе масла И-20 оценивали путем измерения акустическим методом интегрального показателя эмиссии D (пропорционального силе трения) в трибологической паре сверло-стальная пластина со смазкой, которая содержит исследуемый порошок металла. Измерение D проводили на специальном стенде в ультразвуковом диапазоне частот ($20 - 300 \text{ кГц}$) с помощью сертифицированного прибора АРП-11. Содержание добавки порошка в смазке — не более 1% по массе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее простые зависимости (рис. 1, 2) имеют место для смазки, наполненной Al- или Ni-образцами. Наблюдается общая тенденция: D уменьшается (трение падает) при невысоких значениях реакционной способности модифицированных порошков-наполнителей. В случае порошков на основе алюминия четко соблюдается следующая зависимость. D уменьшается по мере снижения величины $a_{\text{H}_2\text{O}}$ (то есть с ростом гидрофобности образцов), что видно из табл. 1.

Для удобства сопоставления с данными рис. 1—3 виды образцов порошка в табл. 1—3 расположены по мере возрастания их реакционной способности (например, в табл. 1 от Al/Т к Al/Т/А).

Из табл. 1 и 2 следует, что порошок вида М/ (А + Т), модифицированный в смесевом режиме обработки, наиболее сильно снижает трение в системе по сравнению с порошками вида М/А и М/Т (М = Al, Ni).

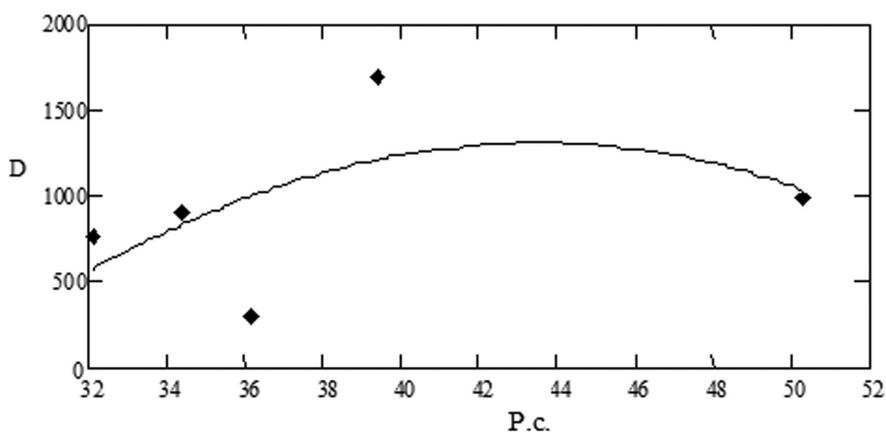


Рис. 1. Зависимость D от реакционной способности (%) наполнителя для смазки с модифицированными добавками на основе Al-пудры (ПАП-2). Аппроксимирующее уравнение (Math Cad) $D = 711y - 7.03y^2 - 4330 \ln y$, где y — реакционная способность при окислении

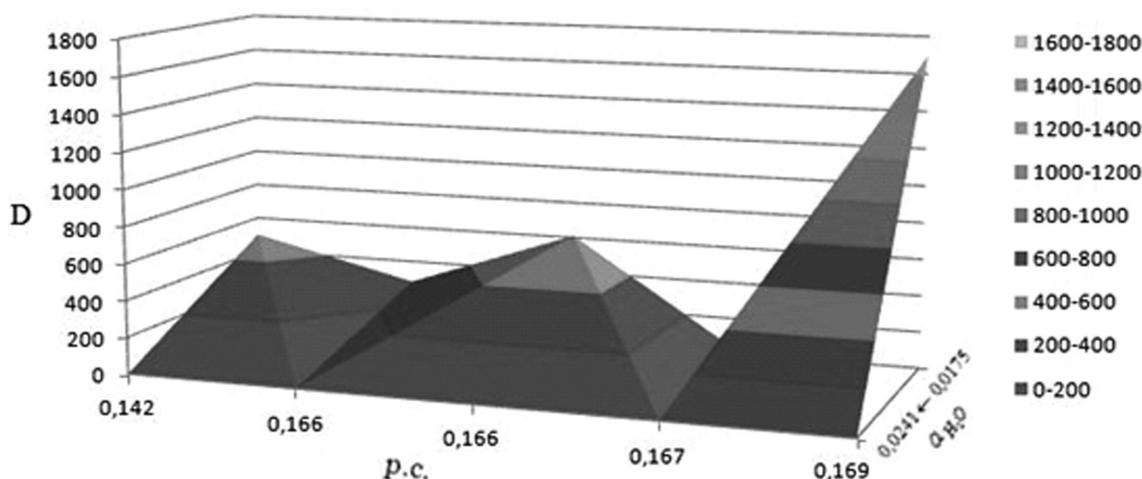


Рис. 2. Диаграмма взаимосвязи D с величиной адсорбции паров воды и реакционной способностью наполнителя для смазки с добавкой модифицированных металлов на основе карбонильного никеля

Таблица 1. Значения D и a_{H_2O} для Al-образцов

Вид порошка-наполнителя (1 масс. % в смазке)	a_{H_2O} , %	D для индустриального масла (И-20) с порошком ($P = 47$ МПа)
Al/T	0.17	780
Al/A	0.22	910
Al/(A+T)	0.13	300
Al	0.23	1690
Al/T/A	0.16	1000

Таблица 2. Значения D и a_{H_2O} для Ni-образцов

Вид порошка-наполнителя	a_{H_2O}	D для индустриального масла с порошком
Ni/ГКЖ	0.0175	500
Ni/ (A+T)	0.0212	280
Ni/ A	0.0212	610
Ni/T/A	0.0205	—
Ni/T	0.0191	1700 (сухое трение)
Ni	0.0241	280

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).

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} , как видно из данных табл. 3 и рис. 3, для Cu-образцов носит более сложный характер. Синергетический эффект по D 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 (табл. 3) до 1480, то есть трение в системе возрастает.

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 на рис. 1—3; Al/(A + T) в табл. 1, Ni/(A + T) в табл. 2 и Cu/T/A в табл. 3. Реакционная способность названных присадок, как следует из указанных рисунков и 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, рис. 1—3).

Синергетический эффект по D для последнего образца может быть объяснен следующим образом.

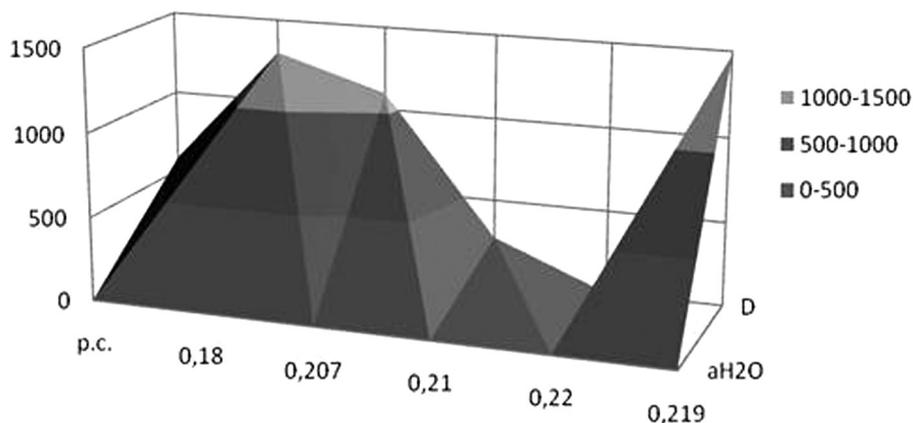


Рис. 3. Диаграмма взаимосвязи D с величиной адсорбции паров воды и реакционной способностью наполнителя для смазки с добавкой модифицированных металлов на основе порошка меди ПМ1

Таблица 3. Значения D и a_{H_2O} для Cu-образцов

Вид порошка-наполнителя	a_{H_2O}	D для индустриального масла с порошком
Cu/ ГКЖ	0.0205	580
Cu/ А	0.0299	1300
Cu/ Т	0.0268	1100
Cu/Т/А	0.0260	270
Cu	0.0445	—
Cu/ (А+Т)	0.0310	1480

По современным представлениям для достижения максимального антифрикционного эффекта твердой поверхности, обработанной поверхностно-активными веществами, необходимо сочетание высокой гидрофобности этой поверхности и хорошей адгезии нанесенной пленки к исходной поверхности [2]. Из данных наших работ следует, что из двух перечисленных факторов последний фактор (адгезия) является наиболее важным [9]. Обработка металла двумя видами поверхностно-активных веществ (А и Т), в целом, благоприятна для реализации обоих значимых факторов. Атом азота в составе молекул Т, который содержит небольшие органические радикалы, стерически хорошо доступен для химического взаимодействия азота с металлической поверхностью. Это взаимодействие, по данным РФЭС, возможно за счет донорно-акцепторной связи с передачей электронов по схеме $N \rightarrow M$ [2, 10]. За счет этой связи, очевидно, происходит ста-

билизация (усиление адгезии) бислоистой пленки Т/А на металле при последовательной обработке поверхности названными модификаторами, которые имеют структурное соответствие, поскольку оба являются четвертичными соединениями аммония (ЧСА). Обеспечение хорошей адгезии пленки Т/А при аналогичной обработке алюминия и никеля затруднено, поскольку их исходная поверхность содержит органические примеси [2]. Используемый Al-порошок (марка ПАП-2) имеет стеариновую нанопленку на поверхности, наносимую в заводских условиях. Выбранный для опытов порошок карбонильного никеля также характеризуется наличием повышенного содержания углеродсодержащих молекул в поверхностном слое [11].

В условиях граничного и сухого трения при высоких нагрузочных давлениях, когда жидкая смазка (масло) выдавливается из зоны трибологического контакта сверло-пластина, измеряемый показатель трения D в значительной мере определяется антифрикционными свойствами поверхности твердой металлической присадки [2]. Этим, очевидно, и объясняется то, что минимальное D для смазки с медными присадками наблюдается на смазке с порошком вида Cu/Т/А (табл. 3). При использовании присадок на основе Al-пудры минимальным D обладает смазка с порошком вида Al/(А + Т). Преимущество смесевой обработки присадки, по-видимому, связано с тем, что гетероатомное взаимодействие триамина и металла по схеме $N \rightarrow M$ затруднено из-за наличия стеариновой пленки на алюминии. Триамон-алкамоновая пленка может лучше стабилизироваться на поверхности присадки за счет структурного соответствия углеводородных радикалов алкамона и стеарина [2, 4].

ВЫВОДЫ

Проанализированы возможности метода адсорбционного модифицирования порошков металлов в парах катионактивных препаратов (триамина и алкамона) с сильно отличающимися по размеру углеводородными радикалами у атома азота. Установлены ряды усиления гидрофобности и реакционной способности поверхностно-наноструктурированных металлов в зависимости от программы модифицирования порошков. Выявлена общая тенденция изменения интегрального показателя трения D для трибологической пары со смазкой, содержащей различные порошки модифицированных металлов. Для достижения минимального D (наименьшего трения) в системе благоприятно сочетание хороших водоотталкивающих свойств поверхности полученных металлических порошков и их невысокой реакционной способности при окислении. Обнаружены и интерпретированы синергетические эффекты по антифрикционным свойствам смазки, наблюдаемые при использовании модифицированных добавок на основе порошков Al, Ni, Cu. 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.

Работа выполнена по Разделу 01 «Научно-исследовательских работ, проводимых в рамках государственного задания Минобрнауки РФ» (2012—2014 гг.), проект № 5279.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomas S., Zaikov G., Calsaraj S., et al. Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation NY: CPI Antony Rowe, 2010. 211 p.
2. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г. Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов. СПб: СПбГУ, 2011. 72 с.
3. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 140 с.
4. Syrkov A. G. // Non-ferrous Metals. Nano-Structured Metals and Materials. 2006. № 4. P. 10—15.
5. Pleskunov I., Syrkov A., Bystrov D. // CIS Iron and Steel Review. 2008. № 1—2. P. 23—25.
6. Syrkov A. // Proc. Int. Symp. on Reactivity of Solids, Hamburg, 1996. P. 31—33.
7. Yartsev I., Pleskunov I., Syrkov A. et al. // CIS Iron and Steel Review. 2008. № 1—2. P. 26—29.
8. Syrkov A., Mahova L. // Proc. of Int. Conf. on Electronic Ceramics — Production and Properties. Riga. 1990. P. 113—115.
9. Пецелко Н. С., Сырков А. Г., Вахренива Т. Г. и др. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 11—12. С. 42—47.
10. Махова Л. В., Сырков А. Г., Степанова И. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 3. С. 423—428.
11. Сыркин В. Г. Карбонильные металлы. М.: Металлургия, 1978. 256 с.

Сырков Андрей Гордианович — д.т.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (812) 3289019, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Тарабан Владимир Всеволодович — к.ф.-мат.н., доцент, Санкт-Петербургский государственный горный университет

Назарова Елена Александровна — студент, Санкт-Петербургский государственный горный университет

Syrkov Andrey G. — grand PhD (Eng.), professor, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (812) 3289019, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Taraban Vladimir V. — PhD (Phys.-Math.), senior lecturer, St.-Petersburg State Mining University

Nazarova Elena A. — student, St.-Petersburg State Mining University