

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕГРАЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ (ТРЕНИЯ) ОТ НАГРУЗОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СМАЗОК С ПРИСАДКАМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2009 В. В. Тарабан, А. Г. Сырков, Д. С. Быстров, Т. Г. Вахренева

Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет),
В.О., 21 линия, д. 2, 199106 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 01.10.2009 г.

Аннотация. По данным акустического метода зависимость интегрального показателя трения D от нагрузочного давления P при использовании смазки с присадкой $Al/(A+T)$ — наноструктурированного порошка алюминия, обработанного смесью паров алкамона и триамона, — является плавной, гладкой и в диапазоне рабочих давлений (15—55 МПа) удовлетворительно описывается уравнением $D = 8,5e^{0,082P}$. Изменение D по закону экспоненты происходит также при использовании аналогичных модифицированных присадок на основе порошка меди. Эти факты свидетельствуют в пользу жидкостного режима трения. Наилучшие антифрикционные свойства смазки с присадкой $Al/(A+T)$ связаны с достаточной гидрофобностью и стабильным во времени водоотталкивающим эффектом этой присадки.

Ключевые слова: нанотрибология, нелинейные эффекты, Al -, Cu -присадки, модифицирование поверхности присадки, ПАВ, эффект безысности

Открытие избирательного переноса (ИП) при трении или так называемого «эффекта безысности» позволило изменить сложившееся представление о механизме изнашивания и трения и открыло дорогу для использования наноматериалов в триботехнических задачах [1]. Названный эффект (эффект Гаркунова) возникает в результате протекания химических и физических процессов на поверхности контактирующих тел, приводящих к образованию на них самоорганизующихся систем толщиной около 100 нм, которые обеспечивают автокомпенсацию износа и снижение коэффициента трения. В частности, было обнаружено явление самопроизвольного образования тонкой пленки меди в паре трения бронза-сталь деталей самолетов в условиях смазывания их спиртоглицериновой смесью и консистентной смазкой. Сущность ИП в этом случае состоит в том, что при трении медных сплавов о сталь в условиях граничной смазки, исключаяющей окисление меди, происходит явление избирательного переноса меди из твердого раствора медного сплава на сталь и обратного ее переноса со стали на медный сплав, сопровождающееся уменьшением коэффициента трения до жидкостного и приво-

дящее к значительному снижению износа пары трения [2]. Проведенные в последнее время исследования показывают, что реальная толщина образующейся защитной металлической пленки не превышает 100 нм. Обсуждаемое явление можно отнести к проявлению нелинейных эффектов [1—3]. Это уточнение позволяет объяснить многие процессы избирательного переноса с позиций современной нанотрибологии (науки о трении на наноразмерном уровне) и практически реализовать «эффект безысности» трущихся поверхностей (не только медьсодержащих) с использованием последних достижений нанотехнологий [3]. Один из аспектов нелинейности состоит, очевидно, в том, что утоньшение смазочно-защитной пленки на твердых поверхностях при их трении может привести к снижению силы трения на порядок.

Среди перспективных путей улучшения свойств смазок внимание исследователей обоснованно привлекает применение наноприсадок, например, в виде высокодисперсных металлов [1, 3, 4]. Сами по себе высокодисперсные металлы без защитных, стабилизирующих и согласующих (со смазкой, например) сверхтонких покрытий на частицах обладают различными недостатками: неу-

стойчивостью во влажных и окисляющих средах, слеживаемостью и комкованием при хранении и эксплуатации, слабым сродством к веществу смазки и смазываемым поверхностям [2, 5].

В настоящей работе исходные порошки металлов, используемые для приготовления присадок в смазке, обрабатывали по различной программе парами алкамона (А), триамона (Т) и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ). Для каждого металла была получена серия образцов: М/ГКЖ, М/А, М/Т, М/Т/А, М/(А+Т), где М = Al, Fe, Ni, Cu.

Измерение интегральных показателей трения (пропорциональных силе трения $F_{тр}$) и их зависимостей от величины нагрузки проводили с помощью сертифицированного прибора АРП-11 акустическим методом в ультразвуковом диапазоне частот 20—300 кГц на горно-электромеханическом факультете СПГИ (ТУ). Действие прибора основано на анализе параметров акустической эмиссии по ГОСТ 27655-88.

С использованием этой установки были получены зависимости интегрального показателя трения (D) от давления в пятне контакта (P) для различных смазок типа индустриальное масло — при-

садка и для исходного масла И-20. В качестве реперных исходных твердых присадок к маслу использовали промышленно выпускаемые активированный уголь (С), предварительно растертый в ступке до пылеобразного состояния, и Al-пудру (ПАП-2). Кроме того, исследовали присадку ПАП-2/(А+Т), полученную газовой модификацией пудры ПАП-2 парами, выделяющимися над смесью (А+Т) жидких препаратов на основе катионных ПАВ — алкамона и триамона.

По способности смазок снижать интегральный показатель трения в паре трения металл — металл их можно расположить в следующем ряду (из данных рис. 1):

$$\text{И-20/Al/(A+T)} > \text{И-20/Al} > \text{И-20/С} > \text{И-20/Al}^* > \text{И-20},$$

где Al* — присадка с массовой концентрацией 0,005 в масле; все другие присадки имели концентрацию 0,01 (Al — пудра ПАП-2).

Опыты показали, что для присадок на основе карбонильных металлов (Ni марки ПНК, Fe марки Р-10) понижение D в смазке в зависимости от вида поверхностной обработки присадки, происходит по мере ее гидрофобизации в последовательности

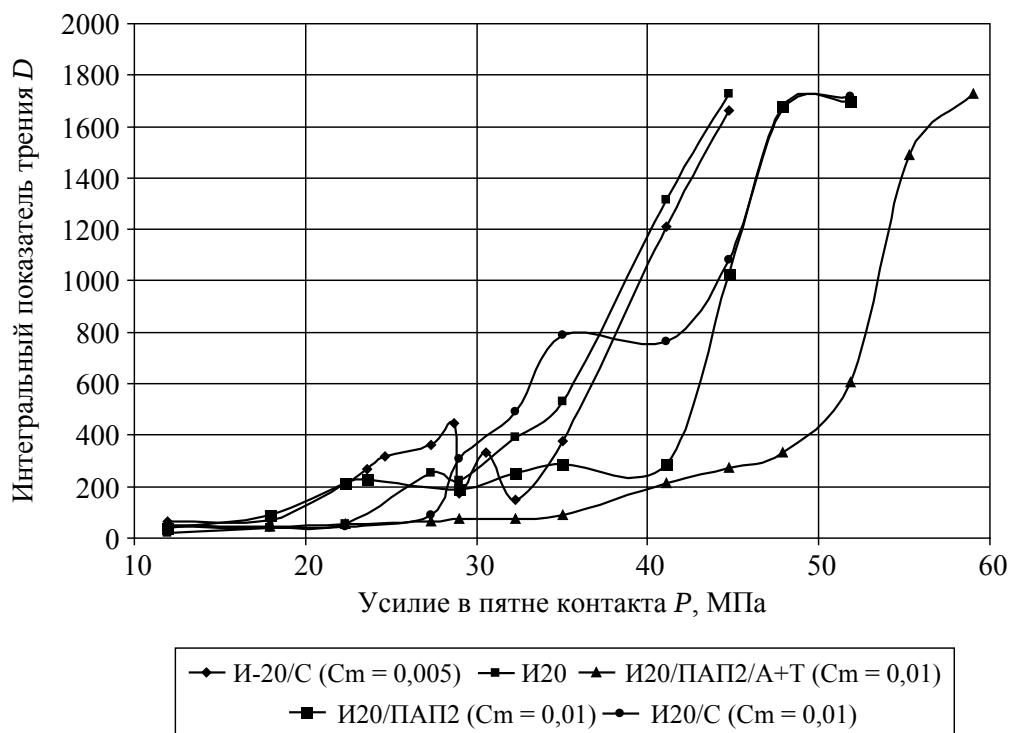


Рис. 1. Зависимость интегрального показателя трения D от давления в пятне контакта. А — алкамон (ГОСТ 10106-75) — катионный препарат на основе четвертичных соединений аммония; Т — триамон (ТУ 6-14-1059-83) — катионный препарат на основе четвертичных соединений аммония с низкомолекулярными (C1–C2) радикалами у атома азота; (А+Т) — смесь катионоактивных препаратов алкамона и триамона в массовом соотношении 1:1; С — присадка в виде активированного угля; ПАП-2 — порошок алюминия (ГОСТ 5494-71) $S_{уд} = 2,6 \pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ).

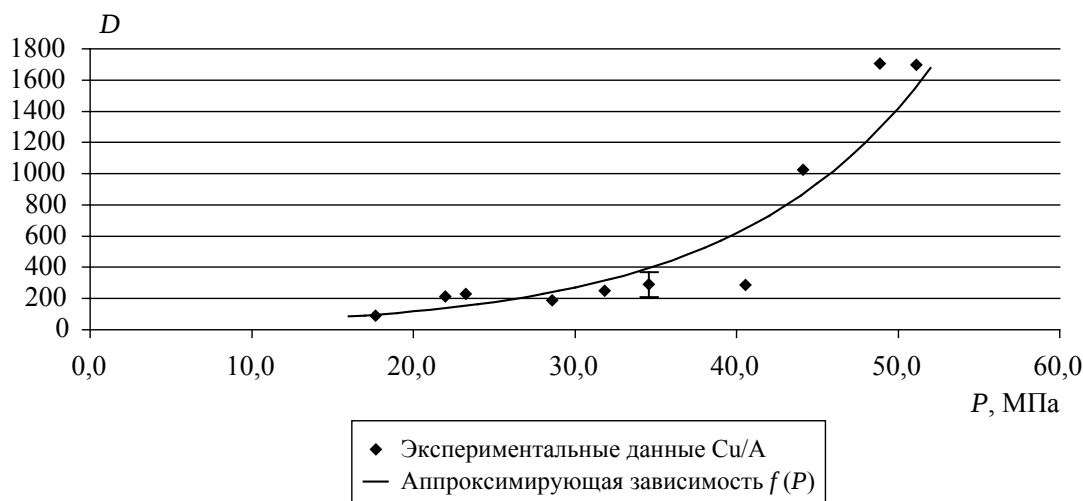


Рис. 2. Зависимость интегрального показателя D от давления P в пятне контакта для смазки с присадкой Cu/A: проведенная кривая соответствует расчетным данным, полученным по уравнению (2); нанесенные точки соответствуют экспериментальным данным.

M/(A+T), M/ГКЖ, M/A, M/T, M, M/T/A, где присадка M/(T+A) получена смесевой обработкой порошка металла, а M/T/A — последовательным молекулярным наслаиванием препаратов T и A на металл [6].

Для присадки на основе меди (ПМ) D снижается в последовательности: Cu, Cu/A, Cu/T, Cu/(A+T), Cu/T/A, Cu/ГКЖ. Интерес к изучению порошка меди как добавки к смазке обусловлен использованием порошка меди марки ПМ в триботехнике [2, 7] и использованием медьсодержащих поверхностей для достижения эффекта Гаркунова.

Анализ вида кривых на рис. 1 показывает, что все они, кроме кривой для присадки Al/(A+T), имеют сложную форму и характерный «зуб» зависимости при 25-30 МПа, отвечающий стадии притирки и распределения смазки по контактирующим поверхностям. Кривые для смазок с присадками Cu/(A+T) и Cu/A, как и в случае смазки с Al/(A+T), являются плавными и гладкими во всем диапазоне изменения давлений и могут быть, вероятно, описаны функцией $D = f(P)$ одного вида (см., например, рис. 2).

Математическая обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов (с использованием программного пакета MathCad) приводит к следующим уравнениям в виде показательной функции. Для смазки с добавкой Cu/(A+T) [6]:

$$D = 5,477 \cdot e^{0,131P} \quad (1)$$

Для смазки с добавкой Cu/A (совпадение данных расчета и эксперимента см. на рис. 2):

$$D = 22,382 \cdot e^{0,083P}, \quad (2)$$

где e — основание натурального логарифма, концентрация твердой добавки (C_m) в обоих случаях одинакова и составляет 0,5 мас. %.

Сравнение полученных выражений (1) и (2) с уравнениями, используемыми в трибологии [1, 2] и в теории контактного взаимодействия твердых тел [8], показывает, что по своей структуре полученные выражения напоминают зависимость вязкости изотермической смазки от давления:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\alpha P}, \quad (3)$$

где η — вязкость; η_0 — вязкость соответствующая внешнему давлению и температуре; α — постоянный коэффициент вязкости. По мнению автора работы [8], уравнение (3) является разумным описанием, подтверждаемым на опыте, для наблюдаемого изменения вязкости большинства смазок в характерном диапазоне давлений.

Подобие зависимостей D от P и η от P , учитывая линейную связь $F_{тр}$ и η в режиме внутреннего трения [9], свидетельствует в пользу жидкостного трения в смазке. Этот результат представляет особый интерес, поскольку с формированием наноструктур меди в смазке связаны первые наблюдения «эффекта безысности», подразумевающего переход трения в жидкостное [1, 3].

Для смазок с присадкой Al/(A+T) зависимость $D = f(P)$ удовлетворительно описывается уравнением: $D = 8,5e^{0,082P}$, где P в МПа (рис. 3). Восходящая ветвь (при P более 35 МПа) зависимости изменяется нелинейным образом: по экспоненте (или по закону параболы [10]). Для смазки с исходной Al-пудрой и самого масла И-20 соответствующие

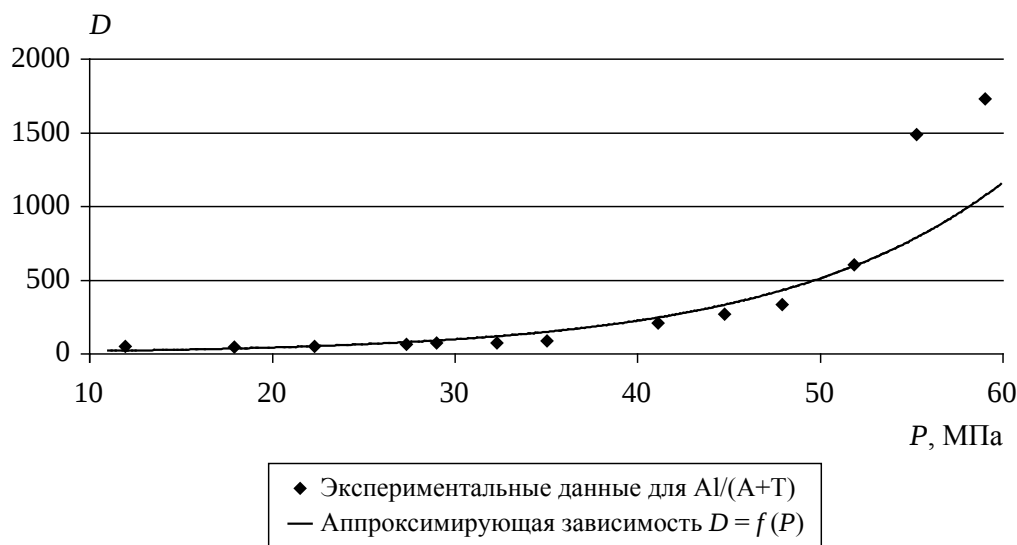


Рис. 3. Зависимость интегрального показателя D от давления P в пятне контакта для смазки с присадкой $Al/(A+T)$.

зависимости являются линейными (см. рис. 1 и работу [4]).

Анализ результатов этой и предыдущих [4, 6, 10] работ о влиянии типа присадки наноструктурированных металлов (Ni, Fe, Cu, Al) на показатель D смазки показывает, что при прочих равных условиях в интервале давлений 40—60 МПа минимальным значением D обладают смазки с присадками поверхностно-модифицированной Al-пудры.

Рассмотрим возможные причины того, почему в присутствии присадки $Al/(A+T)$ показатель D снижается максимально, по данным рис. 1, в 3—7 раз. Прежде всего, надо обратить внимание, что при повышенных давлениях, когда проявляются преимущества присадки $Al/(A+T)$, процесс приближается к режиму «сухого трения» (участку насыщения на кривых $D = f(P)$). Давление вращающего сверла на стальную пластину установки АРП-11 таково, что происходит выдавливание жидкой смазки из пятна контакта сверла и пластины. Очевидно, что в этой ситуации преимуществом будут обладать смазки, у которых твердые присадки обладают хорошими собственными антифрикционными свойствами и достаточно сильным сродством поверхности к маслу, на основе которого сделаны смазки.

По А. А. Абрамзону, антифрикционные свойства нанопленок поверхностно-активных веществ (ПАВ), нанесенных на твердую поверхность, тем выше, чем: 1) гидрофобнее ПАВ, 2) сильнее адгезия нанопленки ПАВ к поверхности [11]. Наши работы [5, 12], в целом, подтверждают эти представления, но выделяют в качестве приоритетного

второй фактор — адгезию нанопленки к модифицируемой поверхности.

Данные табл. 1 отчетливо показывают, что присадки на основе Al-пудры с сильно изменяющимися во времени величинами адсорбции (a) паров воды с временными зависимостями, трудно описываемыми элементарными математическими функциями, как правило, соответствуют большим D в смазке, чем при использовании достаточно гидрофобной присадки $Al/(A+T)$ со стабильными водоотталкивающими свойствами. Результаты, приведенные в табл. 1, получены на основе обработки экспериментальных зависимостей $a = f(t)$ из работы [14]. Относительное отклонение опытных данных от расчетных для каждого значения времени t_i определяли по формуле:

$$\frac{|a_i - a_p|}{a_i},$$

где a_i — полученное в опыте (эксикаторным методом) значение адсорбции паров воды, a_p — величина адсорбции, рассчитанная по уравнению I или II. Приведенные в табл. 1 средние относительные отклонения усреднялись не менее, чем по восьми текущим значениям a_i для каждой присадки. Логика выбора уравнения I для аппроксимации опытных данных связана с известной из литературы [15] логарифмической временной зависимостью для адсорбции простейших окислителей на неоднородных металлических поверхностях. Уравнение II, (см. табл. 1), являющееся, по сути, результатом наложения логарифмической, синусоидальной и степенной функций, применялось в связи с тем,

что большинство наблюдаемых опытных кривых $a = f(t)$ представляли собой осциллирующие зависимости [14]. Подобные зависимости, предполагающие изменение свойства по сложному гармоническому закону, в ряде случаев являются характерными для наноструктурированных материалов [3].

Константы k_0 , k_1 , k_2 , α , β , γ в уравнениях I, II рассчитывали с помощью MathCad. Принятые константы для различных присадок имели соответственно следующие значения: Al (–0,317; 0,123; 0,00263; 0,87; 158,1; 0,65), Al/T/A (0,076; 0,042; –0,001359; 0,88; 158,2; 0,484), Al/T (–0,143; 0,068; –0,00049; 0,972; 150,5; 0,339)

Наблюдение наилучших антифрикционных свойств у смазки с присадкой Al/(A+T) и последовательность уменьшения D в зависимости от типа присадки (табл. 1) подтверждают, что нанесение гидрофобных веществ на поверхность присадки не гарантирует лучшие ее водоотталкивающие свойства и снижение D для соответствующей смазки. Принудительное нанесение гидрофобного катионоактивного препарата алкамона с длинным углеводородным радикалом у атома азота в присадке Al/T/A не приводит к уменьшению адсорбции воды. Образец смазки с присадкой Al/T, обработанный низкомолекулярным (C_1 — C_2) катионоактивным препаратом, имеет лучшие антифрикционные свойства (табл.1), чем смазка с Al/T/A. В работе [14] достаточно высокие и стабильные водоотталкивающие свойства присадки Al/(A+T), полученной в смесевом режиме обработки парами А и Т, связывают с достаточно сильным химическим взаимодействием органических радикалов в А с

Таблица 2. Содержание адсорбированных на металле азота и серы по данным разных физических методов (данные EDX получены в режиме 6 кВ)

Образец	Содержание элементов			Отношение N/S
	ат. %		мас. %	
	N (EDX)	S (EDX)	S (РФА)	
Al	—	—	—	—
Al/T/A	0,55	0,43	0,81	1,27
Al/(A+T)	0,32	0,59	1,1	0,54

подобными радикалами близкой длины стеариновой нанопленки, наносимой на Al-пудру в заводских условиях. Второй возможный путь стабилизации структуры и свойств наносимой алкамон-триамоновой нанопленки — непосредственной гетероатомное взаимодействие стерически доступного азота в Т с поверхностными атомами металла со схемой смещения электронной плотности $N \rightarrow Al$. Реальность такого рода взаимодействия катионного ПАВ с металлом была доказана методом РФЭ-спектроскопии, в частности повышением энергии связи электронов уровня $N1s$ при совместной адсорбции А и Т примерно на 2 эВ [16].

Данные, приведенные в табл. 2, 3, обосновывают и количественно характеризуют адсорбцию катионоактивных препаратов, происходящую при газофазной обработке Al-пудры парами Т и А при комнатной температуре. Содержание азота и серы по результатам анализа методом EDX-спектро-

Таблица 1. Влияние типа присадки на интегральный показатель трения D , пределы изменения величины адсорбции (a) паров воды на присадке и средние относительные отклонения опытных данных от рассчитанных

по уравнениям: $a = k_0 + k_1 \ln t$ (I); $a = k_0 + k_1 \ln t + k_2 t^\alpha \sin\left(\frac{\beta}{t^\gamma}\right)$ (II) при $20 < t < 327$ ч

Образец присадки (1 мас. % в смазке)	Пределы изменения величины адсорбции воды, мас. %	Среднее относительное отклонение опытных значений от расчетных по уравнению I	Среднее относительное отклонение опытных значений от расчетных по уравнению II	Значение интегрального показателя трения для смазки с присадкой ($P = 47$ МПа)
Al	0,12—0,38	2,21	0,55	1690
Al/T/A	0,09—0,38	0,40	0,28	1000
Al/T	0,09—0,25	0,29	0,19	780
Al/(A+T)	0,10—0,13	Нет зависимости a от t при $t \geq 40$ ч		300

Таблица 3. Содержание химических элементов (ат. %) в составе полученных образцов по данным EDX-спектроскопии при разных энергиях луча

Различные энергетические режимы облучения образца	Образцы							
	Al/T/A				Al(A+T)			
	Al	O	C	N	Al	O	C	N
6 кВ	89,6	7,06	2,76	0,55	92,1	4,88	2,72	0,32
20 кВ	55,9	6,21	37,9	0	82,6	7,41	10,0	0

скопии (Electronic Dispersive X-ray Spectroscopy, прибор EDAX/TSL) находится на уровне 0,3—0,6 ат. %.

Рентгенофлюоресцентный анализ (РФА, прибор Explorer) показывает, как и EDX-метод, большее содержание серы в образце Al/(A+T), чем в образце Al/T/A. Мольное отношение N/S близко по порядку величины к соответствующему соотношению в исходных наносимых ПАВ (табл. 2).

Из данных табл. 3 следует, что весь азот сосредоточен в поверхностном слое образцов, поскольку он обнаруживается только при низкой энергии луча (поверхностно-чувствительный режим), при высокой же энергии луча, отвечающей 20 кВ, азот в составе образцов не фиксируется.

Во всех измеренных РФЭ-спектрах порошков на основе алюминия отчетливо видны пики 2р-уровня электронов алюминия [14]. Это показывает, что атомы металла «попадают» в глубину информационного слоя метода РФЭ-спектроскопии (3—5 нм), а нанесенные модифицирующие пленки ПАВ имеют, очевидно, по толщине нанометровые размеры.

Присадка Al/(A+T) снижает трение более чем в 7 раз по сравнению с исходной смазкой — маслом И-20 (рис. 1). При обсуждении эффекта безысности Гаркунова говорят о снижении сил трения примерно на порядок [3]. Авторы данной работы не ставили своей целью продемонстрировать этот эффект на новой смазке И-20/Al/(A+T). Но из обсужденных выше опытов с достаточной определенностью вытекает, что имеются, по крайней мере, три обстоятельства, с которыми связывается механизм эффекта безысности:

- 1) наличие пластичных металлов (и не обязательно меди) на границе раздела пары трения;
- 2) наличие нанометровых по толщине пленок на поверхности металлов;
- 3) существование нелинейных свойств и зависимостей в изучаемых системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трибология. Принципы и приложения / Гомель: ИММС НАНБ. 2002. 310 с.
2. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трение, смазка, износ. М.: Физматлит, 2008. 368 с.
3. Абрамян А.А., Балабанов В.И., Беклемышев В.И. и др. Основы прикладной нанотехнологии. М.: Изд. Дом «Магистр-Пресс», 2008. 208 с.
4. Быстров Д.С., Фокин А.С., Пантюшин И.В. и др. // Записки горного института. 2009. Т. 182. С. 227—230.
5. Меретуков М.И., Цепин М.И., Сырков А.Г. и др. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы. М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2005. 128 с.
6. Тарабан В.В., Сырков А.Г., Быстров Д.С., Вахренева Т.Г. // Материалы 7 Всероссийской конференции-школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)». Воронеж: Изд. «Научная книга», 2009. С. 348—349.
7. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Справочник / Под ред. В.М. Школьников, М.: Химия, 1989. 360 с.
8. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. М.: Мир, 1989. 510 с.
9. Трофимова Т.И. Курс физики. М.: Высшая школа, 2004. 530 с.
10. Плескунов И.В., Быстров Д.С. // Материалы XLVII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск: Изд. НГУ, 2009. С. 225.
11. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзон, Е.Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
12. Syrkov A.G. // Non-ferrous Metals. Nanostructured Metals and Materials. 2006. № 4. Р. 10—16.
13. Вахренева Т.Г., Уразаева М.Р., Сырков А.Г. // Записки горного института. 2007. Т. 170. С. 240—243.
14. Сырков А.Г., Быстров Д.С., Журенкова Л.А. и др. // Цветные металлы. 2009. № 2. С. 79-82.
15. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 263 с.
16. Махова Л.В., Сырков А.Г., Степанова И.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 3. С. 423—428.

Тарабан Владимир Всеволодович — доцент, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет)

Taraban Vladimir V. — the senior lecturer, St. Petersburg State Mining Institute of G.V. Plehanova (Technical university)

Сырков Андрей Гордианович — профессор, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет); тел.: (812) 328-8206; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Syrkov Andrey G. — the professor, St. Petersburg State Mining Institute of G.V. Plehanova (Technical university); phone: (812) 328-8206; e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Быстров Дмитрий Сергеевич — инженер, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет)

Bystrov Dmitry S. — the engineer, St. Petersburg State Mining Institute of G.V. Plehanova (Technical university)

Вахренева Татьяна Геннадьевна — аспирант, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет)

Vakhreneva Tatyana G. — the post-graduate student, St. Petersburg State Mining Institute of G. V. Plehanova (Technical university)