

УДК 539.621: 621.82.09:

ВПЛИВ ДОДАТКУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ДО МАСТИЛА НА ТРИБОЛОГІЧНУ ПОВЕДІНКУ КОМБІНОВАНИХ МЕТАЛООКСИДОКЕРАМІЧНИХ ШАРІВ

*В. І. ПОХМУРСЬКИЙ¹, В. М. ДОВГУНИК¹, М. М. СТУДЕНТ¹,
М. Д. КЛАПКІВ¹, В. М., ПОСУВАЙЛО¹, А. Р. КИЦЯ²*

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів

Досліджено трибологічну поведінку комбінованих металооксидокерамічних шарів, синтезованих на електродугових покриттях, сформованих зі суцільних електродних дротів у парі зі сталюмими контртілами в серійному мінеральному мастилі з додатком гліцерину та наночастинок срібла. Виявлено, що фрикційні характеристики таких покриттів залежать від їх провідності.

Ключові слова: *електродугові покриття, плазмоелектролітне окиснення, наночастинки срібла, тертя, зношування, коефіцієнт тертя.*

Актуальна проблема трибології – поєднати матеріали та середовище у парах тертя так, щоб вони працювали в режимі “незношування”. У цьому полягає ефект Гаркунова, який реалізується в активному середовищі переважно в парах тертя мідний сплав–сталь [1], в парах тертя з додаванням до мастила поверхнево-активних речовин (ПАР) та наночастинок Cu, Ag, Zn, Ni, Sn, CuSn [2] та в парах тертя з плазмоелектролітно-оксидокерамічними (ПЕО) шарами, синтезованими на електродугових покриттях (ЕДП) [3].

Трибологічну поведінку ПЕО шарів описано раніше [3]. Встановлено, що за таких умов ефективніша пара тертя сталь–ПЕО шар, синтезований на ЕДП із дровів зв Д16. Комбінований ПЕО шар, синтезований на ЕДП із дроту зв А97, має дещо гірші трибологічні характеристики, оскільки основою його структури є діелектрик – оксид алюмінію (~98%), а синтезований на ЕДП із дроту зв Д16, додатково містить наночастинки міді і є напівпровідником.

Додаючи до мастила наночастинки металів та ПАР, можна змінити трибологічну поведінку пар тертя, особливо комбінованих діелектричних ПЕО шарів, синтезованих на ЕДП, оскільки вони мають як мікро-, так і нанопори. В першу чергу змінюється трибоелектрична поведінка покриття, оскільки наночастинки, проникаючи до металевої підкладки, змінюють електричний опір пари тертя та сприяють стіканню трибоелектрики, а також легко взаємодіють з компонентами фрикційної пари [2, 4]. Трибологічні характеристики таких пар тертя залежать від розміру та концентрації наночастинок у суспензії [5]. Однак вплив наночастинок на трибологічну поведінку ПЕО шарів, синтезованих на електродугових покриттях, не досліджено. Нижче вивчено вплив додатку наночастинок срібла та гліцерину до серійного мінерального мастила на роботоздатність ПЕО шарів, синтезованих на електродугових покриттях у парі зі сталлю.

Методики випроб. Способи формування та трибологічні дослідження комбінованих металооксидокерамічних шарів на ЕДП описано раніше [1]. Наночастинки синтезували за реакцією відновлення йонів срібла гідразином. Як стабілі-

затор застосовували цитрат натрію. Отриманий золь срібла концентрували випарюванням, а наночастинки осаджували, використовуючи метиловий спирт. Форму наночастинок ідентифікували за допомогою спектрофотометра видимого діапазону Shimadzu UV-mini. Морфологію їх поверхні та мікроструктуру ПЕО шарів вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP (Carl Zeiss) зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy.

Для рентгенофазового аналізу використовували дифрактометр ДРОН-3.0 (CuK $_{\alpha}$ -випромінювання). Результати оцінювали повнопрофільним уточненням методом Рітвельда з допомогою програмного пакета GSAS (General Structure Analysis System) [6]. Форму піків описували псевдо-Войт функцією Томпсона-Когса-Гастінгса [7]. Розмір кристалітів оцінювали за профільними параметрами, отриманими методом Рітвельда: $D_V = \lambda / (\beta_s \cdot \cos\theta)$; де D_V – об’ємно-зважений розмір кристалітів; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β_s – інтегральна ширина дифракційних піків, розрахована за профільними параметрами, які враховують внесок у ширину піків розмір кристалітів; θ – кут Вульфа-Брегга [8]. Інструментальний внесок в ширину рентгенівських піків визначали за уточненими профільними параметрами порошкової дифрактограми стандартного кремнієвого зразка. Електричний опір ПЕО шарів заміряли приладом Ф 4102/2-1 М у вихідному стані та після випроб.

Результати досліджень. ПЕО шари, синтезовані на ЕДП із дротів зв А97, складаються з оксидів алюмінію та незначної домішки оксиду кремнію, який потрапляє в покрив із електроліту [1]. У структурі шарів, сформованих на ЕДП із дротів зв Д16, сегрегує мідь, оскільки у розрядному каналі під час ПЕО окиснюються і алюміній, і мідь. Але в плазмі атоми алюмінію є в надлишку, що призводить до відновлення оксидів міді алюмінієм через перебіг алюмотермічних реакцій. Концентрація міді у покриві збільшується в напрямку до поверхні (рис. 1).

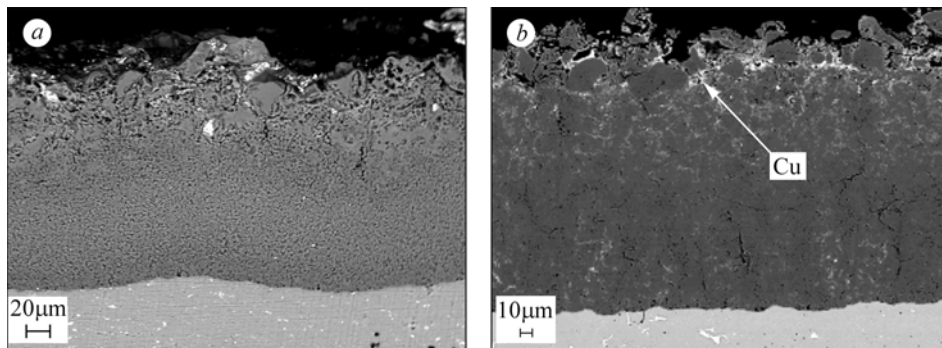


Рис. 1. Мікроструктура ПЕО шарів, синтезованих на ЕДП із електродних дротів зв А97 (а) та зв Д16 (б).

Fig. 1. Microstructure of the plasma electrolytic-oxide ceramic (PEO) layers synthesized on the arc sprayed coatings from two electrode wires зв А97 (a) and зв Д16 (b).

Оскільки до мастила додавали наночастинки срібла, то вивчали їх морфологію та розмір. Встановили, що великі частинки (рис. 2b) є агломератами частинок розміром $\sim 12 \dots 15$ nm (рис. 2a). Ідентифікували їх форму та розмір. Виявили, що спектр поглинання має один максимум, що свідчить про сферичну форму (рис. 3).

Середній діаметр наночастинок, визначений за довжиною хвилі $\lambda_{\max} = 397$ nm, у максимумі поглинання ~ 16 nm. Рентгенівськими дослідженнями встановлено, що вони мають просторову групу Fm-3m, $a = 4,0878(8)$ Å. Середній розмір кристалітів $D_V = 9,3(4)$ nm. Діаметр сферичної частинки для монодисперсної системи $D = 4/3D_V = 12,4(5)$ nm (рис. 4).

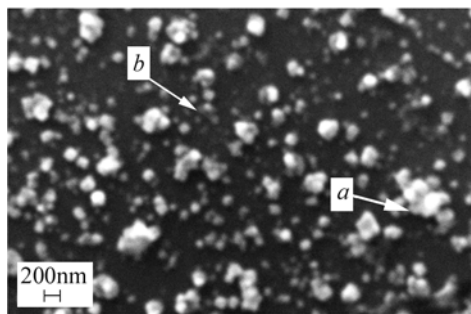


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Морфологія наночастинок срібла: *a* – наночастинки; *b* – їх агломерати.

Fig. 2. Silver nanoparticles morphology: *a* – nanoparticles; *b* – their agglomerates.

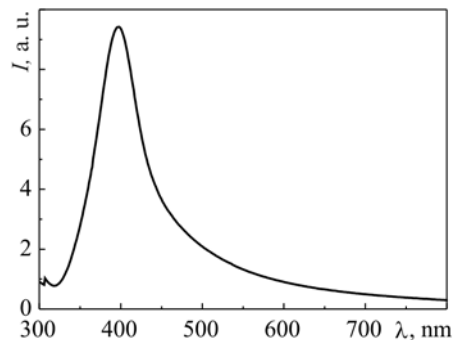


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Електронний спектр поглинання наночастинок срібла.

Fig. 3. Electronic absorption spectrum of the silver nanoparticles.

Перед випробуваннями у мінеральному мастилі М10Г2к дослідили вплив різних концентрацій наночастинок срібла на трибокорозійні характеристики пари тертя сталь 20–сталь ШХ15 у водному середовищі за схемою випроб кулька–площина і виявили, що вже за їх вмісту 0,004 mass.% (40 ppm) коефіцієнт тертя зменшується на ~15%, а з його збільшенням до 0,01 mass.% (100 ppm) знижується вдвічі. Водночас за концентрації 0,04 mass.% (400 ppm) ефект впливу наночастинок на трибологічну поведінку нівелюється через їх агломерування [8]. Тому до мастила додали 0,01 mass.% (100 ppm) наночастинок срібла і виявили, що така композиція ефективна особливо у парах тертя ПЕО шари, синтезовані на ЕДП із дротів зв А97–сталь ШХ15 під навантаженнями 10 МПа і вище (рис. 5*a, b*). Встановили синергічний їх вплив та гліцерину на трибологічну поведінку пари тертя сталь–ПЕО шар, синтезований на ЕДП із дротів зв Д16, що містить наночастинок міді (рис. 5*c, d*). Коефіцієнт тертя та температура триборозігріву пар тертя залишаються низькими за контактних навантажень до 14 МПа.

Рис. 4. Рентгенівська дифрактограма наночастинок срібла ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Експериментальний (+), розрахунковий (–) та різницевий (лінія внизу) профілі, а також положення піків Вульфа–Брегга.

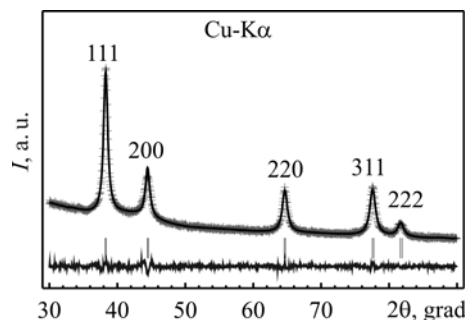


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of silver nanoparticles ($\text{CuK}\alpha$ -radiation). Experimental (+), calculated (–), difference profile (bottom line) and position of Wulff–Bragg peaks.

Це можна пояснити так. ПЕО шари, синтезовані на ЕДП із дротів зв А97, є діелектриками і містять тільки оксиди алюмінію [3]. Після шліфування їх поверхневий електричний опір становить 125 000 МΩ. З додаванням до мастила наночастинок срібла він зменшується і після трибологічних випроб становить вже 17 500 МΩ. Електричний опір ПЕО шарів, синтезованих на ЕДП із дротів зв Д16, після шліфування становить ~300 МΩ, а після трибологічних випроб – ~25...30 МΩ.

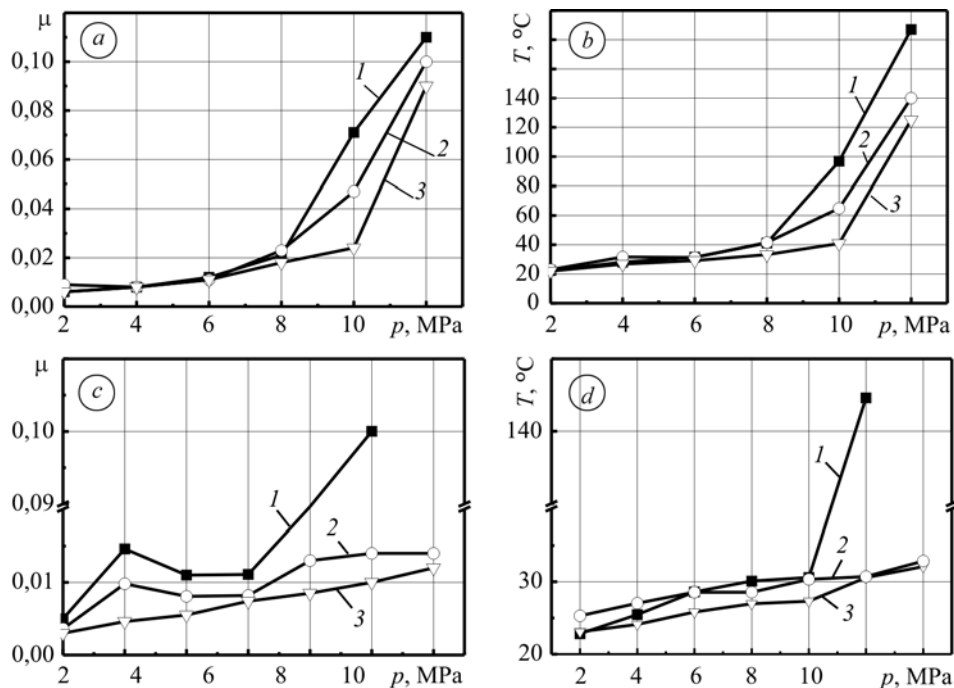


Рис. 5. Зміна коефіцієнтів тертя (*a, c*) та температури триборозігріву (*b, d*) у парах тертя сталь ШХ15–PEO шари, синтезовані на ЕДП із дротів зв А97 (*a, b*) та зв Д16 (*c, d*): 1 – випробування в мастилі М10Г2к; 2 – у цьому ж мастилі з додатком 2,5% гліцерину та 3 – з додатком 2,5% гліцерину та 0,01 mass.% наночастинок срібла.

Fig. 5. Variation of friction coefficient (*a, c*) and temperature of tryboheating (*b, d*) in friction couples steel ШХ15–PEO layers, synthesised on arc sprayed coating from two aluminium electrode wires зв А97 (*a, b*) and Д16 (*c, d*): 1 – pure mineral oil М10Г2к; 2 – in mineral oil М10Г2к with addition of 2.5% glycerol and 3 – with addition of 2.5% glycerol and 0.01 mass.% Ag nanoparticles.

Трибологічну поведінку ПЕО шарів, синтезованих на ЕДП із дротів зв Д16 та зв А97, у парі зі сталлю з додатком до мастила гліцерину висвітлено раніше [3], а з додатком наночастинок срібла та гліцерину пояснюють зміною електричного опору поверхні та їх приповерхневих шарів під час тертя.

На початковій стадії тертя основну роль відіграють три ефекти: вибіркоче розчинення металоплакувального додатку (ефект Гаркунова), адсорбційне зниження міцності (ефект Ребіндера) та відмінність у швидкості дифузії компонентів у деформованому об'ємі металу (ефект Кіркендала) [1]. Вони і призводять до утворення тонкої сервовитної плівки на поверхнях тертя.

Одним із визначальних чинників тертя є трибоелектризація, яка виникає під час взаємного переміщення двох діелектриків, напівпровідників або металів різного чи однакового хімічного складу, під час взаємного тертя рідких діелектриків або з поверхнею твердих тіл тощо. При цьому електризуються два тіла. Їх заряди стають однаковими за значеннями, але протилежними за знаком. Трибоелектричний заряд з'являється, коли два матеріали контактують, а потім відокремлюються один від одного (циклічність тертя). Заряди перерозподіляються між ними, залишаючи один матеріал з позитивним зарядом, а інший – з негативним.

Для пари тертя діелектрик (ПЕО шар на ЕДП із дротів зв А97)–провідник (контртіло – сталь) необхідно пришвидшити стікання трибоелектричного заряду. Для цього застосовують хімічні, фізико-механічні та конструктивно-технологічні методи. Перші два запобігають виникненню статичних зарядів і активізують їх сті-

кання, третій – тільки захищає від небезпечних впливів заряду, але не змінює їх витік. Стіканню трибоелектрики сприяє також підвищення поверхневої та об'ємної провідності матеріалу в місцях накопичення заряду. Цього досягають додаванням у зону контакту струмопровідних матеріалів, зокрема наночастинок металу [2].

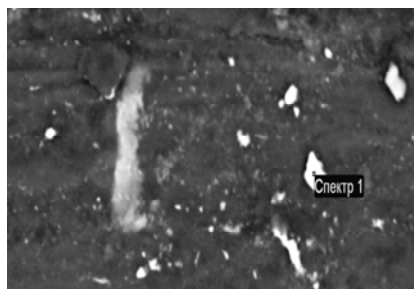
З додаванням наночастинок срібла в мастило, яке працює в парі тертя діелектрик (ПЕО шар на ЕДП із дротів зв А97)–провідник (сталь), змінюється її трибологічна поведінка: коефіцієнт тертя за навантаження 10 МПа зменшується в 3,5 рази (рис. 5а). Виявлено також синергічний вплив наночастинок срібла та гліцерину на трибологічну поведінку пари тертя сталь–ПЕО шар, синтезований на ЕДП із дротів зв Д16, що містить наночастинок міді (рис. 5с).

Отже, трибологічну поведінку діелектричних ПЕО шарів, синтезованих на ЕДП, можна змінити, додаючи у робоче середовище ПАР з провідними наночастинами металу, а також синтезуючи ПЕО шари на ЕДП, які містять наночастинок.

РЕЗЮМЕ. Исследовано трибологическое поведение комбинированных металлооксидокерамических слоев, синтезированных на электродуговых покрытиях, сформированных из сплошных электродных проволок в паре со стальными контртелами в серийном минеральном масле с добавками наночастиц серебра и глицерина. Выявлено, что фрикционные характеристики таких покрытий зависят от их проводимости.

SUMMARY. The tribological behavior of the composite metal oxide-ceramic layers, synthesized on sprayed coatings formed from the solid electrode wires in friction pairs with steel counterbodies in diesel mineral oil M10Г2k with addition in a small amount of silver nanoparticles and glycerol were investigated. It is found that frictional characteristics of such coatings depend on their conductivity.

1. *Избирательный перенос в тяжело нагруженных узлах трения* / Под ред. Д. Н. Гаркунова. – М.: Машиностроение, 1982. – 307 с.
2. *Кобилянський С. В., Ішук Ю. Л., Альтиулер М. А.* Основи нанотехнологій мастильних матеріалів // Катализ и нефтехимия. – 2005. – № 13. – С. 1–8.
3. *Трибологічні властивості комбінованих металооксидокерамічних шарів на легких сплавах* / М. М. Студент, В. М. Довгунік, М. Д. Клапків та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 2. – С. 55–64.
4. *Wu Y. Y., Tsui W. C., and Liu T. C.* Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives // Wear. – 2007. – 262. – P. 819–825.
5. *Surface-Modified Pd and Au Nanoparticles for Anti-Wear Applications* / J. C. Sánchez-López, M. D. Abad, L. Kolodziejczyk et al. // Tribology Int. – 2011. – 44. – P. 720–726.
6. *Larson A. C., von Dreele R. B.* General Structure Analysis System (GSAS) // LANSCE, MS-H. – 1994. – Vol. 805.
7. *Stephens P. W.* Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction // J. Appl. Crystallography. – 1999. – 32. – P. 281–289.
8. *Вплив наночастинок срібла на трибокорозійну поведінку пари тертя сталь 20–ШХ15* / В. Винар, А. Киця, В. Довгунік та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спец. вип. № 9. – С. 455–460.



Елемент	mass. %	at. %
C	4,61	29,23
Al	1,38	3,89
Ag	93,04	65,72

Рис. 6. Мікроструктура поверхні тертя з включенням наночастинок срібла.

Fig. 6. Microstructure of friction surface with inclusion of silver nanoparticles.