

На правах рукописи

НАЗАРОВА
Елена Александровна

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АММОНИЕВЫХ И
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА
ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ (Al, Cu, Ni)**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Научный

Сырко́в Андрей Горди́анович

руководитель: доктор технических наук, профессор, профессор кафедры общей и технической физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Официальные

Пак Вячеслав Николаевич

оппоненты: доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена»

Салтыков Сергей Николаевич

доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Липецкий государственный технический университет»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Защита состоится 14 июня 2016 г. в _____ часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.230.07 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГТИ(ТУ) и на сайте организации по следующей ссылке <http://technolog.edu.ru/documents/file/2906-2016-03-24-08-54-39.html>.

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Справки по тел.: (812) 494-93-75; факс: (812) 712-77-91; e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат диссертации разослан « _____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.230.07,
доктор технических наук, профессор

И.Б. Пантелеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последние годы в физической химии довольно интенсивное развитие получили такие разделы как физическая химия поверхностных явлений (в том числе адсорбции) и физическая химия различных наноструктур. Это связано с потребностями научно-технологического прогресса в области когнитивных технологий, включая нанотехнологии. Характерным для перечисленных выше и смежных с ними актуальных разделов физической химии является то, что на современном этапе наряду с задачей соотнесения свойств веществ с их строением физическая химия активно занимается и обратной задачей прогнозирования строения соединений с заданными свойствами.

Изучение влияния адсорбции различных веществ и строения поверхностного слоя на химические и физико-механические свойства металлов является важнейшей фундаментальной проблемой современной физикохимии конденсированного состояния. В частности, это относится к адсорбции четвертичных соединений аммония (ЧСА) на поверхности алюминия, меди и никеля. Порошки названных металлов широко применяются в составе светоотражающих, антикоррозионных, термостойких и декоративных покрытий. Есть сведения о том, что добавки дисперсной меди или алюминия с модифицированной поверхностью перспективны для улучшения антифрикционных свойств смазочных материалов.

Выявление взаимосвязи свойств гетерогенных систем (например, наноструктурированных смазок) с закономерностями адсорбции на границе раздела фаз и с адсорбционно-химическими характеристиками поверхностно-модифицированных металлов, входящих в состав этих систем, необходимо для понимания механизма физико-химических процессов, происходящих в системе металл-смазка.

Диссертационное исследование выполнено в рамках тематического плана фундаментальных исследований по государственным заданиям Минобрнауки России, проекты №5279 и № 8635 (2012-2013), гранта Правительства СПб для аспирантов (диплом серия ПСП №13313, 2013) и госконтракта № 14.577.21.0127 по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

Степень разработанности темы. В последние пятнадцать лет показано, что последовательная (совместная) хемосорбция на металлах триамина и алкамина – препаратов на основе ЧСА с разноразмерными молекулами – приводит к синергетическому изменению свойств поверхности и является эффективным методом регулирования водоотталкивающих, антифрикционных свойств металла и его скорости окисления на воздухе.

Однако, до сих пор недостаточно изучены возможности твердотельного гидридного синтеза металлов для регулирования удельной поверхности и органофильных свойств дисперсных меди и никеля. Кроме того, для металлов, адсорбционно-модифицированных нанослоями ЧСА, не были получены трехмерные зависимости антифрикционных свойств от гидрофильности и скорости окисления металлов, а также – не описаны зависимости фундаментальных трибологических характеристик жидкой смазки (коэффициента и силы трения) от водоотталкивающих свойств металла-добавки.

Цель работы – установить и описать закономерности влияния адсорбции четвертичных соединений аммония и алкилгидридсилоксанов на водоотталкивающие и трибологические свойства металлов (Al, Cu, Ni).

Основные задачи исследования:

1 Установить влияние адсорбции ЧСА на водоотталкивающие свойства металла, а также – на трибологические характеристики системы металл-смазка.

2 Описать и проанализировать нелинейную взаимосвязь коэффициента трения в Al-содержащих трибосистемах и водоотталкивающих свойств адсорбционно-модифицированного металла.

3 Обосновать целесообразность использования трехмерных зависимостей D – a – $c.o.$ (D – интегральный показатель трения, a – адсорбция паров воды на металле, $c.o.$ – скорость его окисления) для учета влияния на D адсорбционно-химических характеристик поверхностно-модифицированного металла (Al, Cu, Ni) и для решения теоретических и практических задач физикохимии контактного взаимодействия в трибосистемах.

4 Изучить воздействие метана в составе газовой среды (газа-носителя) на гидрофобность и величину удельной поверхности металлических продуктов гидридного синтеза и предложить механизм влияния метана на структурно-химические свойства получаемых дисперсных металлов.

5 Проанализировать стабильность трибохимических свойств системы адсорбционно-модифицированный металл – смазка и сформулировать физико-химические условия формирования трибосистем, содержащих добавки дисперсных металлов, которые устойчивы к длительному воздействию механических нагрузок.

Научная новизна. Впервые проведено теоретическое и экспериментальное рассмотрение взаимосвязи строения адсорбционного слоя ЧСА (триамона и алкамона) на дисперсных металлах, уровня их водоотталкивающих свойств и фундаментальных трибологических характеристик (силы и коэффициента трения) соответствующих систем металл-смазка. Экспериментально обнаружена и аппроксимирована аналитическим выражением на основе линейной функции и функции Гаусса зависимость между коэффициентом трения и величиной $1/a$, отражающей водоотталкивающие свойства адсорбционно-модифицированного металла в Al – содержащих трибосистемах. Построены пространственные кривые в координатах D – a – $c.o.$, позволяющие по адсорбционно-химическим характеристикам поверхностно-модифицированных металлов отслеживать снижение трения в трибологической паре со смазкой. Процессы гидрофобизации, развития поверхности при сохранении химической устойчивости металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза, формируемых в газовой среде метана, связаны с хемосорбцией последнего на всех стадиях синтеза и возникновением гетероатомного взаимодействия между металлом и кремнием поверхностной карбосилоксановой пленки со смещением электронной плотности по схеме $M \rightarrow Si$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследование изменения структуры и свойств поверхности веществ в результате адсорбции инородных молекул неразрывно связано с решением целого ряда теоретических и прикладных задач физической химии поверхностных явлений. Адсорбция различных соединений, обладающих донорно-акцепторными свойствами, на поверхности металлов играет важную роль в процессах катализа, коррозии, смачивания, смазки, создания новых наноструктурированных, антифрикционных материалов и других функциональных материалов. ЧСА, адсорбированные на металлах, представляют собой интересные объекты с точки зрения изучения и использования синергетических эффектов и нелинейных свойств системы металл-адсорбат. Выбранные металлы (Al, Cu, Ni) широко используются как конструкционные материалы, в дисперсном состоянии применяются как полезные добавки к композициям различного назначения. Изучение закономерностей влияния адсорбции триамона и алкамона – препаратов отечественного производства – на свойства поверхности металлов актуально с точки зрения создания импортозамещающих технологий антифрикционных и высокогидрофобных материалов.

Методология и методы исследования. В качестве исходных дисперсных металлов выбраны Al-порошки марки ПАП – 2 с удельной поверхностью $2,6 \pm 0,2$ м²/г (БЭТ), порошок меди ПМ1 с поверхностью $0,34 \pm 0,02$ м²/г и порошок никеля ПНК – УТЗ с поверхностью $0,50 \pm 0,10$ м²/г. Используемые в работе режимы модифицирования поверхности металлов, по данным электронной микроскопии, не приводят к заметному изменению формы и размера частиц. Порошки металлов обрабатывали в парах алкамона (А), триамона (Т) и

гидрофобизирующей жидкости ГКЖ – 94 на основе этилгидридсилоксана (далее - ГКЖ) при комнатной температуре по различным программам адсорбции А, Т, ГКЖ. Состав полученных образцов с адсорбированными аммониевыми или кремнийорганическими соединениями определяли методами EDX - спектроскопии (аналитическая приставка EDAX/TSL, режим съемки – 6 кВ) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА, прибор “Bruker S4 Explorer”). Энергии связи электронов химических элементов в поверхностном слое определяли методом РФЭ – спектроскопии. Измерения РФЭ – спектров проводили на приборе Escalab 220iXL (университет г. Лейпцига). Погрешность определения энергии связи характеристического уровня составляла 0,1 эВ. Оценку водоотталкивающих свойств образцов проводили по величине адсорбции паров воды (а), измеренной гравиметрически эксикаторным методом при относительном давлении паров $p/p_0 = 0,98 \pm 0,02$. В качестве основы смазки с введенными порошками металлов применяли масло И-20. Силу трения ($F_{тр}$) и коэффициент трения (f) определяли в изотермических условиях на машине трения ДМ-29М с трибологической парой сталь Ст45 (ГОСТ 1050 – 88) – бронза Бр АЖ 9-4 (ГОСТ 18175 – 78), содержащей масло И-20 с добавками (0,5 – 1,0 мас %) адсорбционно-модифицированных металлов. Данные трибологических измерений сопоставляли с результатами измерений на машине трения МТУ – 01 Центра коллективного пользования высокотехнологическим оборудованием Горного университета. В МТУ – 01 улучшение антифрикционных свойств смазки регистрируется по уменьшению момента силы трения в трибосистеме. Кроме того, учитывали измерения интегрального показателя трения D , пропорционального силе трения, методом акустической эмиссии с помощью сертифицированного прибора АРП – 11 в диапазоне частот 20 – 300 кГц по ГОСТу 27 655 – 88. В качестве добавки к смазке исследовались следующие порошки металла (М): М/Т и М/А – образцы с хемосорбированным триамоном или алкамоном соответственно; М/(А+Т) – образец, обработанный смесью алкамона и триамона; М/Т/А – образец с последовательно хемосорбированными на металле триамоном и алкамоном, а также образцы вида М/А/Т (изменена последовательность нанесения А и Т) и М/Т/Т (с нанесенными друг за другом двумя слоями низкомолекулярного ($C_1 - C_2$) триамона). Алкамон имеет существенно более крупные алкильные радикалы ($C_{16} - C_{18}$) в строении катиона ЧСА. Математическая обработка результатов и построения зависимостей производились с применением вычислительных пакетов MathCad и Origin 6.0.

Положения, выносимые на защиту.

1 Совокупность результатов о влиянии строения адсорбционного слоя на дисперсном алюминии аммониевых соединений (триамона и алкамона) на коэффициент трения и силу трения в Al-содержащих трибосистемах, а также формула взаимосвязи коэффициента трения и водоотталкивающих свойств дисперсного металла.

2 Закономерность немонотонного изменения интегрального показателя трения D металлосодержащей смазки, где добавленный металл ($M=Ni, Cu, Al$) по разной программе поверхностно модифицирован аммониевыми препаратами (триамоном и алкамоном), которая заключается в том, что аномальное увеличение D по мере роста водоотталкивающих свойств металла наблюдается для систем с добавками на основе никеля; зависимости для систем с Ni- и Cu- добавками характеризуются экстремумом с $D_{max} \approx 1700$ и $D_{min} \approx 270$ соответственно; зависимость для всех металлов может быть описана и объяснена с использованием суперпозиции линейной функции и функции Гаусса.

3 Эффект возрастания величины удельной поверхности и гидрофобности металлических продуктов (Cu, Ni, Fe) при осуществлении твердотельного гидридного синтеза в среде метана и объяснение механизма эффекта блокированием гидрофильных центров поверхности на всех стадиях синтеза за счет хемосорбции метана.

Достоверность результатов подтверждается данными современных физических и физико-химических методов исследования адсорбционно-модифицированных металлов

(РФЭ-, EDX-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа), взаимосогласованностью и соответствием ряда результатов литературным данным, успешной апробацией результатов на международных выставках и научных форумах, а также – независимым подтверждением корректности построенных графиков и высокого уровня антифрикционных свойств трибосистем, обеспечиваемого добавками металлов, которые получены с использованием адсорбции ЧСА, при практической реализации результатов работы.

Апробация результатов. Результаты исследований были представлены и обсуждались на следующих конференциях: четвертой Международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии» (Ижевск, 2013 г.); Всероссийской молодежной конференции «Инновации и технологии Прикаспия» (Астрахань, Астраханский госуниверситет, 2012 г.); II Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» (СПб, РГПУ им. А.И. Герцена, 2013 г.); научно-практической конференции с международным участием «Неделя науки СПбГПУ» (2–7 декабря 2013 г.); научной конференции, посвященной 186-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ) (2–3 декабря 2014 г.); на международном симпозиуме «Нанофизика и наноматериалы» (СПб, 24-25 ноября 2015г.). Выявленные закономерности формирования Si-C-содержащих металлических продуктов в среде метана позволили предложить «Способ получения поверхностно-наноструктурированного металлического материала», новизна которого подтверждена выдачей патента РФ №2570599. Данная разработка отмечена большой золотой медалью и дипломом I степени на Международной выставке НИ-ТЕСН-2015 (СПб, март 2015 г.) и серебряной медалью на Международной выставке «Крым-НИ-ТЕСН-2014» (Севастополь, сентябрь 2014 г.).

Реализация результатов работы. Полученные в диссертации трехмерные зависимости D-a-c.o. использованы в ЗАО «Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством» для отбора присадок к смазке и увеличения ресурса работы трансмиссии в узлах оборудования горно-обогачительных предприятий химической промышленности, что подтверждено актом о внедрении.

Личный вклад автора заключается в участии в опытах по синтезу образцов, характеристике их свойств, проведении трибологических испытаний, интерпретации и математической обработке полученных результатов. Лично на машине трения МТУ-01 подтвержден синергетический эффект при введении в смазку алюминия с ЧСА, адсорбированными из смеси триамина и алкамина. Предложены схемы строения адсорбционного слоя на алюминии, отвечающие различным программам нанесения ЧСА.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 11 научных работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах (3 – в издании ВАК), 2 статьи и 4 материалов и тезисов доклада в сборниках трудов всероссийских и международных конференций, 1 патент.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 139 страницах, содержит 43 рисунка и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

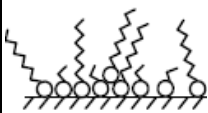
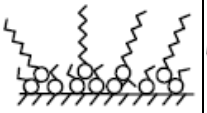
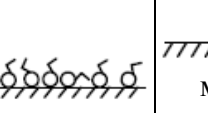
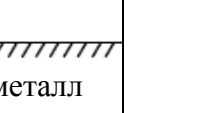
В главе 1 помещен обзор литературы, где анализируются известные данные об адсорбции ЧСА на различных поверхностях и предлагаемые механизмы хемосорбции. Рассматриваются физико-химические аспекты теории контактного взаимодействия различных материалов. Обсуждаются методы адсорбционного модифицирования металлов, основанные на принципах молекулярного наслаивания, и гидридный синтез поверхностно-наноструктурированных металлов. В главе 2 описаны использованные в работе объекты и

методы исследования. В главе 3 анализируется влияние адсорбции ЧСА на водоотталкивающие свойства металла и трибологические характеристики системы металл-смазка. В главе 4 рассматривается влияние газовой среды на гидрофобность и структурные характеристики металлических продуктов гидридного синтеза. В приложениях к диссертации помещены копии дипломов, полученных за научные разработки, акта о внедрении, информация о патенте РФ по теме диссертации, примеры математической обработки результатов.

Влияние адсорбции четвертичных соединений аммония на водоотталкивающие свойства металла и трибологические характеристики системы металл-смазка.

Впервые проведено сопоставление схемы адсорбции триамона и алкамона на металле, величины адсорбции паров воды на полученных металлических порошках и фундаментальных трибологических характеристик (f , $F_{тр}$) соответствующих систем металл-смазка. Из данных таблицы 1 следует, что при одинаковых нагрузках коэффициент трения f и сила трения $F_{тр}$ минимальны для системы, в которой металл модифицирован путем адсорбции ПАВ из смеси паров алкамона и триамона (А+Т). Как и в более ранних работах (Сырков, Ремзова, Назарова), где измерялся интегральный показатель трения D трибосистемы, отчетливо прослеживается синергетический эффект в изменении f и $F_{тр}$. Результаты, приведенные на рисунке 1 и в таблице 1, наглядно иллюстрируют, что обработка алюминия смесью (А+Т) дает лучший антифрикционный эффект, чем адсорбция каждого из компонентов (А или Т) по отдельности. Например, при добавке к маслу порошка $Al/(A+T)$ сила трения снижается почти на 16 %. При использовании добавки Al/A $F_{тр}$ снижается на 1,4%, а случае добавки Al/T $F_{тр}$ даже несколько увеличивается (на 0,13%) по сравнению с исходным маслом И-20 (таблицы 1,2).

Таблица 1 – Сопоставление адсорбции паров воды на поверхностно-модифицированном металле (ПАП-2) с величинами трибологических характеристик системы металл-смазка (f , $F_{тр}$, D) и со схемой адсорбции ЧСА (σ – молекула А, δ – молекула Т)

Вид добавки металла к маслу И-20	Al/(A+T)	Al/T/A	Al/A	Al/T	Al
Адсорбция паров воды (а) на металле	0,0013	0,0016	0,0022	0,0017	0,0023
Величина 1/а	769	625	455	588	435
Коэффициент трения f (N=3,5 кН)	0,0075	0,0079	0,0089	0,0087	0,0101
Изменение $F_{тр}$, % (N=5 кН)	-15,95	-3,69	-1,46	0,13	12,6
Интегральный показатель D	300	1000	910	780	1690
Схема адсорбции ЧСА на металле			По Абрамзону 		

По мере снижения измеренной величины адсорбции воды (а) на изученных порошках металлов, а, значит, с ростом их гидрофобности ($\sim 1/a$), как видно из данных таблицы 1 и рисунка 1, происходит уменьшение силы и коэффициента трения в системе металл-смазка. Эта тенденция, в основном соблюдается и при изменении интегрального показателя D , определенного акустическим методом (таблица 1, рисунок 2). То, что достаточно

гидрофобная добавка Al/T/A не приводит к уменьшению D по сравнению с Al/A и Al/T, говорит о том, что в условиях осуществления метода есть более существенные факторы, чем гидрофобность поверхности металла-добавки.

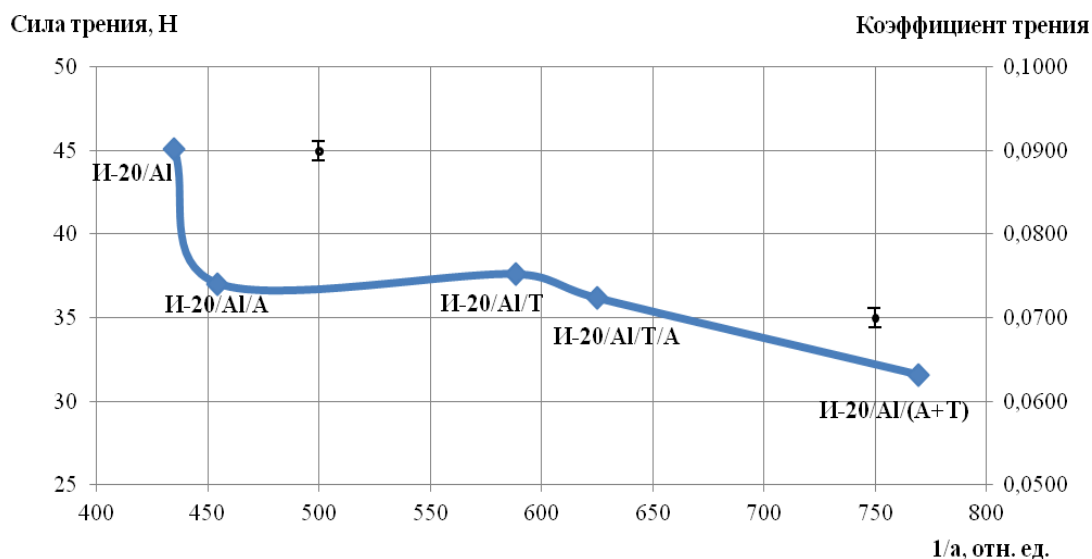


Рисунок 1 – Зависимость $F_{тр}$ и f от величины $1/a$, где a – адсорбция паров воды на Al-добавке, модифицированной в парах ЧСА ($N = 5$ кН, $P = 17$ МПа)

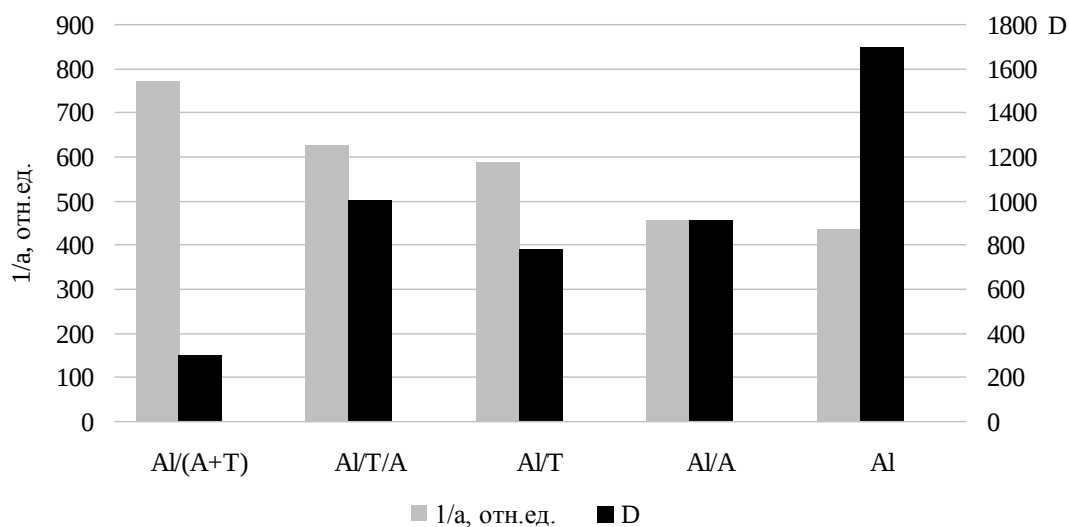


Рисунок 2 – Влияние адсорбционного модифицирования Al-порошка на гидрофобность металла ($\sim 1/a$) и показатель трения D трибосистемы со смазкой типа металл-масло И-20 (давление $P = 47$ МПа)

Синергетический эффект, обсуждавшийся выше на примере добавок вида Al/(A+T), Al/A и Al/T, наиболее ярко проявляется, когда о нем судят, измеряя показатель D, пропорциональный силе трения, акустическим методом (рисунок 2). Значение D, достигаемое в системе с добавкой Al/(A+T), в разы меньше, чем при использовании добавок Al/A или Al/T: $D_1=300$, $D_2=910$ и $D_3=780$ соответственно. Обеспечиваемое установкой для акустического метода нагрузочное давление P почти в 3 раза выше, чем на применяемой машине трения ДМ29М (47 и 17 МПа соответственно). В этом, на наш взгляд, состоит

основная причина того, что на рисунке 2 наблюдается более резкое снижение трения в системе с добавкой Al/(A+T), чем на рисунке 1.

Согласно развиваемым представлениям, при высоких нагрузочных давлениях, когда жидкая смазка (И-20) выдавливается из зоны контакта пары трения и система приближается к режиму «сухого трения», антифрикционные свойства системы в значительной мере определяются характеристиками поверхности самой твердой добавки. Исходя из этих представлений, становится также понятным, почему в более мягких условиях трения (рисунок 1) несколько смазываются эффекты, обусловленные физико-химической природой поверхности Al-добавки, по сравнению с данными рисунка 2.

Таблица 2 – Влияние вида Al-добавки (0,5 мас %) на уравнение взаимосвязи $F_{тр} = \Phi(N)$ и изменение $F_{тр}$ ($\Delta F_{тр}$) относительно исходного масла И-20

№	Al - добавка (смазка)	Уравнение $F_{тр} = \Phi(N)$	R^2	$\Delta F_{тр}(ср),$ %	$\Delta F_{тр}$ ($N=5кН$), %	f ($N = 3.5 кН$)
1	Al/(A+T)	$y = 0,037x + 12,47$	0,991	-11,41	-15,92	0,0075
2	Al/T/A	$y = 0,048x + 10,81$	0,992	-7,75	-3,69	0,0079
3	Al/A	$y = 0,050x + 12,05$	0,997	-1,05	-1,4	0,0089
4	И-20 (без добавки)	$y = 0,050x + 12,29$	0,994	0	0	0,0089
5	Al/T	$y = 0,050x + 11,86$	0,999	-1,52	0,13	0,0087
6	Al/T/T	$y = 0,051x + 11,59$	0,994	-1,59	0,89	0,0086
7	Al/A/T	$y = 0,050x + 12,68$	0,992	1,96	3,95	0,0085
8	Al (ПАП-2)	$y = 0,065x + 11,74$	0,997	12,61	20	0,0101

Анализ данных таблицы 2 показывает, что линейная взаимосвязь между силой трения в трибосистеме и величиной нагрузки N , вытекающая из закона Амонтона-Кулона, зависит от вида добавки металла, а, точнее говоря, от того, какие ЧСА и по какой схеме адсорбированы на алюминии. Максимальное снижение силы трения $\Delta F_{тр}(ср)$, усредненное при изменении нагрузки от 0,5 до 5 кН, и $\Delta F_{тр}$, наблюдаемое при самой высокой нагрузке 5 кН, соответствует добавкам вида Al/(A+T) и Al/T/A. Для этих добавок, содержащих в поверхностном слое оба вещества-модификатора (А и Т), характерны наименьшие коэффициенты пропорциональности (0,037 и 0,043) и относительно невысокие значения R^2 – степени достоверности линейной корреляции. Таким образом, в системах содержащих Al-добавки, где триамон и алкамон адсорбированы из смеси компонентов либо последовательно адсорбированы на металле, наиболее выражена нелинейность свойств среди восьми изученных систем (таблица 2).

Полученные результаты расширяют представления о нелинейных свойствах систем металл-смазка в которых на металле адсорбированы разноразмерные ЧСА – триамон (C_{1-2}) и алкамон ($C_{16} - C_{18}$). В частности, они дополняют недавно опубликованные данные для аналогичных систем, где показано, что величина трибологической характеристики D уменьшается по мере нарастания нелинейности компоненты в зависимости D от $1/a$, где a – адсорбция воды на Al-добавке [Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 16. №2. 215 (2014)].

Зависимость между коэффициентом трения f и величиной $1/a$, отражающей гидрофобные свойства поверхности металла-наполнителя, для Al-содержащих трибосистем передается уравнением вида:

$$f = 0,011 - 4,7 \cdot 10^{-6} \cdot x + 1,931 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0,02 \cdot (x - 435)^2).$$

Из данных таблицы 3 следует, что расчетные значения f хорошо совпадают с экспериментально измеренными величинами f , средняя относительная погрешность аппроксимации составляет 1,7%.

Таблица 3 – Сопоставление экспериментальных значений f для Al-содержащих трибосистем и расчетных значений f , вычисленных по предложенному уравнению $f=f(1/a)$

Вид порошка-наполнителя (1мас%)	1/a	f (эксп)	f (расч)
Al/T	588,2	0,0087	0,00824
Al/A	454,6	0,0089	0,00886
Al/ (A+T)	769,2	0,0075	0,00738
Al	434,8	0,0101	0,01089
Al/T/A	625,0	0,0079	0,00806

Приведенные результаты показывают, что взаимосвязь между опытными значениями f и величиной $1/a$ может быть описана в виде суперпозиции линейной функции и функции Гаусса («гауссианы»). Ранее для аналогичных систем была успешно аппроксимирована взаимосвязь интегрального показателя трения D и $1/a$ с помощью такого же набора функций (Сыркин, Тарабан, Фадеев). Изложенные факты свидетельствуют о подобии зависимостей $f=f(1/a)$ и $D=D(1/a)$.

В случае добавки к смазке поверхностно-модифицированных порошков на основе меди или никеля зависимость $D=D(1/a)$ удовлетворительно аппроксимируется выражением:

$D(x) = A + B \cdot x + C \cdot \exp(-k \cdot (x - x_0)^2)$, где $x=1/a$, x_0 , как правило, соответствует значению аргумента для экстремума зависимости.

При варьировании вида металла в добавке (Ni, Cu, Al) характеристические параметры A , B , C , k принимают следующие значения (таблица 4).

Таблица 4 – Значения характеристических параметров в уравнении $D=D(x)$ в зависимости от металла-добавки к маслу И-20

Параметр	Вид металла		
	Al	Cu	Ni
A	0	3080	-387
B	4,50	-51,3	16,9
C	655	-834	1290
k	0,03	-2	-0,25

Приведенные в таблице 5 данные показывают возрастание нелинейных эффектов во взаимосвязи $D=D(1/a)$, в зависимости от вида металла, в ряду: Al, Cu, Ni.

Таблица 5 – Усиление ($\rightarrow$) нелинейности в зависимостях D от $1/a$ ($R_{лин}$ – коэффициент линейной корреляции) и структурно-химические характеристики порошков металлов

Вид металла	$R_{лин}$	Средняя уд. поверхность порошка, м ² /г	Содержание углерода (EDX) в поверхностном слое исходного металла, ат. %
Al	0,750	2,62±0,10	33,8
Cu	0,684	0,34±0,02	4,71
Ni	0,077	0,50±0,04	8,46

Графики изменения D с ростом водоотталкивающих свойств ($\sim 1/a$) добавки на основе меди и никеля приведены на рисунке 3.

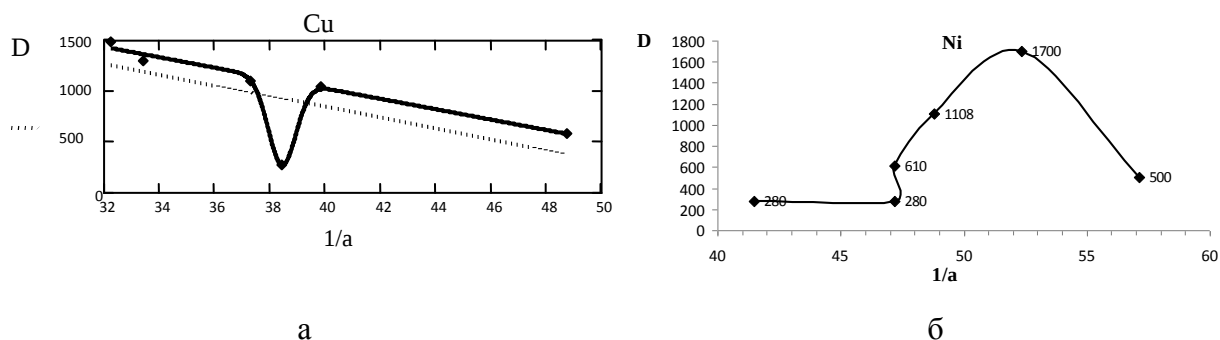


Рисунок 3 – Зависимость интегрального показателя трения D от величины $1/a$ для смазки с модифицированными порошками на основе а) меди; б) никеля

В работе автора показано, что в функциональной взаимосвязи $D=D(a)$, где a – адсорбция паров воды на добавке, нелинейность усиливается, в зависимости от вида металла, в последовательности Al, Cu, Ni [Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 14. №4. 448 (2012)]. Возрастание нелинейных эффектов в аналогичных металлосодержащих трибосистемах от алюминия к никелю, таким образом, является общей особенностью изученных зависимостей $D=D(1/a)$ и $D=D(a)$.

Использование нормированных координат (D/D_{cp} и a/a_{cp}) позволяет на одном графике представить зависимость трибологической характеристики системы от гидрофильных свойств ($\sim a$) металла-добавки для Ni-, Cu-систем и Al-содержащей системы, в которой адсорбция паров воды на Al-добавке на порядок ниже, чем на Ni- и Cu-добавках.

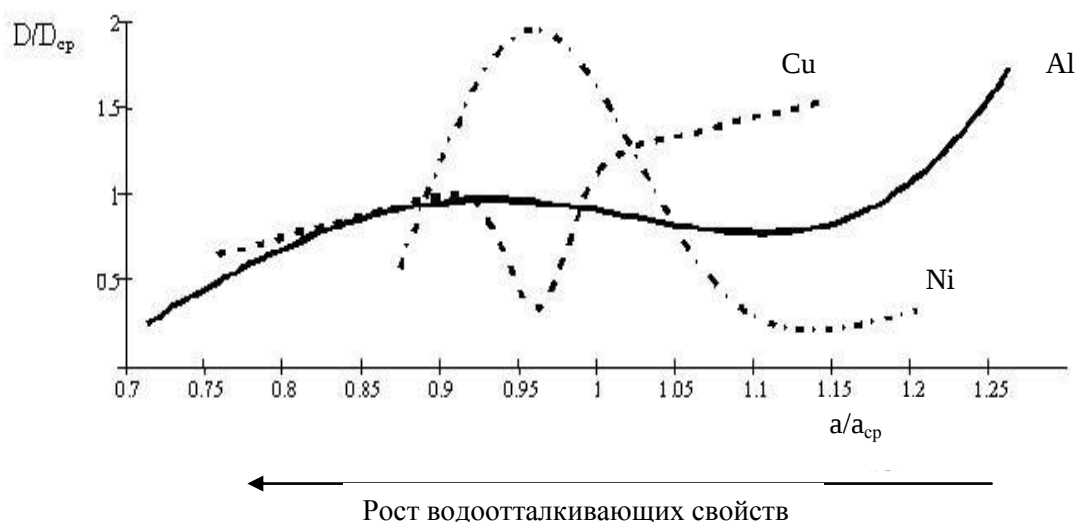


Рисунок 4 – Зависимость в нормированных координатах интегрального показателя трения D от a_{H_2O} для трибосистем, содержащих поверхностно-модифицированные порошки Al, Cu, Ni (D_{cp} и a_{cp} – средние значения D и a в изученном интервале соответственно)

Рисунки 3,4 иллюстрируют немонотонное изменение интегрального показателя D металлосодержащей смазки, где металл ($M=Ni, Cu, Al$) содержит адсорбированные по различным программам аммониевые препараты (триамон и алкамон). Отметим аномальное увеличение D по мере роста водоотталкивающих свойств металла-добавки левее максимума на рисунке 3 б и правее максимума на рисунке 4 для Ni-содержащих систем. Последние характеризуются экстремумом с $D_{max} = 1700$ (добавка Ni/T). Для Cu-содержащих систем наблюдается зависимость $D=D(1/a)$ с $D_{min}=270$ (добавка Cu/T/A).

По-видимому, необычное поведение систем, содержащих поверхностно-модифицированный карбонильный никель ПНК, не может быть объяснено возрастанием удельной поверхности порошка металла (см. таблицу 5) по сравнению с добавками на основе других металлов (Al, Cu). Очевидно, что триамон, адсорбированный на никеле ПНК, придавая поверхности металла гидрофобные свойства, не способен обеспечить хорошую адгезию нанесенного ПАВ к металлу и к используемому маслу И-20. Ситуация улучшается, когда адсорбция ПАВ ведется из смеси паров триамона и алкамона, за счет структурного соответствия активных центров поверхности и молекул адсорбата [Smart Nanocomposites. V.3. N.3. 59 (2012)].

То, что гидрофобизация поверхности не является ключевым фактором для снижения D, демонстрируют данные таблицы 6.

Таблица 6 – Значения D и величины адсорбции паров воды на металле-добавке для Ni- и Cu-содержащих систем

Вид порошка-добавки	D	a
Ni/ГКЖ	500	0,0175
Ni/T	1700	0,0191
Ni/(A+T)	280	0,0212
Cu/ГКЖ	580	0,0205
Cu/T/A	270	0,0260

Результаты опытов показывают, что обработка никеля или меди в парах промышленно используемого гидрофобизатора ГКЖ-94 на основе органогидридсилоксанов, повышая водоотталкивающие свойства добавки металла, не приводит к улучшению антифрикционного эффекта смазки. Этот эффект при прочих равных условиях отчетливо проявляется в системах с добавками, содержащими на поверхности и триамон, и алкамон.

В условиях граничного трения и при приближении системы к режиму «сухого трения», значительную роль начинают играть силы межмолекулярного притяжения веществ, образующих трибологическую пару, и физико-химические свойства поверхности твердой добавки к смазке. По А.А. Абрамзону, антифрикционный эффект, выражающийся в снижении $F_{тр}$ и коэффициента трения f системы, в случае поверхности с адсорбированными молекулами ПАВ должен возрастать по мере гидрофобизации поверхности и усиления адгезии ПАВ к твердой подложке.

В рамках данной работы получены дополнительные экспериментальные данные для развития теории влияния адсорбции ПАВ на антифрикционные свойства поверхности. Результаты, приведенные в таблице 1, 6 и на рисунках 2–4, свидетельствуют о том, что из двух значимых факторов при адсорбции ПАВ (гидрофобизация и адгезия) влияние адгезии пленки ПАВ к металлу на формирование антифрикционного эффекта поверхности является доминирующим.

Надо полагать, в частности, что влияние гидрофобизации поверхности металла-добавки ослабляется по мере усложнения трибосистемы и нарастания нелинейности ее свойств. В Al-содержащих системах тренд на снижение трения по мере гидрофобизации добавки еще работает (рисунки 1,2), в Cu-содержащих системах – отчасти (рисунок 3 а). При переходе к наиболее «нелинейным» системам, содержащим добавки на основе никеля, гидрофобизация поверхности добавки при $0,95 < a/a_{ср} < 1,1$ может приводить к аномальному снижению антифрикционных свойств (возрастанию D) системы (рисунок 4).

Для дополнительного обоснования приоритетности влияния на свойства системы фактора адгезии пленки ПАВ к металлу сошлемся на опубликованные работы разных авторов. Установлено, что в результате последовательной хемосорбции триамина и алкамона на дисперсной меди ПМ1 происходит, по данным РФЭ-спектроскопии, усиление гетероатомного взаимодействия металл-азот в поверхностном слое (таблица 7). Соответствующая добавка Cu/T/A в смазке вызывает синергетическое снижение показателя трения D не менее, чем в 4 раза, по сравнению с добавками Cu/T и Cu/A [ЖОХ. Т.85. №6. 1043 (2015)]. Аналогичные по смыслу данные были получены Л.В. Маховой и др. при совместной адсорбции Т и А на стали и измерении антифрикционных свойств [Конденсированные среды и межфазные границы. №4. 423 (2003)].

Таблица 7 – Сопоставление энергий связи $E_{св}$ электронов Cu2p и N1s (РФЭС) в Cu-добавках со значениями D (см. также рисунок 5)

Образец Cu-добавки	Cu/T	Cu/T/A	Cu/A
$E_{св}$ (N1s), эВ	402,5	404,2 ^{*)}	402,2
$E_{св}$ (Cu2p), эВ	933,2	932,8 ^{**)}	933,5
D из рисунка 3 а	1100	270	1300

^{*)}, ^{**) – Данные об усилении взаимодействия Cu←N}

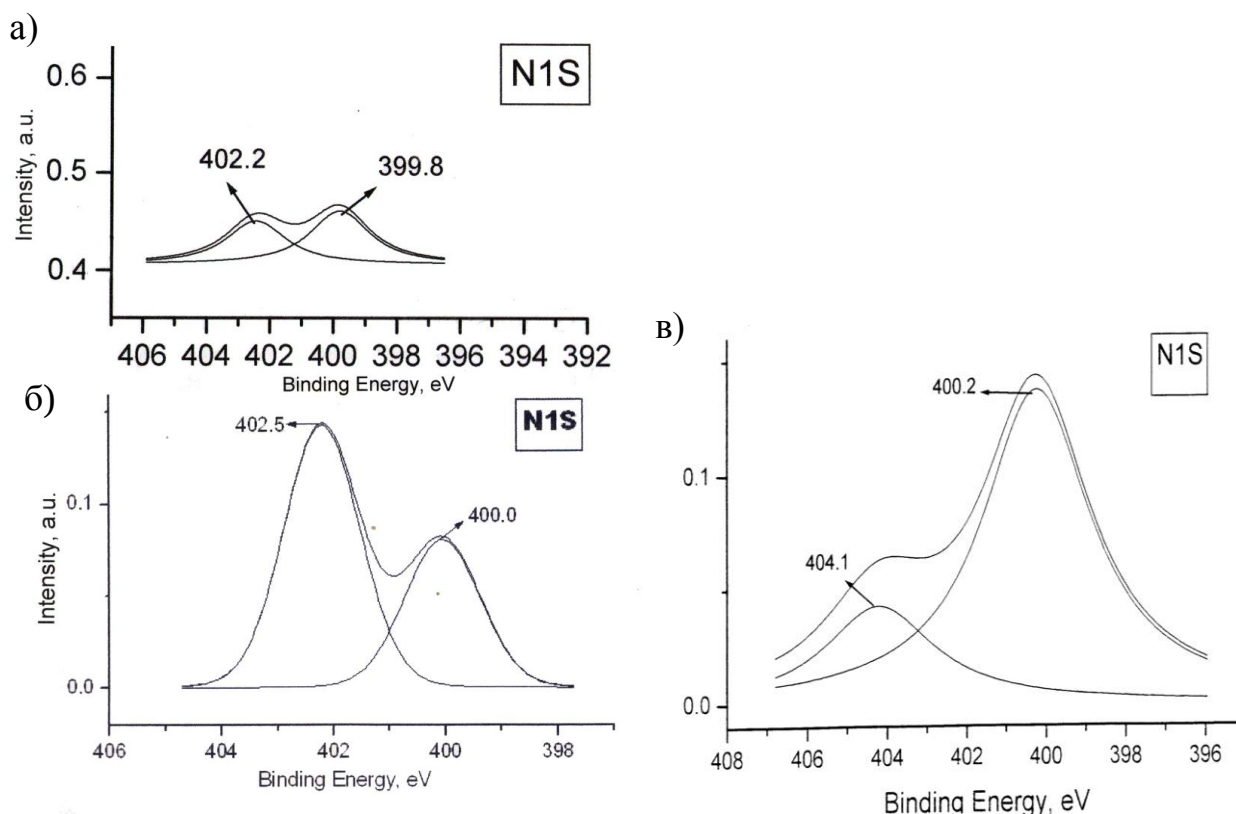


Рисунок 5 – РФЭ-спектры уровней N1S для образцов а) Cu/A, б) Cu/T, в) Cu/T/A [Adv. Mater. Res. Vol. 1040. 103 (2014)]

Процедура оценки силы взаимодействия адсорбционной пленки ПАВ с дисперсным металлом и доказательство образования химической связи между ними, в том числе, методом РФЭС, далеко нетривиальная экспериментальная задача. В случае

стабилизированных порошков карбонильного никеля и Al-пудры ПАП-2 решение этой задачи осложняется наличием в поверхностном слое значительного количества углеродсодержащих соединений (см. таблицу 5).

Поэтому, при прочих равных условиях (концентрация и дисперсность добавки, механическая нагрузка, природа трибологической пары и температура опытов), было предложено оценивать влияние адсорбционно-химических характеристик поверхностно-модифицированной металлической добавки на величину D системы с помощью трехмерной зависимости $D - a - c.o.$, где $c.o.$ – скорость окисления добавки на воздухе. В предыдущих работах нашего научного коллектива (Быстров, Пантюшин, Ремзова и др.) было доказано наличие функциональной зависимости $D = D(c.o.)$ и получены аналитические выражения для двумерной зависимости интегрального показателя трения D системы от $c.o.$ добавки.

С учетом экспериментальных данных, полученных в данной работе, и с использованием MathCad были построены пространственные кривые, отражающие взаимосвязь D – трибологической характеристики системы – с величиной адсорбции паров воды на добавке металла и со скоростью его окисления (рисунок 6).

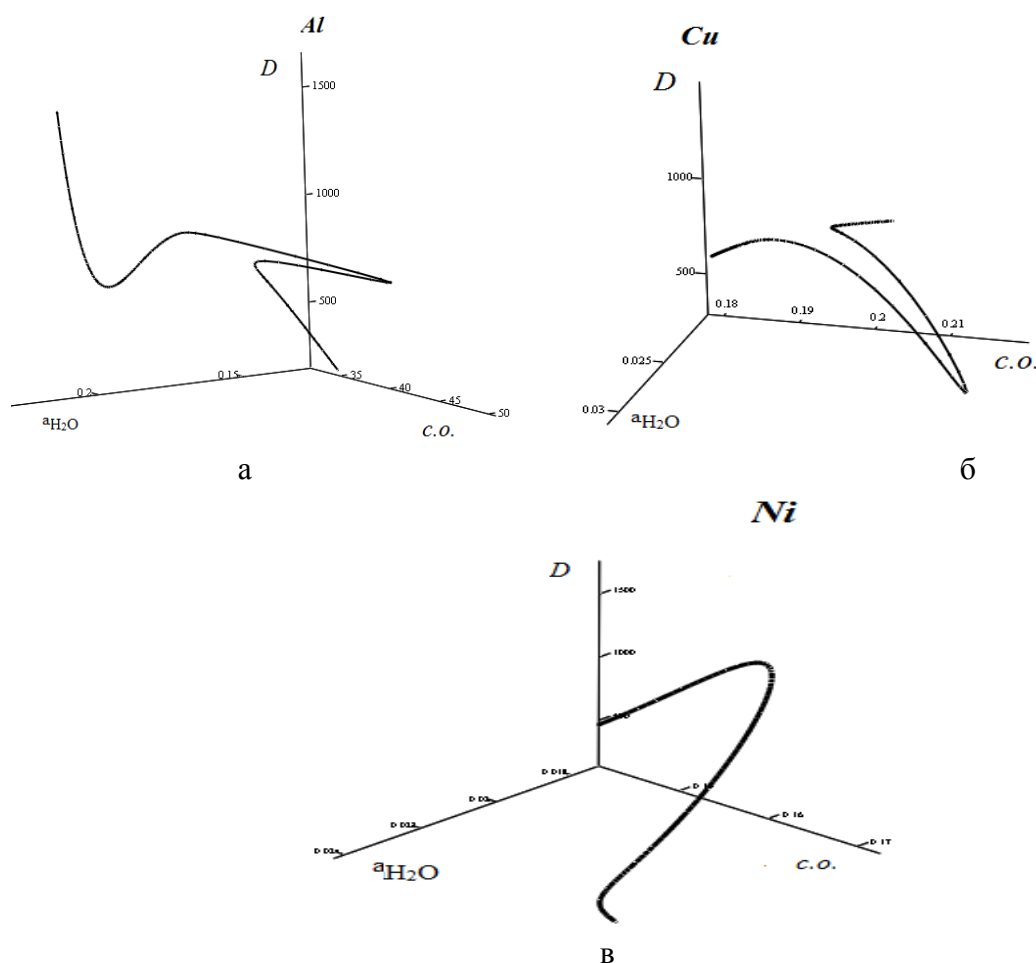


Рисунок 6 – Трехмерные графики зависимости $D - a - c.o.$ для трибосистем со смазкой на основе масла И-20 с адсорбционно-модифицированными добавками на основе разных металлов

Точки, лежащие на пространственных кривых а), б), в) для разных металлов, имеют значения D , которые, как правило, с точностью до 2-3 % совпадают с экспериментально измеренными значениями D при введении в масло И-20 добавки с соответствующими

величинами а и с.о. Таким образом, точность аппроксимации кривыми а) – в) не превышает погрешность определения D акустическим методом (несколько процентов).

Приведенные трехмерные графики позволяют в изученных интервалах изменения параметров по осям ОХ и ОУ прогнозировать уменьшение трения в системе. Эти графики используются для отбора и диагностики эффективных присадок к смазке в узлах трансмиссии горных машин и оборудования в ЗАО «Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством», что подтверждено соответствующим актом о внедрении.

Влияние восстановительной газовой среды на гидрофобность и структурные характеристики металлических продуктов гидридного синтеза

В предыдущей главе отмечена важность химического взаимодействия металла с адсорбирующимся веществом, в том числе ПАВ, для формирования устойчивого адсорбционного слоя и стабильных во времени свойств системы металл-адсорбат. При адсорбции веществ на реальных металлических порошках хемосорбция и образование химических связей адсорбата непосредственно с металлом часто затруднены из-за наличия оксидных пленок на поверхности последнего, а также – органических соединений, специально наносимых на металл в процессе его производства для предотвращения агрегирования и окисления мелких частиц порошка. При получении Al-пудры ПАП-2, например, наносят тончайшую стеариновую нанопленку; при производстве порошка карбонильного никеля его поверхностный слой насыщается органическими веществами, содержащими карбоксильную группу.

Для хемосорбции на достаточно чистую металлическую поверхность различных элементородных соединений ($\text{Э} = \text{N}, \text{C}, \text{Si}$), в том числе содержащих в составе молекулы кремнийорганические фрагменты, перспективен метод твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов.

Метод основан на восстановлении в открытой проточной системе твердых соединений металлов летучими термостойкими элементородными соединениями при нагревании. Атомы металла, образующие металлическую поверхность, в момент восстановления имеют высокую реакционную способность и химически взаимодействуют с избытком восстановителя. Молекулы последнего, хемосорбируясь на металле, образуют нанопленку с хорошей адгезией к металлу. Наличие гетероатомного химического взаимодействия металл-элемент зарегистрировано ранее методом РФЭ-спектроскопии [ЖНХ. Т.38. №5. 753 (1993)].

Новым в данной работе является то, что все стадии ТГС металлов путем последовательного восстановления оксидов или хлоридов Cu, Ni, Fe в парах кремнийорганического реагента ГКЖ и в метане были проведены в среде метана (режим 1). Ранее стадию обезвоживания исходного твердого соединения металла и стадию его восстановления в ГКЖ осуществляли в потоке инертного газа (Пантюшин, Сырков, Ячменова), что соответствует режиму 2 в таблице 8.

Использование газа-носителя в виде метана на стадиях сушки исходного оксида и восстановления в парах ГКЖ приводит к необычному эффекту. Наблюдается (рисунок 7) возрастание удельной поверхности примерно в 1,5 раза и гидрофобности металлического продукта при сохранении его высокой стойкости к окислению (таблица 8). Механизм данного эффекта связывается с блокированием образования гидрофильных центров поверхности на всех стадиях ТГС за счет хемосорбции метана. Необычность структурно-химических характеристик металлических продуктов ТГС, полученных в режиме 1, обусловлена тем, что, как правило, по литературным данным, увеличение поверхности (дисперсности) порошка приводит к росту его химической активности.

Таблица 8 – Структурно-химические характеристики* Si-C-содержащих металлов, полученных восстановлением в ГКЖ при разных режимах ТГС (1 и 2)

Дисперсный образец на основе	1. Проведение всех стадий в среде CH_4			2. Сушка и восстановление в среде Ar		
	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$\text{Ж}, \text{мкг}/\text{см}^2$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$\text{Ж}, \text{мкг}/\text{см}^2$
Cu	18	0,51	0,300	13	0,98	0,301
Ni	15	0,42	0,399	10	0,85	0,398
Fe	3	0,11	0,100	2	0,20	0,102

*где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность образца; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса сорбированной воды, отнесенная к массе исходной навески, при $p/p_s=0,98$ (20 °С); Ж – жаростойкость образца (900 °С, 100 ч); ГКЖ – пары гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94

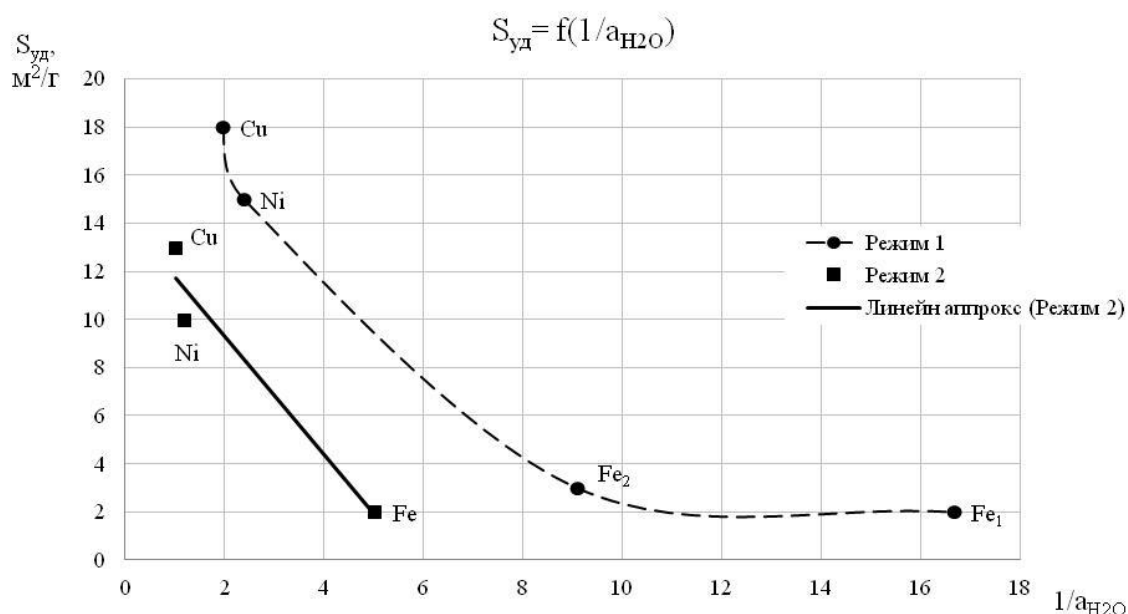


Рисунок 7 – Зависимость $S_{\text{уд}}$ от величины $1/a_{\text{H}_2\text{O}}$ для разных режимов ТГС. Fe₁ и Fe₂ – образцы на основе железа, полученные из дихлорида железа и оксида железа (II) соответственно

По-видимому, проведение всех стадий синтеза в среде тщательно осушенного метана приводит к гидрофобизации твердого вещества за счет диссоциативной хемосорбции метана. По Трепнелу, хемосорбция CH_4 на различных поверхностях имеет место даже при низких температурах. В силу термоустойчивости связи C–H метильные группы обнаруживаются на оксидных и металлических поверхностях и выше 600°С (Эрлих, Стюарт, Давыдова, Аверичкин и др.). Данные ИК-спектров твердых продуктов ТГС (полосы в области 2850–2920 см^{-1}), полученные в данной работе и в исследованиях коллег по научному коллективу, свидетельствуют о сохранении алкильных групп на стадиях восстановления в парах ГКЖ и отжига в метане.

ТГС – сложный физико-химический процесс, сопровождающийся разрывом связей M–O, M–Cl при восстановлении оксидов и хлоридов металлов соответственно, а также – связей Si–H в хемосорбированном ГКЖ на стадии отжига в метане. Процессы деструкции химических связей приводят к возникновению соответствующих радикалов на твердой поверхности – центров адсорбции CH_4 . При синтезе в режиме 1 (таблица 8) адсорбированные

гидрофобные CH_3 -группы, очевидно, мешают слипаться частицам порошка по известному механизму - за счет образования водородных связей. Этим же процессом хемосорбции CH_4 может быть обусловлено формирование более развитой поверхности на стадии восстановления и в конечном продукте. В условиях образования металлического продукта в режиме 1 поверхность, по нашим представлениям, насыщается пассивирующими металл молекулами CH_4 и кремнийорганического восстановителя (этилгидридсилоксана) с реакционно-способной связью Si-H . Результаты исследования металлических продуктов методом РФЭ-спектроскопии (таблица 9) свидетельствуют, что термохимическая стабилизация поверхности металла может достигаться за счет достаточно сильного гетероатомного взаимодействия $\text{M} \rightarrow \text{Si}$, возникающего в условиях ТГС.

Таблица 9 – Результаты изучения методом РФЭ – спектроскопии металлических Si-C -содержащих продуктов ТГС, полученных в режиме 1

Соединение металла, из которого получен продукт	Ат. отн. M/Si в поверхностном слое	$E_{\text{Si}2p}$, эВ	Химический сдвиг уровня $\text{M}2p_{3/2}$, эВ
Дихлорид Ni	0	104,5	2,4
Оксид Ni (II)	0	105,4	1,3
Оксид Cu (II)	0,8	103,9	2,7
Оксид Fe (II)	1,0	102,6	4,8

Данные рентгенофлуоресцентного анализа и EDX-спектроскопии показывают наличие в синтезированных металлических Ni- и Cu- продуктах кремния и углерода на уровне $2 \div 2,5$ мас % (таблица 10). Содержание углерода в этих твердых продуктах несколько выше, чем в образцах, полученных в режиме 2 (Пантюшин) с применением инертного газа на стадиях сушки и восстановления в ГКЖ и существенно больше, чем при восстановлении металла в парах метилдихлорсилана в режиме 3 (Махова, Сырков). Атомное отношение C/Si близко к двум, что отвечает отношению C/Si в молекуле этилгидридсилоксана восстановителя.

Таблица 10 – Химический состав металлических продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением соединений Ni , Cu , Fe в парах ГКЖ и в метане (CH_4) с проведением всех стадий в среде CH_4 (режим 1)

Соединение металла, из которого получен образец	Содержание в металлическом продукте, мас %			
	M	Si	C (EDX)	Cl
Хлорид Ni(II)	$96,0 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,01$
Оксид Ni(II)	$95,8 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	–
Оксид Cu(II)	$95,3 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,7$	$1,8 \pm 0,2$	–
Оксид Fe(II)	$94,5 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,3$	–

Аналогичное отношение в металлическом продукте, полученном в режиме 3 ТГС, стремится к единице, что согласуется с химической формулой хемосорбированного восстановителя–метилдихлорсилана (таблица 11).

Для проверки стабильности во времени трибохимических свойств синтезированных в диссертации поверхностно-модифицированных порошков металлов они были испытаны в составе промышленных смазок на основе масла И-20 (таблица 12). Сопоставляли характеристики металлосодержащих смазок с одинаковой концентрацией добавленной присадки (не менее 0,5 мас %). Испытания проводили, контролируя свойства смазки, в узлах

трансмиссии якорных мешалок периодического действия участка полимеризации ООО «Ставролен» компании «Лукойл», а также – станкового оборудования ЗАО «Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством».

Таблица 11 – Особенности химического состава металлических продуктов ТГС, полученных в разных режимах

Вид режима	Режим 1 (CH ₄ , ГКЖ)		Режим 2 (Ar, ГКЖ)		Режим 3 (Ar, CH ₃ SiHCl ₂)	
Металл	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
Содержание C, мас %	2,0	1,8	1,9	1,6	1,7	1,4
Атомное отношение C/Si	1,9	1,9	1,9	2,0	1,4	1,3

Таблица 12 – Результаты длительных испытаний синтезированных порошков (M = Al, Cu) в качестве присадок для смазки в промышленных условиях

Наименование показателя смазки	Вид смазки на основе масла И-20			
	И-20	И-20/Al/(A+T)	И-20/Cu _{ТГС}	И-20/Cu _{ТГС} (CH ₄)
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	30 (29-35)*	32	34	33
Стабильность против окисления (95 °С): приращение кислотного числа окисленного масла, мг КОН на 1 г масла	0,19 (≤0,2)*	0,11	0,09	0,07
Ресурс работы в часах до достижения режима «сухого трения»	3500	5100	5500 (5200–для масла ИГП-18)	6200

*Показатели по ГОСТ 20799-88

Как следует из данных таблицы 12, медный Si-C-содержащий порошок, полученный методом ТГС с использованием на всех стадиях синтеза метана в качестве газовой среды (образец Cu_{ТГС}(CH₄)), сохраняя вязкость и стабильность масла в пределах гостовских показателей для И-20, повышает устойчивость смазки к окислению. Добавка присадки Cu_{ТГС}(CH₄) в И-20 увеличивает ресурс работы более, чем в 1,7 раза (3500 и 6200 ч). Эта добавка «оттягивает» наступление режима «сухого трения» в трибосистеме дольше, чем смазка с добавкой Cu_{ТГС}, полученная в режиме 2 (см. таблицу 10) и смазка с добавкой Al/(A+T) – Al-пудры ПАП-2 с адсорбированными в смесовом режиме алкамоном и триамоном на основе ЧСА. Обратим внимание на улучшенные показатели смазки И-20/Cu_{ТГС}(CH₄) по сравнению с И-20/Cu_{ТГС}, со специальным легированным маслом ИГП-18 и смазкой И-20/Al/(A+T). Последняя смазка была внедрена в ООО «Ставролен» (г. Буденновск, 2011). Совершенствование показателей смазки при введении в нее порошка Cu_{ТГС}(CH₄), по нашему мнению, может быть связано с происходящей гидрофобизацией поверхности порошка в ходе ТГС (таблица 8) за счет формирования карбосилоксанового нанослоя (при восстановлении из оксидов), химически взаимодействующего с металлом (таблица 9). Гидрофобизация способствует хорошему смачиванию порошка маслом И-20 (в нем 60-80 % парафиново-нафтенной фракции) и распределению частиц порошка по объему масла. Химическая связь адсорбционного карбосилоксанового слоя с металлом, очевидно,

способствует стабильным антифрикционным свойствам порошка-добавки при высоких и длительных механических нагрузках, когда жидкое масло удаляется из зоны трибологического контакта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Изучено влияние совместной и поочередной хемосорбции разноразмерных молекул четвертичных соединений аммония (триамона и алкамона) на трибохимические свойства дисперсных металлов (Al, Cu, Ni) и систем металл-смазка. Выявлено, что снижение силы трения и коэффициента трения Al-содержащих трибосистем происходит по мере усиления гидрофобности Al-добавки к смазке.

2. Предложена формула взаимосвязи между коэффициентом трения Al-содержащей трибосистемы и величиной $1/a$, отражающей водоотталкивающие свойства адсорбционно-модифицированного металла, на основе суперпозиции линейной функции и функции Гаусса, где a – величина адсорбции паров воды на металле. Относительная ошибка аппроксимации экспериментально измеренных значений коэффициента трения по этой формуле составляет не более 1,7 %.

3. Для Ni – содержащих трибосистем обнаружено аномальное увеличение интегрального показателя трения D по мере роста водоотталкивающих свойств металла с максимумом зависимости при $D=1700$. Экспериментальная зависимость $D = D(1/a)$ для Cu-содержащих трибосистем характеризуется минимумом D около 270. Эксперименты показывают, что гидрофобизация металла для Cu- и Ni- содержащих систем не является ключевым фактором для снижения D . Интерпретация наблюдаемых результатов возможна с учетом возрастания нелинейности свойств системы металл-смазка и усиления химического взаимодействия нанесенной пленки ПАВ с металлом.

4. В итоге адсорбционно-структурных исследований металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза (ТГС), проводимого на всех стадиях в газовой среде метана, обнаружен необычный эффект. Установлено увеличение в среднем в 1,5 раза удельной поверхности и гидрофобности металла при сохранении его высокой стойкости к окислению при повышенных температурах. Механизм данного эффекта связан с блокированием образования гидрофильных центров поверхности на всех стадиях ТГС за счет хемосорбции метана.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1 Сырков, А. Г. Влияние гидрофобности и реакционной способности поверхностно-наноструктурированных металлов-наполнителей на трибологические характеристики смазки / А. Г. Сырков, В. В. Тарабан, Е. А. Назарова // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2012. — Т. 14, № 2. — С. 150–154.

2 Назарова, Е. А. Нелинейность свойств трибосистем, содержащих поверхностно-модифицированные металлы / Е. А. Назарова, А. Г. Сырков, В. В. Тарабан, Е. В. Ремзова // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2012. — Т. 14, № 4. — С. 448–452.

3 Назарова, Е. А. Поверхностно-наноструктурированные порошки металлов как наполнители в узлах трансмиссии оборудования нефтехимического предприятия / Е. А. Назарова, Д. А. Сырков, В. Ф. Туфрикова // Сборник трудов Всероссийской конференции «Инновации и технологии Прикаспия». — Астрахань, 2012. — С. 483–485.

4 Рак, С. Н. Нелинейность свойств гетерогенных систем, содержащих поверхностно-модифицированные металлы / С. Н. Рак, Е. А. Назарова, А. Г. Сырков // Сборник материалов II Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века». — СПб., 2013. — С. 116.

5 Сырков, А. Г. Нелинейность трибохимических свойств гетерогенных систем, наполненных поверхностно-модифицированными металлами / А. Г. Сырков, Е. А. Назарова, Н. С. Пшелко // Тезисы докладов четвертой международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии». — Ижевск: Изд. ИжГТУ, 2013. — С. 95–96.

6 Назарова, Е. А. Разработка основ технологии получения новых антифрикционных материалов, наполненных поверхностно-наноструктурированными металлами / Е. А. Назарова // Сборник тезисов восемнадцатой Санкт-Петербургской Ассамблеи молодых ученых и специалистов. — СПб., 2013. — С. 128.

7 Назарова, Е. А. Соотношение линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от адсорбции паров воды на поверхностно-наноструктурированном металле-наполнителе / Е. А. Назарова // Материалы научно-практической конференции с международным участием «Неделя науки СПбГПУ». Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций СПбГПУ. Ч.2. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. — С. 63–66.

8 Nazarova, E. A. Nonlinearity of Dependence of Integral Friction Index of Tribosystem from Hydrophilic Properties of Surface-Modified Metal Fillers / E. A. Nazarova, A. G. Syrkov, V. N. Brichkin // Advanced Materials Research. — 2014. — Vol. 1040. — P. 103–106.

9 Назарова, Е. А. Получение новых антифрикционных материалов, наполненных поверхностно-наноструктурированными металлами и изучение их трибохимических свойств / Е. А. Назарова, Д. В. Фадеев, М. А. Котенков // Материалы научной конференции, посвященной 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). — СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2014. — С. 34.

10 Тарабан, В. В. Трибохимические свойства гетерогенных систем, содержащих поверхностно-модифицированный дисперсный алюминий / В. В. Тарабан, А. Г. Сырков, М. О. Силиванов, Е. А. Назарова // Химическая физика и мезоскопия. — 2015. — Т. 17, № 4. — С. 557–564.

11 Пат. 2570599 Российская Федерация, МПК С 22 В 5/12, В 82 Y 30/00. Способ получения поверхностно-наноструктурированного металлического материала / Сырков А. Г., Ячменова Л. А., Назарова Е. А., Бажин В. Ю., Коновалов Г. В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». — 2014126846/02; заявл. 01.07.2014; опубл. 10.12.2015.

Работы 1, 2, 10 опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.