

УДК 532.783.+ 621.891.22

**А. П. Ранский, д. х. н., проф; Н. А. Диденко; Т. С. Титов;
И. И. Безвозюк, к. т. н., доц.**

МЕХАНИЗМ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ РЕЗОНАНСНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПО НЕЧАЕВУ

В статье исследовано явление избирательного переноса с точки зрения избирательной адсорбции органических соединений на металлических поверхностях по Нечаеву. Приведены резонансные потенциалы металлов, которые реализуют избирательный перенос (Cu, Co, Fe, Sn, Ni) и могут быть использованы в различных парах трения. Сделана попытка объяснить явление избирательного переноса сопоставлением полученных высоких антифрикционных и противоизносных свойств отработанных масел в паре трения колодка-ролик ("бронза-сталь") с рассчитанными резонансными потенциалами присадочных материалов (тиоамиды, дитиокарбаматы и их медные (II) металл-хелаты), которые при этом исследовались.

Ключевые слова: трение, избирательный перенос, резонансный потенциал, тиоамиды, дитиокарбаматы меди (II).

Избирательный перенос (ИП), который был открыт как явление природы еще в 1956 году, до сих пор вызывает горячие споры и является объектом многочисленных публикаций [1 – 3]. ИП – это сложный саморегулирующийся процесс, который сопровождается физико-химическими, химическими, электрохимическими и механическими явлениями в парах трения. При этом в зоне контакта самопроизвольно образуется пластическая пленка толщиной 1 – 2 мкм с постоянным числом дислокаций и большим количеством вакансий [4]. Для процесса ИП характерно перенесение металла с одной поверхности пары трения на другую без возрастания силы и коэффициента трения. ИП характеризуется резким снижением трения и износа. Значение относительного износа достигает $10^{-10} - 10^{-12}$, а коэффициента трения – 0,01...0,005. Практически наиболее удобной для исследования ИП есть пара трения "бронза-сталь", которая и была использована в данной работе. При этом образование металлической пленки меди на стальной поверхности легко фиксировали визуально (качественный анализ), а сам износ определяли весовым методом (количественный анализ).

Перенос катионов меди с бронзовой поверхности на стальную пары трения "бронза-сталь" с последующим их восстановлением и образованием медной пленки предусматривает избирательную адсорбцию (хемосорбцию) органического лиганда на металлической поверхности. Согласно представлениям Е. А. Нечаева [5], для прогнозирования избирательной адсорбции (хемосорбции) органических соединений необходимо определение "резонансного потенциала" I_r этих соединений. В более поздних работах В. П. Куприным была развита теория выборочной адсорбции в неводных средах, что позволило количественно охарактеризовать это явление и определять I_r металлов по формуле [6]:

$$I_r = 2(\Phi_M + e \cdot M \cdot \psi_{H_2O}),$$

где Φ_M – работа выхода e из металла; $M \cdot \psi_{H_2O}$ – вольта потенциал на соответствующей границе раздела фаз при потенциале нулевого заряда ($E_M^g = 0$).

В этой же работе [6] исследователь практически определил и теоретически рассчитал

значения "резонансного потенциала" I_r для металлов, реализующих эффект ИП. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Исследованные и рассчитанные значения "резонансного потенциала" I_r металлов, реализующих эффект ИП

Металл	Φ_M , eВ	$M\psi_{H_2O}$, eВ	Значение I_r , eВ	
			рассчитанное	исследованное
Sn	4,30	0,35	7,30	7,35
Pb	4,06	0,27	7,58	7,80
Cu	4,55	0,95	7,20	7,20*
Ag	4,30	0,40	7,80	8,90
Au	5,10	1,40	7,40	7,30
Cr	4,45	0,45	8,00	7,90*
Fe	4,80	0,85	7,90	7,90
Co	5,00	0,98	8,04	–
Ni	5,10	1,02	8,16	7,90

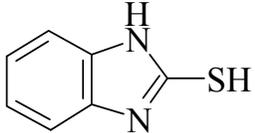
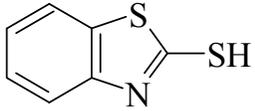
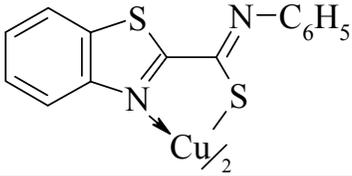
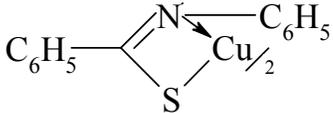
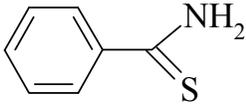
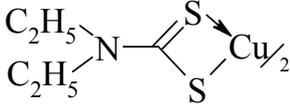
Примечания: * – исследованные значения I_r с учетом образования оксидных пленок на поверхности металла; Е. А. Нечаев определил дополнительные I_r : для Cu^0 – 7,90 eВ и для стали – 7,20 и 9,45 eВ.

Для исследования избирательной адсорбции синтезированных нами N, S-содержащих органических лигандов и их комплексных соединений были определены их "резонансные потенциалы", которые приведены в таблице 2. Предполагалось, что в случае совпадения I_r металлической меди бронзовой пары трения и введенной в промышленное масло И-40 присадки адсорбция (хемосорбция) будет максимальной, что, в свою очередь, будет улучшать трибохимические характеристики пары трения в исследованной смазочной среде.

Приведенные в таблице 2 данные свидетельствуют о том, что лучшие результаты по трибохимическим характеристикам имеет соединение п.3. В этом случае основной "резонансный потенциал" металл-хелата меди (II) – 7,95 eВ очень близок к "резонансному потенциалу" металлической меди (Cu^0) – 7,90 eВ, который был определен Е. А. Нечаевым с учетом оксидов меди, обязательно образующихся на ее поверхности. Полученные высокие эксплуатационные характеристики пары трения "бронза-сталь" указывают на то, что данный подход с учетом энергии "резонансного потенциала" адсорбента и адсорбата (их наложения или резонанса) может иметь эффективное практическое использование.

Таблица 2

Расчетные значения I_r и данные по противозносным и антифрикционным свойствам S, N-содержащих органических соединений и их металл-хелатов, которые использовались как присадки в масле И-40

№ п/п	Структурная формула	I_r , еВ	Износ, I, г	f_{TP}
1		7,80 –	0,0015	0,03
2		– 8,1	0,0012	0,03
3		7,95 8,85	0,0006	0,019
4		7,85 9,25	0,0007	0,029
5		7,80 –	0,0009	0,020
6		– 8,50 9,25	0,0019	0,01
7	Масло И-40	– –	0,0015	0,05

Примечания: исследования проводились в паре трения колодка-ролик при скорости $1,5 \text{ м/с}$, пути трения $5 \cdot 10^3 \text{ м}$ и предельной нагрузке $P_{max} = 36 \text{ МПа}$; концентрация введенных присадок составляла $0,1 - 0,05\%$ масс.

Однако, необходимо отметить, что избирательная хемосорбция органических соединений по Нечаеву является обязательным, но не достаточным условием для реализации в полном объеме эффекта ИП в парах трения "бронза-сталь". Так, как правило, в сплав бронзы входит до 19% масс. олова, поэтому полезно было рассмотреть взаимосвязь свободной энергии адсорбции органических веществ на олове, их "резонансных потенциалов" ионизации и данных по износу в паре трения "бронза-сталь" (масло И-40, $P_{max} = 40 \text{ МПа}$, концентрация органических присадок $1,0\%$ масс.), которые приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значение свободной энергии адсорбции органических веществ ($-\Delta G_A$), их "резонансных потенциалов"

ионизации (I_r), дипольных моментов (μ) и данных по износу (I) в масле И-40 [6]

№ п/п	Соединение	$-\Delta G_A$, кДж/моль	I_r , eВ	μ , D	$I \cdot 10^{-5}$, * г
1	Бензидин	28,3	6,88	1,38	15
2	Дифениламин	31,6	7,25	1,30	33
3	α -Нафтиламин	27,6	7,30	1,44	140
4	n-Толуидин	23,4	7,50	1,43	75
5	Анилин	17,6	7,70	1,48	10
6	Флороглюцин	10,0	7,85	0,00	40
7	Фенол	11,5	8,50	1,40	90
8	Пиридин	14,1	9,30	2,20	90
9	Бензамид	24,9	9,40	3,90	100
10	Бензонитрил	21,0	9,71	4,39	50
11	Масло И-40	–	–	–	150

Примечание: * – результаты по износу для представленных в таблице 3 органических соединений были получены одним из авторов этой работы.

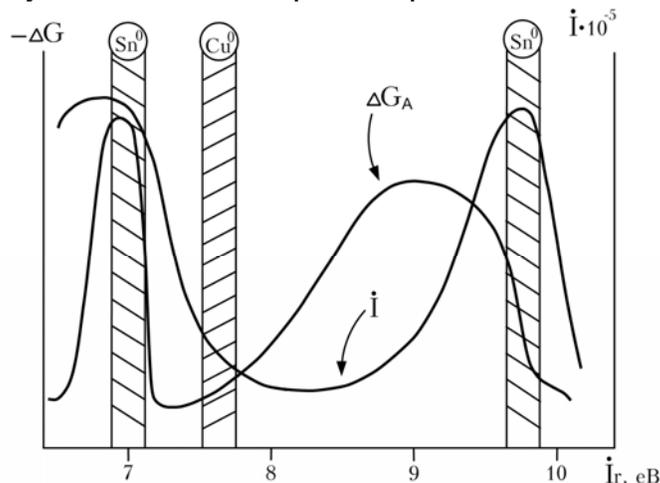


Рис. 1. Влияние свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_A$) и "резонансных потенциалов" (I_r) на износ (I) соединений 1 – 10 в масле И-40 (согласно данным таблицы 3)

Приведенные в таблице 3 данные и графическая зависимость износа (I) от свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_A$), а также износа (I) от "резонансного потенциала" (I_r) масла И-40 для соединений 1 – 10 показывают, что приведенные соединения (в основном ароматические амины или азотсодержащие органические соединения) имеют различные значения $-\Delta G_A$ и, вследствие этого, разные значения по износу исследованной пары трения на основе такого мягкого металла как олово. При этом в зону значений первого "резонансного потенциала" $I_r = 7,3$ eВ и второго $I_r = 9,4 - 9,6$ eВ попадают различные соединения, например, соответственно, дифениламин (7,25 eВ), α -нафтиламин (7,30 eВ) и бензамид (9,4 eВ). Но при этом необходимо отметить, что близость или совпадение "резонансных потенциалов" органических веществ (введенных присадок) и "резонансных потенциалов" олова не обеспечивают минимальных значений по износу, а наоборот совпадают своими максимумами, что не соответствует основным положениям теории

Нечаева. Низкие значения по износу для исследованной пары трения могут быть объяснены только тем, что медь, входящая в состав бронзы, является доминирующим металлом, "резонансный потенциал" для которой ($I''_r = 7,9$ eВ) почти соответствует минимальному значению по износу.

Таким образом, хемосорбция органических соединений на поверхности трения является обязательным, но недостаточным условием для полной реализации эффекта ИП. Исследование нами эффекта ИП N, S-содержащих органических соединений (тиоамиды, тиомочевины, дитиокарбаматы) и их медных хелатов в различных промышленных маслах позволяет сделать следующие выводы:

- присадки, вводимые в масла, должны иметь максимальную липофильность (растворимость) в базовом масле;
- присадки, вводимые в масла, кроме избирательной адсорбции ("резонансного потенциала" на поверхности пары трения) должны иметь хорошо выраженный хелатирующий эффект (способность образовывать координационные соединения с металлами, реализующими эффект ИП);
- близость или совпадение резонансных потенциалов органических веществ (присадок) и "резонансных потенциалов" металлов, образующих пары трения, является обязательным, но не достаточным условием для полной реализации эффекта избирательного переноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Избирательный перенос при трении. Библиографический указатель отечественной литературы за 1956 – 1980 гг. – 2-е изд. – М.: Москва. АН СССР. Библиотека технической литературы, 1980. – 155 с.
2. Polser G. Grundlagen zur Reibung und Verschleiss. / G. Polser, F. Meissner – Leipzig: VEF Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977. – 323 s.
3. Ранский А. П. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с ароматическими и гетероциклическими тиоамидами. – дис. доктора хим. наук : 02.00.01 / Ранский Анатолий Петрович. – Днепропетровск, 2003. – 334 с.
4. Гаркунов Д. Н. Избирательный перенос в узлах трения / Д. Н. Гаркунов, Н. В. Крагельский, А. А. Полянов. – М.: Транспорт, 1969. – 104 с.
5. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах / Е. А. Нечаев. – Харків: Вища школа, 1989. – 143 с.
6. Куприн В. П. Избирательная адсорбция органических веществ на металлах и подготовка поверхности перед нанесением покрытий. – дис. доктора хим. наук : 02.00.05 / Куприн Виталий Павлович. – Днепропетровск, 1993. – 323 с.

Ранский Анатолий Петрович – д. х. н., профессор.
Винницкий национальный технический университет.

Диденко Наталья Александровна – ассистент.
Винницкий национальный медицинский университет имени Н. И. Пирогова.

Титов Тарас Сергеевич – аспирант.

Безвозюк Ирина Ивановна – к. т. н., доцент.
Винницкий национальный технический университет.