

УДК 531.43./46.+539.388.1; 539.43

## О НАНОСМАЗКАХ В ТРИБОСОПРЯЖЕНИЯХ

*Богорош А. Т., Воронов С. А., Котовский В. Й.*

*Физико-технический институт Национального технического университета Украины  
«Киевский политехнический институт», г. Киев, Украина*

*Уменьшение процесса изнашивания контактирующих поверхностей и снижение величины сил трения в трибосопряжениях состоит в том, что применение наночастиц вместе со смазывающими материалами приводит к изменению свойств жидкой фазы смазки: увеличивает текучесть в капиллярных слоях; увеличивает давление для разрыва масляной пленки за счет упругих свойств сетки наночастиц, возникающей на поверхности трибоконтакта. Изложенные положения являются эвристическими и требуют дополнительной инструментальной оценки тонкими физическими методами, которые нашли подтверждение в результате оценки триботехнических характеристик пар трения на стендах, а также при оценке параметров качества поверхностей трения, металлографических исследованиях проводимых на измерительно-вычислительных комплексах.*

***Ключевые слова:** трение, трибосопряжения, трибоконтакты, наночастицы, фуллерены.*

### **Введение. Постановка задачи**

При повторно-переменных нагрузках и процессах трения, которые одновременно воспринимают и транзитно передают нагрузки, как правило, имеют комплексные повреждения и разрушения сопряжений. Для увеличения срока службы таких сопряжений используют различные смазочные материалы, которые уменьшают износоусталостные повреждения, механическую усталость и фреттинг. Другими словами, для уменьшения процесса изнашивания контактирующих поверхностей и снижения величины сил трения в трибосопряжениях применяются разные смазывающие материалы (СМ). Смазывание применяется в технологических процессах механической обработки, связанной с удалением части материала резанием, как лезвийной, так и абразивной.

Смазочные материалы должны обладать свойствами, адаптированными к конкретному процессу трения: величинам удельной и полной нагрузки в зоне трения; максимальной, средней и объемной температуры; характеру трения в зоне контакта (трение качения, скольжения или смешанное трение); физико-химическими характеристикам материалов пары трения; технологическим и эксплуатационным показателям параметров качества; свойствам окружающей среды и др.

Поэтому **целью** задачи является улучшение работы трибосопряжения с использованием СМ, для чего применяются активные препараты (АП). Оправдано разделение АП: по структуре входящих в их состав активных составляющих; свойствам и характеру действия, основным активным компонентам, оказывающим воздействие на поверхности трения деталей машины. Наиболее перспективными наномодификаторами смазочных и антифрикционных материалов в настоящее время являются наномодификаторы карбонной группы – фуллероидные (или фуллереновые) материалы (ФМ), что обусловлено набором физико-

химических свойств, присущих этой новой алотропной модификации углерода, в которой химическая связь углерода представлена смешанным характером гибридизации ( $Sp^2 - Sp^3$ ) [1].

Многофункциональное воздействие ФМ в зоне трения обеспечивается эффектом, связанным со снижением температуры в зоне трения, поскольку ФМ обладают высокой теплопроводностью и способностью к формированию собственной сетки на поверхности. Следствием снижения температуры в зоне трения является сохранение физико-химических и физико-механических характеристик, как смазочной среды, так и поверхностей трения материалов, особенно при вибрационном трении (знакопеременной смены нагрузок при частотах от 10 до 50 Гц). Из-за повышенной сорбционной способности ФМ к углеводородам они способны удерживать оболочку из адсорбированных молекул компонентов смазки и доставлять их в зону трения, когда наступает истощение их в зоне трибоконтакта из-за десорбции с металлической поверхностью при повышении температуры. Таким образом, происходит предотвращение адгезионного изнашивания трущихся металлических поверхностей, влияние на рабочие поверхности пар трения. Необычное электронное строение, наличие электронной оболочки из делокализованных  $p$ -электронов и высокая нескомпенсированная поверхностная энергия определяют способность заращивать структурные дефекты поверхностного слоя металлов в трибоконтакте, повышая его поверхностную прочность. Скольжение дислокаций в приповерхностной зоне обеспечивает повышение пластичности и текучести, что приводит к большей устойчивости трибопары к схватыванию.

Повышают износостойкость поверхностей пар трения наноккомпозиты, содержащие металлы или полупроводники. Эти материалы привлекают внимание, прежде всего уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника – от десяти до нескольких тысяч. Типичные размеры такого агрегата — от 1 до 10 нм, что соответствует огромной удельной поверхности. Подобные наночастицы отличаются по свойствам (ширине полосы поглощения, спектральным характеристикам, электронному переносу) как от блочного материала, так и индивидуального атома или молекулы, причем полупроводниковые особенно сильно, даже если размер частицы достигает сотен нанометров. Так, при переходе от нанокристалла CdS к макрокристаллу ширина запрещенной зоны уменьшается от 4,5 до 2,5 эВ, время жизни на нижнем возбужденном уровне увеличивается от пикосекунд до нескольких наносекунд, от 400 до 1600°C повышается температура плавления (рис. 1).

Энергетическая зона металла, независимо от размера его частиц, заполнена не вся, поэтому электроны могут переходить на более высокие уровни. У полупроводника же валентная зона заполнена целиком и отделена от зоны проводимости на 2 –3 эВ. Из-за малых размеров полупроводниковых нанокристаллов эти зоны расщепляются, что приводит к эффективному увеличению ширины запрещенной зоны (до 4,5 эВ) [2].

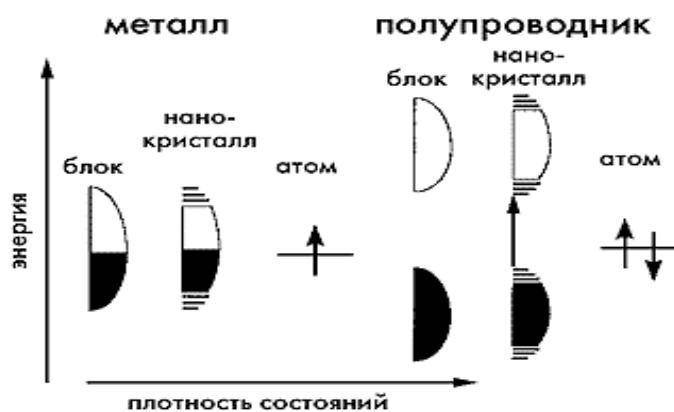


Рис. 1. Заполнение электронных уровней в металле и полупроводнике

Наночастицы проявляют также суперпарамагнетизм и каталитические свойства [3, 4]. При использовании кластеров металлов в качестве катализаторов наночастицы стабилизируют, например, в растворе с помощью поверхностно-активных соединений или на подложке из полимерной пленки. Несмотря на сравнительно невысокую термическую стабильность, полимерные материалы довольно часто

служат матрицей, фиксирующей нанокластеры.

В зависимости от того, какие свойства хотят придать конечному продукту, используют либо прозрачный полимер, либо проницаемый, либо электропроводящий и легко перерабатываемый.

Металлические (и полупроводниковые) нанокластеры можно приготовить по-разному: испарением или распылением металлов, восстановлением их солей и другими способами. В одной из первых работ кластеры серебра, золота или палладия размером 1–15 нм были диспергированы в пленку полистирола (или полиметилметакрилата) в ходе полимеризации жидкого мономера, в который предварительно осаждался металл из паров [5]. Судя по структурным исследованиям, металлические кластеры при этом объединяются в агломераты разной величины – вплоть до нескольких десятков нанометров. Похожую структуру имеют композитные пленки, полученные одновременным осаждением паров металла и плазменной полимеризацией бензола или гексаметилдисилазана [6].

Известен синтез полимерных металлсодержащих нанокомпозитов весьма технологичным способом – совместным осаждением паров металла и/или полупроводника и активного предшественника (парациклофана) с последующей его полимеризацией [7, 8, 9].

Молекулы *n*-циклофана, проходя через пиролизную зону ~600°C, превращаются в активный интермедиат, который осаждается на холодной подложке вместе с атомами металла или молекулами полупроводника. Затем в реакции термической полимеризации или фотополимеризации образуется поли-*n*-ксилилен (или его производные), а в полимерной матрице возникают неорганические наночастицы или кластеры размером от 1 до 20 нм (в зависимости от химической структуры предшественника и условий полимеризации). Частицы, характеризующиеся довольно узким распределением по размерам, в основном локализованы в аморфных областях полимера и организованы в сверхрешетку. А это обуславливает многие чрезвычайно важные электрофизические свойства нанокомпозита (рис. 2).

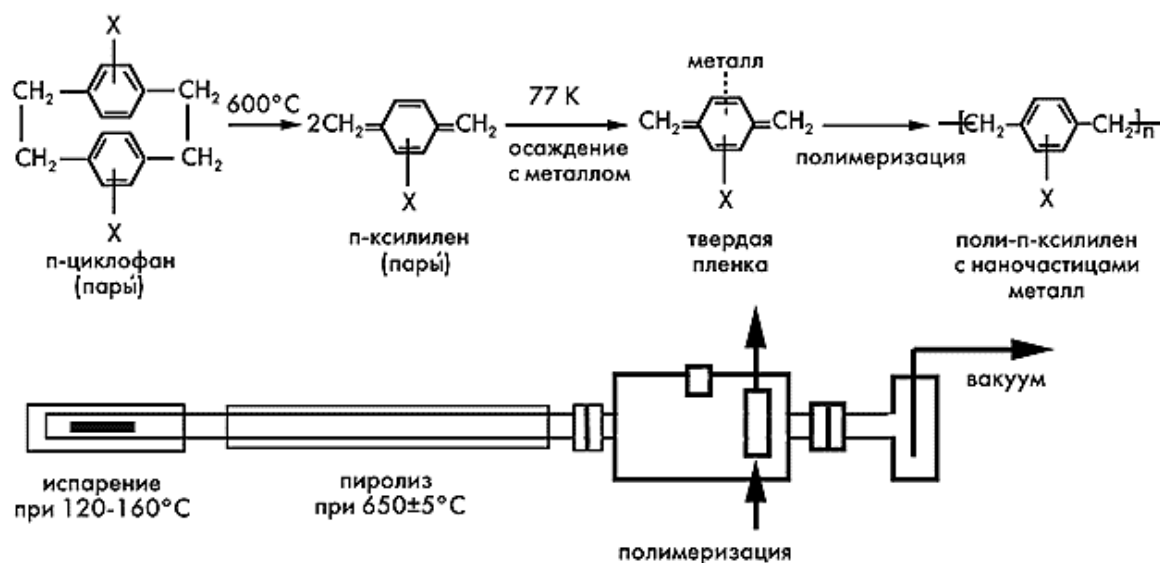


Рис. 2. Схема получения нанокomпозиционных пленок (вверху) и установка для проведения этого процесса. X – разные заместители

Такой способ имеет целый ряд преимуществ по сравнению с другими: он позволяет получать тонкие пленки, содержащие атомы разных металлов и других веществ (например, фуллерен  $\text{C}_{60}$ ); легко варьировать концентрацию компонентов; создавать нанокomпозиты высокой чистоты. Оказалось, что синтезированные этим методом нанокomпозиты на основе разных металлов или полупроводников и поли-*n*-ксилилена обладают необычными фотофизическими, магнитными, каталитическими и сенсорными свойствами. Примечательно, что все они, как выяснилось, определяются концентрацией неорганической составляющей. При низком содержании металла наночастицы не взаимодействуют между собой, поскольку разделены матрицей. В этом случае сопротивление исследуемых пленок максимально –  $\sim 10^{12}$  Ом. Если концентрацию металла увеличить настолько, чтобы возникла перколяция – обмен зарядами между его наночастицами, сопротивление образцов может снизиться до 100 Ом.

### Обсуждение результатов

Проведя не одну серию опытов, мы убедились, что металлсодержащие полимерные нанокomпозиты с такими крайними свойствами по-разному проявляют себя и в каталитических реакциях. В частности, при низком содержании палладия в композиционном материале в катализируемой этим металлом изомеризации 3,4-дихлорбутена *цис*-1,4-изомера образуется в 10 раз больше, чем трансформы (заметим, что такое же соотношение бывает в реакции, когда катализатором служит массивная пластинка палладия). При высокой концентрации палладия выход трансформы увеличивается втрое. Поведение в магнитном поле нашего полимерного нанокomпозита проявляет сходный характер. Так, при вы-

соком содержания в нем железа магнитосопротивление на 40% ниже, чем при низкой концентрации.

Проиллюстрируем еще и сенсорный эффект. Композитная пленка с наночастицами оксида свинца проявляет очень высокую чувствительность к аммиаку, содержащемуся в атмосфере [10]. В его присутствии электрическая проводимость пленки меняется на несколько порядков величины в области концентраций аммиака, измеряемых миллионными долями. Примечательно, что эти изменения обратимы: если аммиак удалить из атмосферы, проводимость пленки возвращается к исходной величине (рис. 3).

Предварительно проведенные исследования физико-механических свойств тугоплавких наноструктурных тонких пленок показали, что в процессе работы углеводородного материала в результате его деструкции в объеме масла накапливается водород способный,

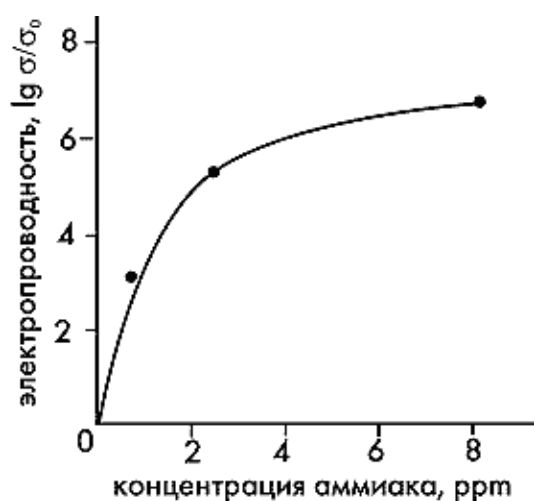


Рис. 3. Изменение относительной электропроводности пленки поли-*n*-ксилилена, содержащей наночастицы оксида свинца, в зависимости от содержания аммиака в атмосфере

адсорбируясь на поверхности металла, диффундировать в его объем; при этом резко снижаются механические свойства материала [11]. Подготовленные специальным образом фуллероидные материалы способны конкурировать в отношении сорбции водорода с металлом, причем сорбционная способность их на порядки выше. Тем самым возможна протекторная защита металла в трибоконтакте от водородного воздействия.

На этапе приработки воздействие наномодификатора способно существенно снизить время достижения равновесной

шероховатости за счет быстрого микроабразивного износа рабочих поверхностей. Это приводит к снижению времени воздействия повышенной температуры на локальных температурных вспышек приводящих к деструкции СМ. Присутствие ФМ в СМ способствует снижению абразивного износа, обусловленного появлением твердых оксидов металла в трибосопряжениях. Оксиды образуются из-за присутствия молекулярного кислорода в СМ. Однако ФМ является хорошим сорбентом  $O_2$ , причем сорбция носит характер хемосорбции, которая в зоне трибоконтакта при максимальных температурах завершается реакцией  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ , что приводит к общему снижению  $O_2$  в объеме масла, и, как следствие, к замедлению роста оксидных пленок до толщин, способных к самоотслоению из-за различия в коэффициенте термического расширения, где также

образуются кавитационные пузырьки. Центрами возникновения кавитационных пузырей являются наночастицы, которые воспринимают энергию кавитационного удара и, в силу своей термобароустойчивости и особенностей строения электронной оболочки, аккумулируют её в виде возбужденных состояний электронов [12]. В последующем диссипация этой энергии происходит за счет испускания низкоэнергетичных фононов, не способных вызвать разрушение материала трущихся поверхностей или молекул смазки. Увеличение поверхностной прочности и микротвердости в трибоконтакте за счет закрепления дислокаций в материале трущихся поверхностей на расстояниях, соответствующих размерам наночастиц, т. е. создание стабильной “сетки” взаимодействующих дислокаций, что приводит к резкому увеличению прочности материала. Износ протекает по зернам без вырывов и образования дефектов. Создание стабильной “вторичной структуры”, поскольку размер частиц как раз совпадает с толщиной нанозоны упруго-пластичной деформации – 10 ...100 нм. Кроме этого, уменьшается вероятность “схватывания” трущихся поверхностей за счет: быстрой сорбции на возникающих участках ювенильной поверхности частиц, обладающих большой нескомпенсированной поверхностной энергией, и, как следствие, уменьшения вероятности встречи двух участков ювенильной поверхности; препятствования гомогенизации среды между трущимися поверхностями, которая приводит к возникновению контакта сразу на большой площади (отсутствует эффект “слипания” поверхностей в процессе полировки при чрезмерном измельчении абразива); так как наночастицы обладают экстремально высокой прочностью и не подвергаются измельчению в трибоконтакте; создание “слоёв скольжения” – поскольку полидисперсные фуллероидные наночастицы не претерпевают структурные изменения даже при сверхвысоких давлениях, а также препятствуют соединению частиц металла.

Наиболее существенный эффект уменьшения процесса изнашивания контактирующих поверхностей и снижения величины сил трения в трибосопряжениях состоит в том, что применение наночастиц вместе со смазывающими материалами приводит к изменению свойств жидкой фазы смазки, в том числе:

- увеличение текучести в капиллярных слоях за счет пассивации поверхности;
- увеличение давления, необходимого для разрыва масляной пленки за счет упругих свойств сетки наночастиц, возникающей на поверхности трибоконтакта;
- предотвращение деструкции молекул масла за счет поглощения высокоэнергетичных фононов, возникающих при микровспышках температуры вследствие соприкосновения неровностей трущихся поверхностей и последующего испускания низкоэнергетичных фононов, неспособных вызвать деструкцию молекул масла.

### **Выводы**

Выше изложенные положения отчасти являются эвристическими, поскольку требуют дополнительной инструментальной оценки тонкими физическими ме-

тодами. Однако основные моменты нашли подтверждение в результате оценки триботехнических характеристик пар трения на стендах, а также при оценке параметров качества поверхностей трения, металлографических исследованиях проводимых на измерительно-вычислительных комплексах. Дальнейшие исследования могут быть перспективными для использования фуллеренных материалов в приборостроении там, где имеет место трибофатика, в том числе в результате термосилового взаимодействия твердого тела с другим твердым телом, где смазочным материалом не может быть жидкая или газовая фаза из-за повреждений твердого тела изнашиванием, питтингообразованием, эрозией, коррозией и др.

### **Литература**

1. www.rusekotrans.ru
2. Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I. // J. Chem. Phys. – 1994. - V. 98. - P. 7665 – 7673.
3. Barthelemy A., Fert A., Morel R., Steren L. // Phys. World. – 1994. - V.7. - P. 34 – 38.
4. Satterfield C.N. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2nd ed. N.Y., 1991.
5. Klabunde K.J., Habdas J., Cardenas-Trivino G. // Chem. Mater. - 1991. - V.5. - P. 947 – 952.
6. Heilmann A., Hamann C. // Progr. Colloid Polym. Sci. - 1991. - V. 85. - P. 102 – 112.
7. Gerasimov G. N., Sochilin V. A., Chvalun S. N. et al. // Macromol. Chem. Phys. - 1996. - V. 197. - P. 1387 – 1393;
8. Hopf H., Gerasimov G. N., Chvalun S. N. et al. // Adv. Mater. - 1997. - V. 3. - P. 197 – 201;
9. Nikolaeva E. V., Ozerin S. A., Grigoriev E. I. et al. // Mat. Sci. Eng. C-Bio. - 1999. - V. 8 – 9. - P. 215 – 223.
10. Герасимов Г. Н., Григорьев Е. И., Григорьев А. Е. и др. // Хим. физика. – 1998. – Т. 17. – С. 168 – 173.
11. Богорош А. Т. Исследование физико-механических свойств тугоплавких наноструктурных тонких пленок / А. Т. Богорош, С. А. Воронов, В. М. Сокол // Мысль. Израиль, Арад. – 2008. – № 8. – С. 69 – 78.
12. Воронов С. О. Сучасний стан ринку нанотехнологій / С.О. Воронов, В.Й. Котовський // Вісті академії інженерних наук України. – 2005. – № 1 (24). – С. 39 – 42.

*Надійшла до редакції  
17 жовтня 2013 року*

© Богорош А. Т., Воронов С. А., Котовський В. Й., 2013