



# МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

## MACHINE BUILDING AND MACHINE SCIENCE

УДК 621.891

DOI 10.12737/11590

### Влияние наноразмерных кластеров меди на триботехнические свойства пары трения сталь-сталь в водных растворах спиртов \*

**В. Э. Бурлакова<sup>1</sup>, Ю. П. Косогова<sup>2</sup>, Е. Г. Дроган<sup>3\*\*</sup>**

<sup>1, 3</sup>Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

<sup>2</sup> Волгодонский филиал ростовского государственного экономического университета, г. Волгодонск, Российская Федерация

**Effect of copper nanoclusters on the tribological properties of steel-steel friction pair in alcohol aqueous solutions \*\*\***

**V. E. Burlakova<sup>1</sup>, Y. P. Kosogova<sup>2</sup>, E.G. Drogan<sup>3\*\*\*</sup>**

<sup>1, 3</sup>Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

<sup>2</sup> Rostov State University of Economics, Volgodonsk branch, Volgodonsk, Russian Federation

Целью настоящей работы является исследование влияния атомности спирта на возможность управления самоорганизацией для достижения эффекта безызносности при трении в паре сталь-сталь. Медьсодержащие смазочные композиции получали в водных растворах многоатомных спиртов в процессе электролиза с медным анодом в ультразвуковом поле (комплексная обработка). Лабораторные испытания трибологических свойств полученных смазочных композиций проводились на четырехшариковой машине трения с использованием шаров из стали ШХ-15 по ГОСТ 9490-75. Трибологические свойства пары трения сталь-сталь исследовали на торцевой машине трения АЕ-5. Размер частиц меди определялся методом седиментационного анализа с использованием дисковой центрифуги марки *CPS Disc Centrifuge Model DC24000* в водных растворах многоатомных спиртов. Топографические исследования наноразмерных кластерных структур металлов проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа *Solver P47H* в полуkontakteчном режиме атомно-силовой микроскопии. Топографические исследования сервовитной пленки проводили с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа *Compact AFM PHYWE*. В результате проведенной работы установлено следующее. Увеличение времени комплексной обработки водно-спиртовой смеси приводит к возрастанию противоизносных свойств смазочных композиций. Показано, что увеличение атомности спирта облегчает реализацию избирательного переноса. При этом сокращается время перехода в режим безызносности и уменьшается износ. Образующиеся молекулярные лигандные кластеры меди со средним размером 25 нм характеризуются высокой однородностью. Дорожка трения при этом представляет собой достаточно выглаженную поверхность с низкой шероховатостью.

**Ключевые слова:** наноразмерные кластеры меди, безызносность, коэффициент трения, интенсивность изнашивания, атомно-силовая микроскопия.

The purpose of this study is to investigate the influence of the alcohol atomicity on the self-organizing control capability in order to achieve the wearlessness effect in the friction pair of steel-steel. The copper-containing lubricant compositions are prepared in the electrolysis of the aqueous solutions of polyatomic alcohols with a copper anode in the ultrasonic field (complex processing). The laboratory testing of the tribological behavior of the lubricating compositions is carried out on four-ball machine using balls of SH-15 steel according to GOST 9490-75. Tribological properties of steel-steel friction pair are studied on the front friction machine AE-5. The copper particle size is defined by the sedimentation analysis method using the disk centrifuge of *CPS Disc Centrifuge Model DC24000* brand in the aqueous solutions of polyatomic alcohols. The topographic studies of the nanocluster metal structures are performed with the scanning probe microscope (SPM) *Solver P47H* in the semi-contact mode of the atomic force microscopy (AFM). The topographic investigations of a servovit film are conducted with the use of the scanning atomic force and power microscope of *Compact AFM PHYWE*. It is shown that the time increment of the integrated processing of a water-alcohol mixture leads to the strengthening of the antiwear properties of lubricant compositions. Increasing alcohol atomicity facilitates the implementation of the selective transfer, thus reducing wear and the transition time in the wearlessness mode. The resulting molecular ligand copper clusters with an average size of 25 nm are characterized by high uniformity. Thus, the friction track represents rather ironed surface with low roughness.

**Keywords:** copper nanoclusters, wearlessness, friction ratio, wear rate, atomic force microscopy.

\*Работа выполнена в рамках инициативной НИР.

\*\*E-mail: vurlakova@donstu.ru, kosogova-up@yandex.ru, ekaterina.drogan@gmail.com

\*\*\*The research is done within the frame of the independent R&D.

**Введение.** Проблема повышения ресурса узлов трения машин и механизмов требует поиска новых эффективных путей решения. В настоящее время динамично развивается изучение наноразмерных объектов и систем, которые проявляют принципиально новые свойства и обладают огромным потенциалом использования в реальном секторе экономики. Нанодисперсные частицы металлов имеют уникальные свойства, связанные с размерными эффектами. Благодаря этому их применение при решении трибологических задач позволяет получить материалы с принципиально новыми характеристиками [1–3]. Проведенные ранее исследования показали, что формирование квазикристаллической серводвигательной пленки в паре трения сталь–сталь в водно-глицериновой среде, содержащей дисперсную фазу из наноразмерных частиц меди, происходит не только за счет трибовосстановительного распада имеющихся медиодержащих соединений, но и за счет переноса кластеров металла [4–7].

Данная работа продолжает изучение влияния молекулярного строения используемых в составе смазочного материала органических компонентов [8–10]. При этом целью настоящего исследования является изучение трибологической эффективности медиодержащих растворов многоатомных спиртов в паре трения сталь–сталь.

**Экспериментальная часть.** Медьодержащие смазочные композиции (СК) получали в водных растворах многоатомных спиртов в процессе электролиза с медным анодом в ультразвуковом поле (комплексная обработка). Для стабилизации образующихся нанокластеров вводились тетраалкиламмониевые соли типа  $[NR_4]^+Hal^-$ . Подключение электродов к источнику постоянного тока приводило к растворению металлического анода. При этом катионы металла переносились к катоду и восстанавливались на нем. Электрические колебания с рабочей частотой 22 кГц, генерируемые ламповым генератором, преобразовывались магнитострикционными преобразователями излучателей в механические упругие колебания соответствующей частоты, воздействующие на исследуемый электрод. Под действием ультразвуковых колебаний одновременно с электролизом осуществлялось диспергирование восстановленного слоя металла. Характерным свойством полученных коллоидных растворов является ярко выраженная опалесценция: в отраженном свете смазочные композиции имеют темно-коричневый, а в проходящем — сине-зеленый цвет.

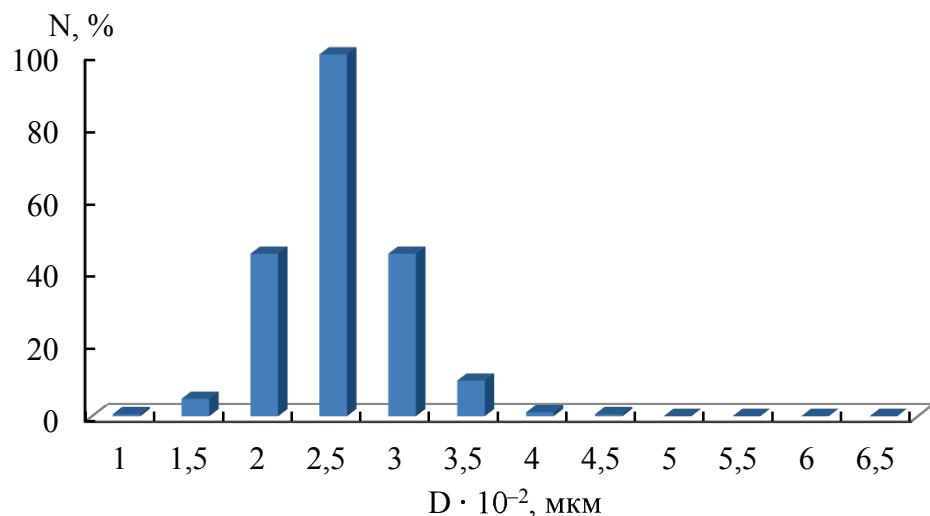
Лабораторные испытания трибологических свойств полученных смазочных композиций (СК) проводились на четырехшариковой машине трения (ЧШМ) с использованием шаров из стали ШХ-15 по ГОСТ 9490-75 [11].

С целью выявления влияния атомности спирта на возможность управления самоорганизацией для достижения эффекта безызносности в настоящей работе исследованы триботехнические характеристики — в частности, коэффициент трения пары сталь–сталь в водных растворах многоатомных спиртов. Трибологические свойства пары сталь–сталь исследовали на торцевой машине трения АЕ-5. Узел трения представлял собой стальной диск и расположенные по окружности три образца, изготовленные из стали-45.

Размер частиц меди определялся методом седиментационного анализа с использованием дисковой центрифуги марки CPS Disc Centrifuge Model DC24000 в водных растворах многоатомных спиртов.

Топографические исследования наноразмерных кластерных структур металлов, полученных в результате трибоэлектрохимической обработки в водно-спиртовых средах, проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Solver P47H в полуконтактном режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ). Топографические исследования серводвигательной пленки, полученной в результате фрикционного взаимодействия пары трения сталь–сталь в водном растворе многоатомных спиртов, проводили с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа Compact AFM PHYWE.

**Обсуждение и результаты.** Как следует из результатов седиментационного анализа водно-органических растворов многоатомных спиртов, в процессе электролиза при ультразвуковом воздействии образуются молекулярные лигандные кластеры меди со средним размером 25 нм (рис. 1).

Рис. 1. Относительное распределение частиц меди ( $N$ ) по размерам ( $D$ ) в водном растворе сорбита

Анализ топографии поверхности стального диска (рис. 2) с использованием атомно-силовой микроскопии позволяет сделать вывод о том, что в растворах многоатомных спиртов наблюдаются процессы кластеризации с образованием гигантских нанокластеров меди.

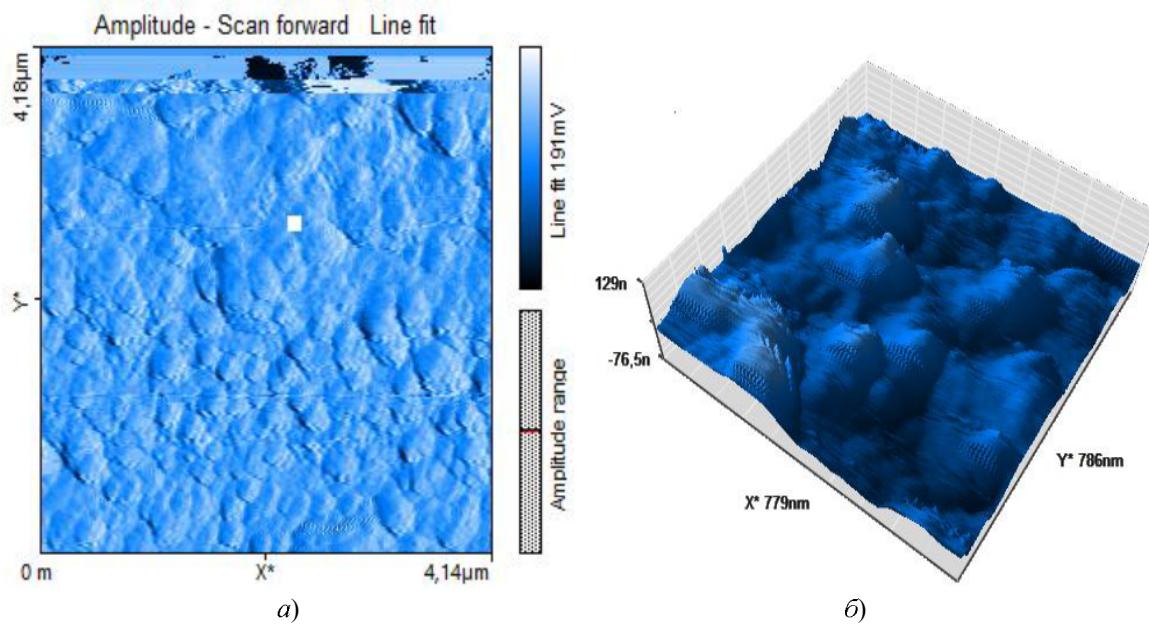


Рис. 2. ACM-изображение (а) и 3D-визуализация (б) результатов ACM, осаждаемых на поверхности стального диска нанокластеров меди

При уменьшении области сканирования с 50 мкм, где обнаруживается достаточно неоднородное покрытие нанокластерами поверхности стального диска, до 780 нм удается выявить следующее. Под действием сил притяжения между нанокластерами меди в результате самоорганизации образуются кластерные структуры, которые покрывают поверхность в виде чешуек со средним диаметром до 100 нм и высотой до 50 нм.

Сравнение противоизносных свойств 50 % водных растворов многоатомных спиртов, содержащих нанокластеры меди (рис. 3), доказывает следующий факт. Полученные смазочные композиции обеспечивают формирование на поверхности трения шаров металлической пленки [12], оказывающей антифрикционное действие. Причем ее триботехнические свойства, характеризуемые величиной пятна износа  $D_{\text{и}}$ , зависят от времени комплексной обработки водно-органической смеси, необходимого для накопления в растворе критической концентрации нанокластеров меди. Как было ранее показано в [7], с увеличением времени воздействия диаметр пятна износа уменьшается.

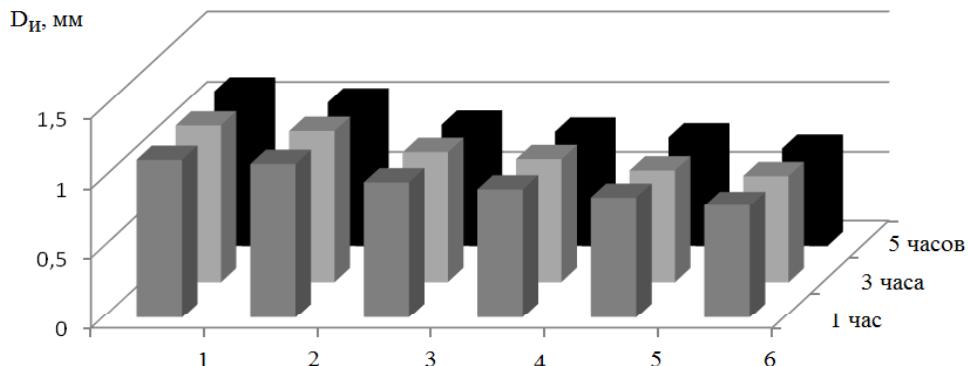


Рис. 3. Сравнение противоизносных свойств ( $D_n$ ) 50-процентных водных растворов спиртов в зависимости от времени комплексной обработки с медным анодом на ЧПМ: 1 — метанол; 2 — этиленгликоль; 3 — глицерин; 4 — эритрит; 5 — арабит; 6 — сорбит.

Справа указано время электролиза

Изучение длительной эволюции коэффициента трения пары сталь-сталь (рис. 4), показывает, что в растворе этиленгликоля не достигается реализация избирательного переноса. На это указывает ход кривых изменения коэффициента трения: коэффициент трения незначительно падает, оставаясь на уровне 0,2–0,25.

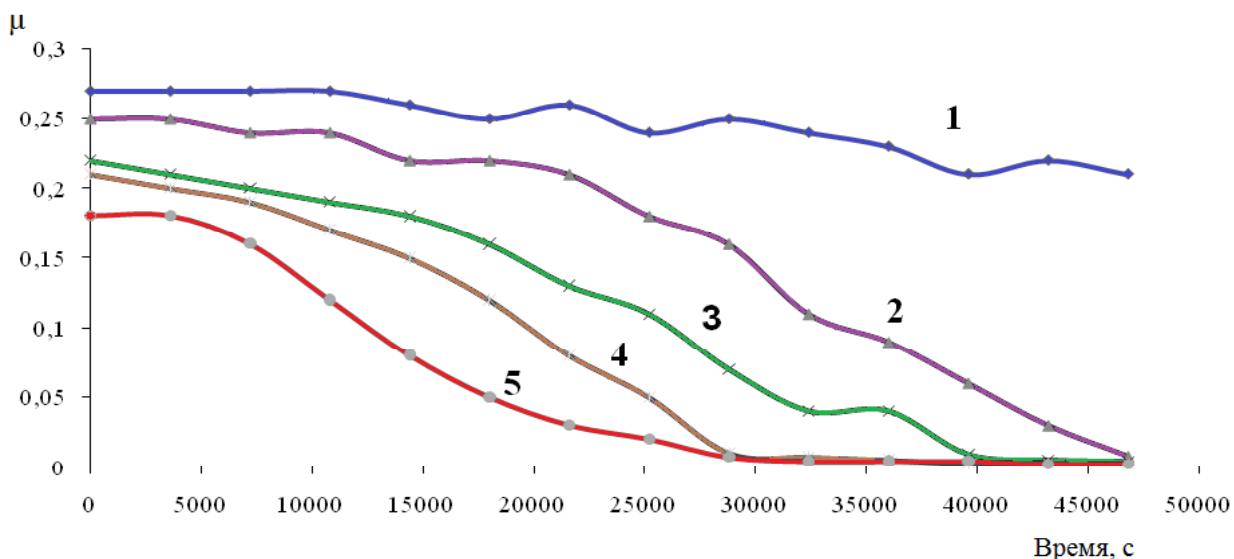


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения ( $\mu$ ) от времени фрикционного взаимодействия пары трения сталь-сталь ( $V = 0,26 \text{ м/с}$ ,  $P = 7,5 \text{ МПа}$ ) на торцевой машине трения АЕ-5 в водных растворах: 1 — этиленгликоля; 2 — глицерина; 3 — эритрита; 4 — арабита; 5 — сорбита

При переходе к смазочным средам, содержащим в своем составе трех- и шестиатомные спирты, отмечаются принципиальные отличия в характере фрикционного взаимодействия. Это проявляется в наличии явно выраженного переходного процесса от граничного трения к безызносному [13]:

- в трибосистеме «сталь — глицерин — сталь» после  $4,8 \times 10^4$  секунд наблюдается уменьшение коэффициента трения до 0,006;
- в системе «сталь — эритрит — сталь» переход к безызносному трению начинается через  $4,3 \times 10^4$  с;
- в системе «сталь — арабит — сталь» — через  $3,2 \times 10^4$  с;
- в системе «сталь — сорбит — сталь» — через  $3 \times 10^4$  с.

Переход от двухатомных к шестиатомным спиртам приводит к сокращению времени выхода систем в режим безызносности, о чем свидетельствуют величины коэффициентов трения. Таким образом, проведенный эксперимент явно свидетельствует о влиянии строения многоатомных спиртов на триботехнические характеристики — в частности, на коэффициент трения: увеличение количества гидроксильных групп при одновременном увеличении количества атомов углерода в многоатомном спирте приводит к снижению коэффициента трения.

Вместе с падением коэффициента трения в системах, содержащих трех- и шестиатомные спирты, наблюдается изменение характера износа: интенсивность изнашивания остается на уровне  $10^{-12}$ .

При этом в процессе фрикционного взаимодействия в паре трения сталь-сталь в водно-органических растворах многоатомных спиртов после их комплексной обработки с медным анодом образуется сероватная пленка. В ре-

зультате длительных сдвиговых напряжений она представляет собой высокоразвитую [14, 15] губчатую поверхность с достаточно мелкой зернистостью и практически выглаженной поверхностью (рис. 5).

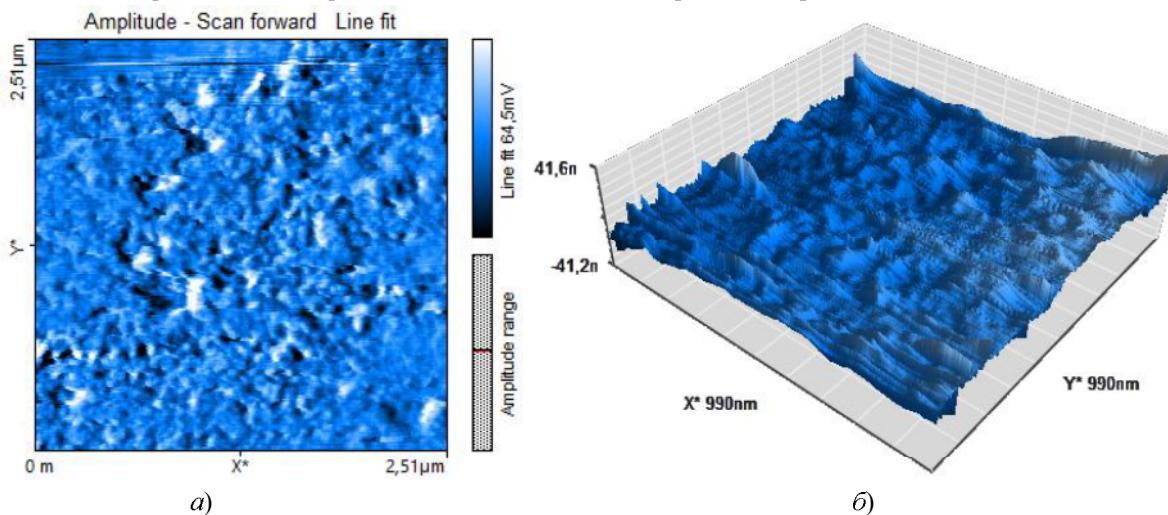


Рис. 5. АСМ-изображение (а) и 3D-визуализация (б) результатов АСМ поверхности трения сталь-сталь в растворе шестиатомного спирта (сорбита)

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные подтверждают результаты исследований о влиянии природы многоатомного спирта на триботехнические характеристики пары трения сталь-сталь [7]. Кроме того, расширен перечень объектов, использование которых приводит к реализации избирательного переноса при трении стали по стали в присутствии нанокластеров меди, образующихся при электролизе в водных растворах многоатомных спиртов.

**Выводы.** На этапе приработки для тяжело нагруженного узла трения наноразмерные частицы меди, содержащиеся в СК, снижают адгезионную составляющую трения, предохраняя сопряженные поверхности от схватывания и приводя к формированию гладкой, блестящей медной поверхности трения. Механическая энергия деформирования поверхностных слоев металла инициирует множество трибохимических процессов, протекающих с участием органических спиртов, входящих в состав СК [16]. Это способствует образованию новых упорядоченных поверхностных нанодисперсных структур.

#### Библиографический список

1. Влияние металлоклакирующих присадок на триботехнические характеристики пластичной смазки «Буксол» / Гаркунов Д.Н., Бабель В.Г// Трение и смазка в машинах и механизмах. — 2006. — № 7. — С. 20–25.
2. Методология создания смазочных материалов с наномодификаторами / М. Люты [и др.] // Трение и износ. — 2002. — Т. 23, № 4. — С. 411–423.
3. Triboelectrochemistry of the “warless” effect. Mechanism of the forming of the protective layers on steel surface in the process of self-organization in tribosystem “copper – glycerin – steel” / A. S. Kuzharov [et al.] // Friction and wear. — 1998. — Vol. 19, № 6. — P. 768–778.
4. Кужаров, А. А. Триботехнические свойства нанометрических кластеров меди : дис ... канд. техн. наук / А. А. Кужаров. — Ростов-на-Дону, 2004. — 136 с.
5. Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles / J. Padgurskas [et al.] // Tribologu International. — 2013. — Vol. 60, № 4. — P. 224–232.
6. Tribological behavior and lubricating mechanism of Cu nanoparticles in oil / J. Zhau [et al.] // Tribology Letters. — 2000. — Vol. 8, № 4. — P. 213–218.
7. Бурлакова, В. Э. Трибоэлектрохимия эффекта безызносности / В. Э. Бурлакова. — Ростов-на-Дону : Издательский центр ДГТУ, 2005. — 209 с.
8. Кужаров, А. С. Трибоэлектрохимическое поведение стали в систематическом ряду одноатомных спиртов / А. С. Кужаров, В. Э. Бурлакова, К. Кравчик // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. — 2004. — Т. 4, № 1 (19). — С. 47–54.
9. Кужаров, А. А. Синтез и триботехнические свойства нанокластеров меди в водных растворах сорбита / А. А. Кужаров, Ю. П. Косогова, А. С. Кужаров // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. — 2004. — Т. 5, № 4 (26). — С. 628–630.
10. Wan, Y. Effects of diol compounds on the friction and wear of aluminum alloy in a lubricated aluminum-on-steel contact / Y. Wan, W. Liu, Q. Xue // Wear. — 1996. — Vol. 193. — P. 99–104.

11. ГОСТ 9490-75. Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине / Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР ; Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР. — Москва : Издательство стандартов, 1987. — 5 с.
12. Preparation and Tribological Properties of Surface-coated Nano-copper Additives / Y. Xu [et al.] // Key Engineering Materials. — 2008. — Vol. 373/374. — P. 580–584.
13. Гаркунов, Д. Н. Триботехника (износ и безызносность) / Д. Н. Гаркунов. — Москва : Издательство МСХА, 2001 — 616 с.
14. Формирование нанокристаллической структуры на поверхностях трения в присутствии нанопорошков сплавов меди в смазочном материале / Л. В. Золотухина [и др.] // Трение и смазка в машинах и механизмах. — 2007. — № 3. — С. 7–12.
15. Бабичев, А. П. Исследование микро / нано профиля цинкового покрытия при вибрационной механохимической обработке углеродистых сталей / А. П. Бабичев, В. В. Иванов, В. Э. Бурлакова // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2014. — № 7 (115). — С. 46–48.
16. Косогова, Ю. П. Нанотрибоэлектрохимические технологии при реализации эффекта безызносности в водно-спиртовых средах : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Ю. П. Косогова. — Ростов-на-Дону, 2009. — 23 с.

## References

1. Garkunov, D. N., Babel, V. G. Vliyanie metalloplakiruyushchikh prisadok na tribotekhnicheskie kharakteristiki plastichnoy smazki «Buksol». [Effect of metal plaque additives on tribological characteristics of “Buksol” lubricant.] Friction & Lubrication in Machines and Mechanisms, 2006, no. 7, pp. 20–25 (in Russian).
2. Luty, M., et al. Metodologiya sozdaniya smazochnykh materialov s nanomodifikatorami. [Methods of creating lubricating materials with nanomodifiers.] Friction and Wear, 2002, vol. 23, no. 4, pp. 411–423 (in Russian).
3. Kuzharov, A. S., et al. Triboelectrochemistry of the “warless” effect. Mechanism of the forming of the protective layers on steel surface in the process of self-organization in tribosystem “copper – glycerin – steel”. Friction and Wear, 1998, vol. 19, no. 6, pp. 768–778.
4. Kuzharov, A. A. Tribotekhnicheskie svoystva nanometrichnykh klasterov medi : dis. ... kand. tekhn. nauk. [Tribological properties of copper nanoclusters: Cand.Sci. (Eng.) diss.] Rostov-on-Don, 2004, 136 p. (in Russian).
5. Padgurskas, J., et al. Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles. Tribologu International, 2013, vol. 60, no. 4, pp. 224–232.
6. Zhau, J., et al. Tribological behavior and lubricating mechanism of Cu nanoparticles in oil. Tribology Letters, 2000, vol. 8, no. 4, pp. 213–218.
7. Burlakova, V. E. Triboelektrokhimiya effekta bezyznosnosti. [Triboelectrochemistry of wearlessness effect.] Rostov-on-Don: DSTU Publ. Centre, 2005, 209 p. (in Russian).
8. Kuzharov, A. S., Burlakova, V. E., Kravchik, K. Triboelektrokhimicheskoe povedenie stali v sistematicheskom ryadu odnoatomnykh spirtov. [Triboelectrochemical behavior of steel in systematic series of monobasic alcohols.] Vestnik of DSTU, 2004, vol. 4, no. 1 (19), pp. 47–54 (in Russian).
9. Kuzharov, A. A., Kosogova, Y. P., Kuzharov, A. S. Sintez i tribotekhnicheskie svoystva nanoklasterov medi v vodnykh rastvorakh sorbita. [Synthesis and tribological properties of copper nanoclusters in sorbitol aqueous solutions.] Vestnik of DSTU, 2004, vol. 5, no. 4 (26), pp. 628–630 (in Russian).
10. Wan, Y., Liu, W., Xue, Q. Effects of diol compounds on the friction and wear of aluminum alloy in a lubricated aluminum-on-steel contact. Wear, 1996, vol. 193, pp. 99–104.
11. GOST 9490-75. Materialy smazochnye zhidkie i plastichnye. Metod opredeleniya tribologicheskikh kharakteristik na chetyrekhsharikovoy mashine. [GOST 9490-75. Liquid lubricating and plastic materials. Method of test for lubricating properties on four ball machine.] Ministry of oil refining and petrochemical industry of USSR; State Standards Board of the USSR Cabinet. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1987, 5 p. (in Russian).
12. Xu, Y., et al. Preparation and Tribological Properties of Surface-coated Nano-copper Additives. Key Engineering Materials, 2008, vol. 373/374, pp. 580–584.
13. Garkunov, D. N. Tribotekhnika (iznos i bezyznosnost'). [Triboengineering (wear and wearlessness).] Moscow: Izdatel'stvo MSKhA, 2001, 616 p. (in Russian).

14. Zolotukhina, L. V., et al. Formirovaniye nanokristallicheskoy struktury na poverkhnostyakh treniya v prisutstvii nanoporoshkov splavov medi v smazochnom material. [Forming nano-crystalline structure on friction surfaces over a nano-powder of copper alloys in lubricant.] Friction & Lubrication in Machines and Mechanisms, 2007, no. 3, pp. 7–12 (in Russian).
15. Babichev, A. P., Ivanov, V. V., Burlakova, V. E. Issledovaniye mikro / nanoprofilya tsinkovogo pokrytiya pri vibratsionnoy mekhanokhimicheskoy obrabotke uglerodistykh stalei. [Research of micro/nanoprofile zinc coating with vibration mechanochemical treatment carbon steels.] Strengthening Technologies and Coatings, 2014, no. 7 (115), pp. 46–48 (in Russian).
16. Kosogova, Y. P. Nanotriboelektrokhimicheskie tekhnologii pri realizatsii effekta bezyznosnosti v vodno-spirtovykh sredakh : avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. [Nanotriboelectrochemical technologies during the implementation of wearlessness effect in aqueous-alcoholic media: Cand.Sci. (Eng.) diss., author's abstract.] Rostov-on-Don, 2009, 23 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.04.2015

Сдана в редакцию 07.04.2015

Запланирована в номер 10.04.2015