

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНОРАЗМЕРНЫХ) МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ СМАЗОК

*\*Институт химии растворов РАН,*

*ул. Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия, [vip@isc-ras.ru](mailto:vip@isc-ras.ru)*

*\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000, Россия*

*\*\*\*Ивановский государственный университет,  
ул. Ермака, 39, Иваново, 153025, Россия*

### **Введение**

Простым и достаточно эффективным способом улучшения триботехнических характеристик пластичных смазочных материалов (ПСМ) является введение в их состав ультрадисперсных порошков металлов, их оксидов и солей [1, 2]. Медьсодержащие присадки улучшают антифрикционные и противоизносные свойства ПСМ, что позволяет увеличить ресурс деталей машин и агрегатов за счет замедления изнашивания узлов трения, уменьшить энергозатраты, повысить производительность технологических процессов.

Пленкообразующие металлические порошки называют металлоплакирующими присадками. При рассмотрении влияния различных соединений на триботехнические свойства металлоплакирующих смазочных материалов установлено, что медьсодержащие добавки улучшают противоадерные и противоизносные характеристики базовой основы ПСМ [1-3]. Введение мелкодисперсных (наноразмерных) порошков в ПСМ дает возможность расширить рабочий интервал нагрузок вследствие того, что при срабатывании ПСМ на поверхности трения образуются тонкие металлические пленки, препятствующие износу трущихся поверхностей.

Действие ПСМ, наполненного мягким металлом, таким как медь, основано на вдавлении ее частиц в неровности поверхности трения (плакирование), в результате чего увеличивается реальная площадь контакта, понижаются коэффициент трения и износ. Авторы [4] установили, что в случае использования оксида меди пленка получается более эффективной вследствие того, что взаимодействие меди с поверхностью трения (например, стальной) происходит в момент восстановления. Наиболее эффективным является наполнитель, при восстановлении которого на поверхности трения формируется слой металла (меди), защищенный адсорбционным слоем ПАВ. При этом узел трения может работать в режиме избирательного переноса.

С целью изучения влияния добавок медьсодержащих порошков на триботехнические характеристики ПСМ пластичные композиции с содержанием порошка 0-20% масс. подвергались лабораторным испытаниям на трение. Медьсодержащие порошки добавляли к промышленным ПСМ – “Шрус-4” (ТУ 0254-115-04001396-05), “Литол-24” (ТУ 0254-116-04001396-05), “Циатим-20” (ГОСТ 6267-74), “Графитная” (ГОСТ 3333-80), которые выпускаются отечественной промышленностью в больших объемах и широко применяются в различного рода узлах трения.

Задача данного исследования — установление влияния способа получения, размерных характеристик и концентрации медьсодержащего порошка на триботехнические свойства ПСМ “Шрус-4”; сравнение триботехнических свойств ПСМ, наполненных промышленным медным порошком, со свойствами ПСМ, наполненных наноразмерным медьсодержащим порошком, который получен электрохимическим методом.

Общей кинетической закономерностью формирования наноразмерных частиц является сочетание высокой скорости зарождения металлсодержащей фазы с малой скоростью ее роста. Именно

эти особенности синтеза наноразмерных частиц определяют технологические пути его осуществления. Среди различных методов получения ультрадисперсных сверхтонких медьсодержащих порошков следует выделить электрохимический синтез, который дает возможность управлять процессом электролиза путем варьирования таких условий, как природа и концентрация электролита и смешанного растворителя, значение катодного потенциала, плотность тока, время проведения эксперимента, и т.д.

Ранее было установлено [5], что на процесс электрохимической кристаллизации медьсодержащих осадков существенное влияние оказывает природа растворителя. Влияние изопропилового спирта на процесс электрокристаллизации проявляется главным образом в перераспределении соотношения скоростей образования и роста зародышей новой фазы за счет блокировки активных центров, находящихся на поверхности электрода, и ингибирования разряда ионов на поверхности растущих кристаллов. Также показано [6], что добавки низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (в частности, изопропилового спирта) в водные растворы электролитов приводят к изменению структуры двойного электрического слоя на границе электрод|раствор за счет локализации молекул органического соразтворителя на поверхности электрода в пределах мономолекулярного слоя. Это приводит к формированию мелкодисперсных осадков и в итоге – к получению наноразмерных медьсодержащих порошков.

### Методика эксперимента

Электрокристаллизацию меди осуществляли из недиаэрированных растворов сульфата меди (0,01–0,2 моль/л) в смеси вода–изопропиловый спирт (0,00–0,12 м. д.) без принудительного перемешивания. Водород, выделяющийся в небольших количествах при протекании сопутствующего процесса, обеспечивал естественное перемешивание раствора в объеме прикатодного пространства и способствовал разрыхлению растущего осадка. Длительность процесса электролиза для каждого эксперимента имела свое временное значение. Критерием прекращения процесса осаждения являлось бурное выделение водорода. Выделяющийся водород не влиял на качество продукта и не входил в состав формирующегося осадка. Электролиз проводили при 25 °С. По окончании процесса электроосаждения полученный осадок многократно промывали бидистиллированной водой до постоянного значения электропроводности раствора и высушивали до порошкообразного состояния.

При электролизе использовалась электрохимическая ячейка, снабженная винипластовой крышкой с параллельно закрепленными анодами. В первом случае анодами служили инертные (нерастворимые) оксидорутениево-титановые пластины, во втором в качестве растворимых анодов применялись пластины, изготовленные из электролитически чистой меди. Растворимые аноды позволяют осуществлять электролит довольно длительное время.

По результатам потенциометрического и хроматографического анализов растворов после электролиза содержание сульфата меди составляло ~ 0,07–0,09 моль/л, а изопропилового спирта ~ 0,03 м.д., что вполне соответствовало оптимизированным начальным условиям получения ультрадисперсных металлсодержащих осадков. В качестве катода использовали стальной цилиндрический стержень, который закрепляли в центре крышки. Площадь поверхности осадка увеличивалась в ходе электролиза, обуславливая увеличение силы тока таким образом, чтобы его плотность оставалась постоянной.

Величина рабочей плотности тока определялась из анализа поляризационных кривых [5] и устанавливалась такой, чтобы процесс электролитического осаждения протекал в режиме предельной диффузии.

Сила тока регистрировалась амперметром М-2051. Все измерения проводились в потенциостатическом режиме. Стекланную часть электролизера перед каждым экспериментом промывали дистиллированной водой, затем раствором электролита. Подготовка поверхности катода производилась с помощью мелкозернистой абразивной бумаги, обезжиривания и последующей тщательной промывки.

Форму и размер частиц полученных порошков определяли методом электронной микроскопии [7]. В работе использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100Л (ускоряющее напряжение от 50 до 100 кВ, разрешение 3 Å). Готовые микрофотографии переводили в цифровой формат, затем цифровые изображения обрабатывали, применяя пакет для математических вычислений MATLAB. По результатам серии экспериментов строили эмпирические кривые распределения частиц по размерам.

Для сравнения результатов исследований в работе использовали промышленный медный порошок PRS (производство «Panreac», Испания). Определение размеров частиц промышленного порошка проводили методом дисперсионного анализа на лазерном анализаторе «Analysette 22».

Просвечивающий электронный микроскоп дает возможность съемки дифракционной картины. Электронограммы на просвет получали в режиме микродифракции с участков размером до 2 мкм. Из электронограмм, снятых с разных участков образцов, находили наборы межплоскостных расстояний и, сравнивая их со справочными данными, отмечали качественный состав полученных соединений.

Композиции ПСМ «Шрус-4» с добавками медьсодержащих порошков подвергались лабораторным испытаниям на машине трения модели СМЦ-2, которая предназначена для испытания материалов на трение и износ и позволяет реализовать различные типы сопряжений. Для пары трения использовались стальные диски. Работы проводили по схеме «подвижный диск – неподвижный диск» с линейным начальным контактом.

Для этого в базовый ПСМ добавляли порошок требуемой концентрации и наносили его на истирающий диск. Каждый смазочный материал испытывали несколько раз для получения необходимого объема данных для статистической обработки. В качестве триботехнических характеристик измеряли момент силы трения и ступенчатую нагрузку на образец. Погрешность определения величины нагрузки составляла  $\pm 5$  Н.

Определяли также предельную нагрузку, которую находили путем ступенчатого нагружения предварительно смазанной пары трения с интервалом в 2 мин и при величине ступени 138 Н до появления видимых признаков задира (скачок силы трения, шум, изменение вида поверхности трения рабочего диска).

Процесс трения удобно описывать в зависимости от рабочих переменных и параметров сопряжения, объединенных в «обобщенное число Зоммерфельда» [8, 9], с которым через ряд эмпирических зависимостей связан коэффициент трения [10]. Последний рассчитывали по следующему соотношению:

$$f = \frac{2M_{\text{тр}}}{F_N D},$$

где  $M_{\text{тр}}$  — момент трения, Н;  $F_N$  — нормальная нагрузка, Н;  $D$  — диаметр подвижного диска, м. Погрешность коэффициента трения составляет  $\pm 0,5\%$ .

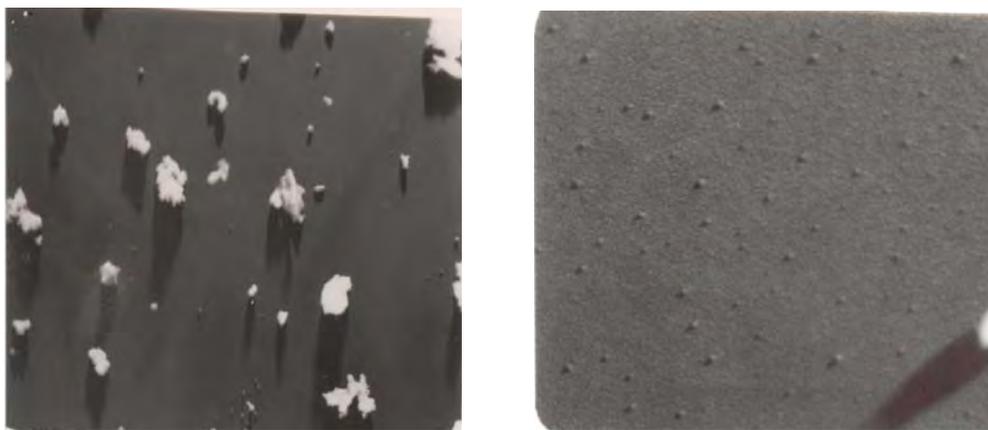
### Обсуждение результатов

Из анализа результатов поляризационных исследований следует [5], что оптимальная концентрация сульфата меди для электрохимического синтеза ультрадисперсных порошков составляет 0,1 моль/л, оптимальной концентрацией изопропилового спирта для получения ультрадисперсных порошков является  $\sim 0,04$  м.д. В области содержания изопропилового спирта, превышающего величину 0,08 м.д., проведение электролиза нецелесообразно ввиду значительного укрупнения частиц.

Размер частиц осажденных порошков определяли по микрофотографиям, полученным на просвечивающем электронном микроскопе в режиме высокого разрешения при ускоряющем напряжении 75 кВ (рис. 1) [11]. Электронно-микроскопические измерения проводили для нескольких препаратов каждого из образцов сразу же после их приготовления. Делали несколько снимков одного и того же образца микроучастков, что обеспечивало выборку, достаточную для надежного построения гистограмм, характеризующих дисперсный состав порошков. Максимальное количество частиц порошка с размерами 20–100 нм получено при содержании изопропилового спирта 0,04 м.д. Число более крупных частиц невелико и составляет  $\sim 10$ –15 % от общего количества порошка.

Данные распределения частиц электролитически осажденных наноразмерных медьсодержащих порошков в зависимости от режимов проведения электролиза приведены на рис. 2. По результатам анализа гранулометрического состава медьсодержащих порошков можно сделать заключение, что количество частиц с размерами от 20 до 100 нм практически не зависит от материала анода (рис. 2). Очевидно, что решающую роль в формировании ультрадисперсных частиц играет органический соразтворитель, в частности изопропиловый спирт. В технологическом плане более экономичным и перспективным является проведение электролиза с растворимыми (медными) анодами.

Размеры частиц промышленного порошка, определенные на лазерном анализаторе, составляют от 0,3 до 228 мкм. Максимум на гистограммах распределения частиц по размерам расположен в области 30 мкм. Около 30% частиц порошка от общего количества имеют размер 20–35 мкм (рис. 3).



а

б

Рис. 1. Электронные микрофотографии полученных порошков: а – без добавки органического растворителя; б – с добавкой изопропилового спирта (0,04 м.д.; концентрация электролита 0,1 моль/л)

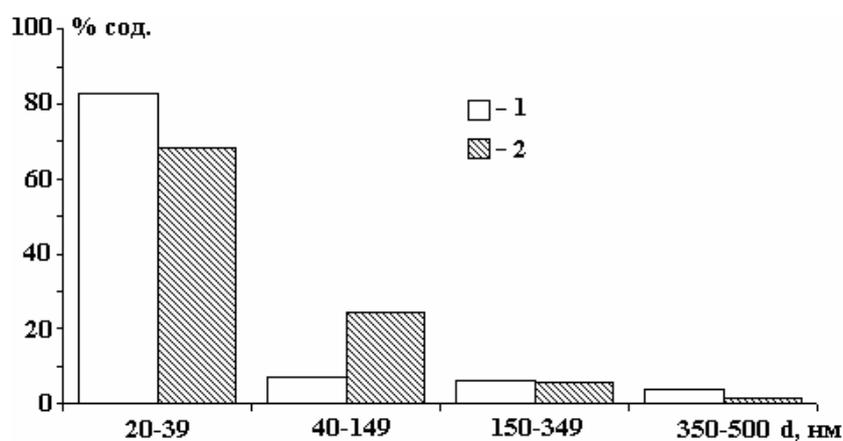


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам: 1 – порошок, полученный с использованием нерастворимых (оксиднрутениево-титановых) анодов; 2 – порошок, полученный с использованием растворимых (медных) анодов

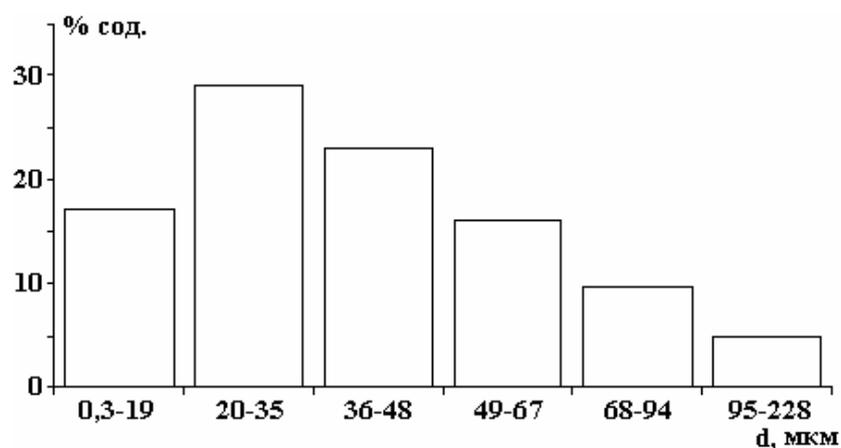


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам промышленного порошка PRS

Для определения качественного состава порошков применяли электронографический и рентгенофазовый методы. Результаты исследований позволяют сделать вывод, что в состав порошков, полученных электрохимическим методом, независимо от способов получения входят металлическая медь и два ее оксида:  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . Дифракционная картина (рис. 4) представляет собой совокупность колец, характерных для поликристаллических порошков. Методом рентгенофазового анализа определено, что в состав промышленного порошка PRS входят медь и незначительное количество оксида меди (II).

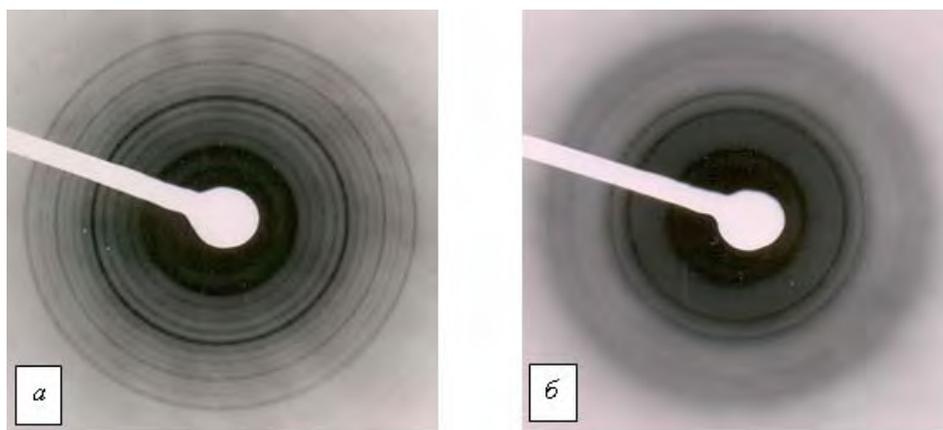
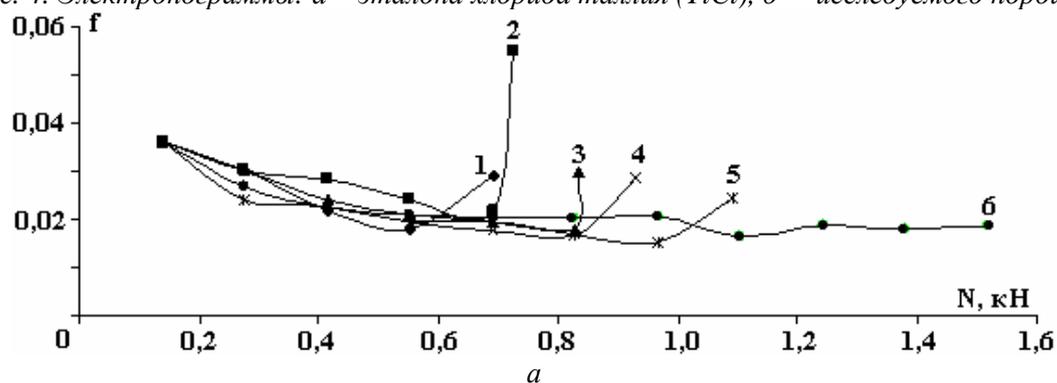
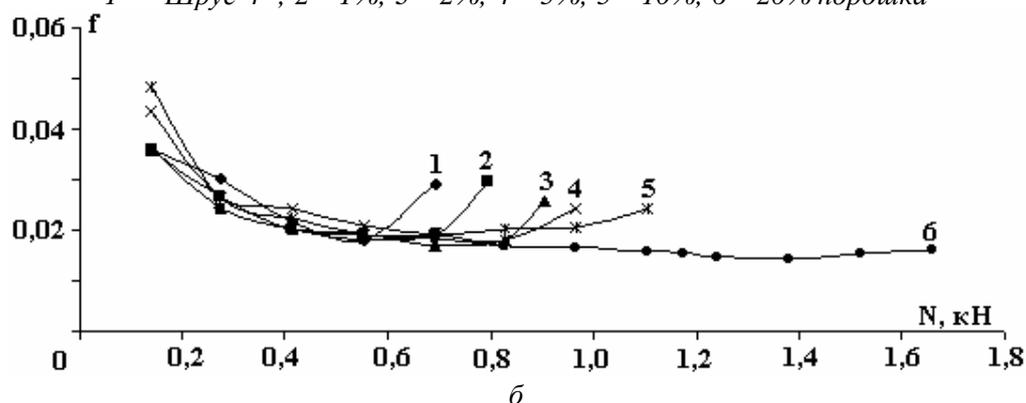


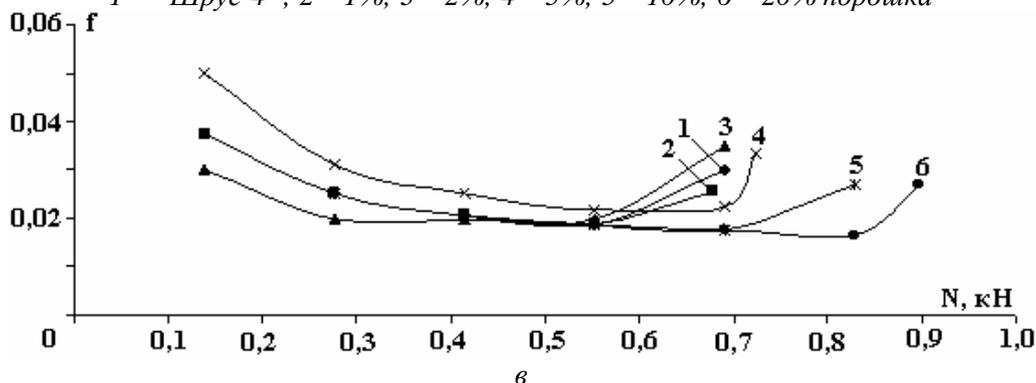
Рис. 4. Электрограммы: а – эталона хлорида таллия (TlCl), б – исследуемого порошка



1 – «Шрус-4»; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 5%; 5 – 10%; 6 – 20% порошка



1 – «Шрус-4»; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 5%; 5 – 10%; 6 – 20% порошка



1 – «Шрус-4»; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 5%; 5 – 10%; 6 – 20% порошка

Рис. 5. Зависимость коэффициента трения  $f$  от нагрузки  $N$ : а – ПСМ «Шрус-4» с добавкой медьсодержащего порошка, полученного с использованием медных анодов; б – ПСМ «Шрус-4» с добавкой медьсодержащего порошка, полученного с использованием нерастворимых анодов; в – ПСМ «Шрус-4» с добавкой промышленного медного порошка PRS

Полученные медьсодержащие порошки и промышленный порошок PRS добавлялись в ПСМ “Шрус-4” в различных соотношениях: 1, 2, 5, 10, 20 масс.%. Полученную композицию можно отнести к металлоплакирующим смазочным материалам. В ходе исследований обнаружено, что введение любых медьсодержащих порошков в ПСМ “Шрус-4” улучшает его триботехнические свойства: наблюдаются уменьшение коэффициента трения (рис. 5) и увеличение максимальной нагрузки до достижения задира для смазок, в состав которых входят медьсодержащие добавки при различных массовых содержаниях порошка – от 0 до 20 масс. % (рис. 6).

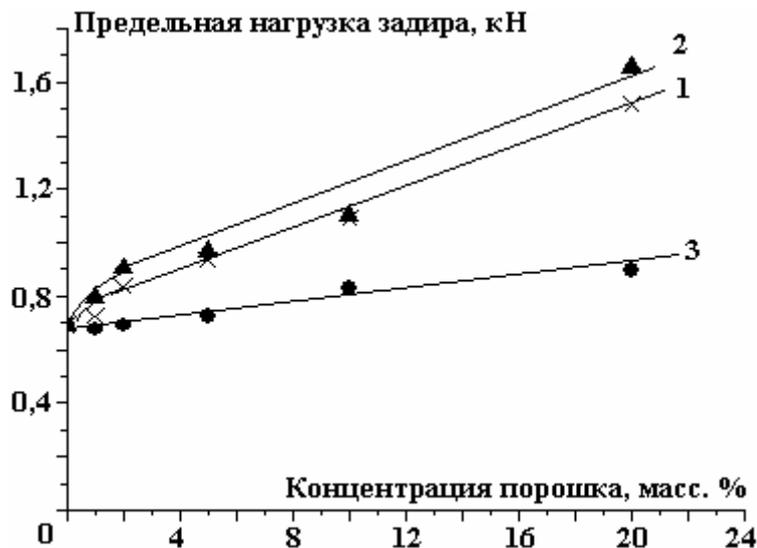


Рис. 6. Зависимость предельной нагрузки задира от концентрации порошка: 1 – порошок, полученный с использованием медных анодов; 2 – порошок, полученный с использованием нерастворимых анодов; 3 – промышленный медный порошок PRS

При добавлении медьсодержащего порошка, полученного электрохимическим методом, коэффициент трения меняется незначительно, но нагрузка задира изменяется существенно. Коэффициент трения для ПСМ “Шрус-4” с добавлением порошка, в отличие от чистого ПСМ, уменьшается при достижении нагрузки в 690 Н (рис. 5). Также наблюдается увеличение максимальной нагрузки (рис. 6) до достижения задира от 690 Н (для стандартного ПСМ) до 1660 Н при концентрации порошка 20 масс. %. Это говорит о том, что при наличии относительно толстого смазочного слоя при небольших нагрузках порошок не работает, а вступает в действие только в критическом режиме при наступлении сухого трения.

Можно предположить, что механизм этого процесса для медьсодержащего порошка, полученного электрохимическим методом, заключается в образовании на поверхности трения тонкой медной пленки в результате трибовосстановления металлсодержащего компонента. Образовавшаяся пластичная пленка меди уменьшает возможность усталостного разрушения, способствует снижению силы трения и износа сопряженных материалов.

При добавлении промышленного порошка PRS также наблюдается уменьшение коэффициента трения при нагрузке 690 Н при концентрации порошка 5% (рис. 5,в), предельная нагрузка задира меняется незначительно: от 690 Н (для стандартного ПСМ) до 890 Н при концентрации порошка 20 масс. % (рис. 6). На основании этого можно сделать вывод, что добавки наноразмерных частиц металлоплакирующего компонента по сравнению с промышленным порошком PRS значительно улучшают трибологические свойства композиционных смазочных материалов.

#### Выводы

1. Электрохимическим методом из водно-изопропанольных растворов сульфата меди получены наноразмерные (от 20 до 100 нм) медьсодержащие порошки. Показано, что в их состав входят  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ .

2. Для получения наноразмерных медьсодержащих порошков целесообразно электрохимическую обработку проводить с использованием растворимых медных анодов.

3. Показано, что с ростом концентрации добавок наноразмерных медьсодержащих порошков (до 20 масс.%) величина критической нагрузки, при которой происходит задира, увеличивается в два раза.

4. Показано, что добавки наноразмерных медьсодержащих частиц, в отличие от промышленных медных порошков PRS (производство «Rapraeas», Испания), значительно улучшают трибологические свойства композиционных смазочных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Пичугин В.Ф., Сюняев Р.З. Исследование природы противоизносного действия металлосодержащих присадок к смазочным материалам // Трение и износ. 1989. Т. 10. № 4. С. 698–705.
2. Рябов Д. В., Матвеевский Р. М., Фукс И. Г., Буяновский И.А. Влияние медьсодержащих добавок на антифрикционные свойства пластичных смазок // Трение и износ. 1989. Т. 10. № 6. С. 1100–1103.
3. Волобуев Н.К., Данилов В. Д., Кузнецов А.А. Влияние ультрадисперсных порошков металлов на свойства смазочных материалов // Трение и износ. 1994. Т. 15. № 5. С. 871–876.
4. Грибайло А. П., Атрощенко П.В. Влияние медьсодержащих наполнителей на некоторые трибологические характеристики пластичных смазок // Трение и износ. 1987. Т. 8. № 6. С. 1121–1125.
5. Тесакова М.В., Парфенюк В.И. Электрокристаллизация ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков из водно-изопропанольных растворов сульфата меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 2. С. 54–58.
6. Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Влияние изопропилового спирта на процесс катодного осаждения ультрадисперсных медьсодержащих порошков из растворов электролитов // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. №6. С. 952–955.
7. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М.: Наука, 1983. 320 с.
8. Мур Д. Основы и применение трибоники. М.: Мир, 1978. 488 с.
9. Кащеев В.Н. Процессы в зоне фрикционного контакта металлов. М.: Машиностроение, 1978. 216 с.
10. Гаркунов Д. Н. Триботехника. М.: МСХА, 2001. 616 с.
11. Чуловская С.А., Парфенюк В. И., Лилин С. А., Гиричев Г.В. Электрохимический синтез и высокотемпературные исследования наноразмерных медьсодержащих порошков // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 1. С. 35–39.

*Поступила 18.04.08*

#### Summary

The possibility of application of nanosized copper-contained powders obtained by an electrochemical method as a metalloplating additions for industrial lubricants was shown. Compositions of semi-solid lubricants with copper-contained powders additions were laboratory tested for friction in order to study the influence of additions on tribological properties. It was determined that introduction of nanosized copper-contained compounds into standard lubricants improved their tribological characteristics.

---