

УДК 532.783.+ 621.891.22

А. П. Ранський, д. х. н., проф.; Н. О. Діденко; Т. С. Тітов;
І. І. Безвозюк, к. т. н., доц.

МЕХАНІЗМ ВИБІРКОВОГО ПЕРЕНЕСЕННЯ З ТОЧКИ ЗОРУ РЕЗОНАНСНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ЗА НЕЧАЄВИМ

У статті досліджено явище вибіркового перенесення з точки зору вибіркової адсорбції органічних сполук на металевих поверхнях за Нечаєвим. Наведені резонансні потенціали металів, що реалізують вибіркоче перенесення (Cu, Co, Fe, Sn, Ni) та можуть бути використані у різних парах тертя. Зроблена спроба пояснити явище вибіркового перенесення співставленням отриманих високих антифрикційних та протизносних властивостей відпрацьованих олив в парі тертя колодка-ролик ("бронза-сталь") із розрахованими резонансними потенціалами присадкових матеріалів (тіоаміди, дитіокарбамати та їхні мідні(II) метал-хелати), які при цьому досліджувались.

Ключові слова: тертя, вибіркоче перенесення, резонансний потенціал, тіоаміди, дитіокарбамати міді(II).

Вибіркове перенесення (ВП), що було відкрите як явище природи ще у 1956 році, й досі викликає гарячі суперечки та стає об'єктом численних публікацій [1 – 3]. ВП – це складний саморегульований процес, що супроводжується фізико-хімічними, хімічними, електрохімічними та механічними явищами в парах тертя. При цьому в зоні контакту мимовільно утворюється пластикна плівка товщиною 1 – 2 мкм із постійним числом дислокацій і великою кількістю вакансій [4]. Для процесу ВП характерним є перенесення металу з однієї поверхні пари тертя на іншу без зростання сили та коефіцієнту тертя. ВП характеризується різким зниженням тертя та зносу. Значення відносного зносу досягає 10^{-10} – 10^{-12} , а коефіцієнт тертя – 0,01...0,005. На практиці найбільш зручною для дослідження ВП є пара тертя "бронза-сталь", яку і використали у цій роботі. При цьому утворення плівки металеві міді на сталевій поверхні легко фіксували візуально (якісний аналіз), а сам знос визначали ваговим методом (кількісний аналіз).

Перенесення катіонів міді з бронзової поверхні на сталеву пари тертя "бронза-сталь" із наступним їхнім відновленням та утворенням мідної плівки передбачає вибіркочу адсорбцію (хемосорбцію) органічного ліганду на металевій поверхні. Згідно з уявленнями Є. А. Нечаєва [5], для прогнозування вибіркової адсорбції (хемосорбції) органічних сполук необхідно

визначити "резонансний потенціал" \dot{I}_r . В пізніших роботах В. П. Купріним була розвинена теорія вибіркової адсорбції в неводних середовищах, що дозволило кількісно

характеризувати це явище і визначати \dot{I}_r металів за формулою [6]:

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

де Φ_M – робота виходу e із металу; $M \cdot \psi_{H_2O}$ – вольт потенціал на відповідній межі розділу фаз при потенціалі нульового заряду ($E_M^g = 0$).

У цій же роботі [6] дослідник практично визначив, а також теоретично розрахував значення "резонансного потенціалу" \dot{I}_r для металів, що реалізують ефект ВП. Отримані дані наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Досліджені та розраховані значення "резонансного потенціалу" \dot{I}_r металів, що реалізують ефект ВП

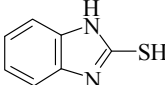
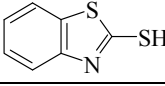
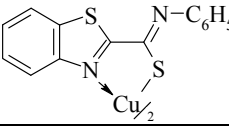
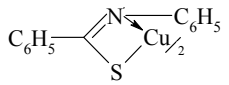
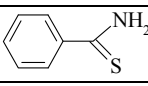
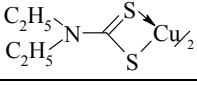
Метал	Φ_M, eV	$M\psi_{H_2O}, \text{eV}$	Значення \dot{I}_r, eV	
			розраховане	досліджене
Sn	4,30	0,35	7,30	7,35
Pb	4,06	0,27	7,58	7,80
Cu	4,55	0,95	7,20	7,20*
Ag	4,30	0,40	7,80	8,90
Au	5,10	1,40	7,40	7,30
Cr	4,45	0,45	8,00	7,90*
Fe	4,80	0,85	7,90	7,90
Co	5,00	0,98	8,04	–
Ni	5,10	1,02	8,16	7,90

Примітки: * – досліджені значення \dot{I}_r з урахуванням утворення оксидних плівок на поверхні металу. Є. А. Нечаєв визначив додаткові \dot{I}_r для Cu^0 – 7,90 eV; для сталі – 7,20 eV та 9,45 eV.

Для дослідження вибіркової адсорбції вивчених нами N, S-вмісних органічних лігандів та їхніх комплексних сполук були визначені їхні "резонансні потенціали", які наведені в таблиці 2. Передбачалось, що у випадку співпадання \dot{I}_r для бронзової поверхні пари тертя і введеної до індустриального олива И-40 присадки адсорбція (хемосорбція) буде максимальною, що, в свою чергу, буде поліпшувати трибохімічні характеристики пари тертя в дослідженому мастильному середовищі.

Таблиця 2

Розрахункові значення \dot{I}_r та дані по протизносним і антифрикційним властивостям S, N-вмісних органічних сполук та їхніх метал-хелатів, що використовувались як присадки в оливі И-40

№ п/п	Структурна формула	\dot{I}_r, eV	Знос, $\dot{I}, \text{г}$	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	Оливо И-40	– –	0,0015	0,05

Примітки: дослідження проводились в парі тертя колодка-ролик при швидкості 1,5 м/с, шляху тертя $5 \cdot 10^3$ м та граничному навантаженні $P_{max} = 36$ МПа; концентрація введених присадок дорівнювала 0,1 – 0,05% мас.

Наведені в таблиці 2 дані свідчать про те, що кращі результати має сполука п. 3. У цьому Науковій праці ВНТУ, 2010, №4

випадку основний "резонансний потенціал" метал-хелату міді(II) – 7,95 eВ дуже близький до "резонансного потенціалу" металеві міді (Cu^0) – 7,90 eВ, який був визначений Є. А. Нечаєвим із врахуванням оксидів міді, що обов'язково утворюються на її поверхні. Отримані високі експлуатаційні характеристики пари тертя "бронза-сталь" вказують на те, що цей підхід із врахуванням енергії "резонансного потенціалу" адсорбента та адсорбата (їхнє накладення, резонансування) може мати ефективне практичне використання.

Однак, необхідно зазначити, що вибіркова хемосорбція органічних сполук за Нечаєвим є обов'язковою, але не достатньою умовою для реалізації ефекту ВП у парах тертя "бронза-сталь" у повному обсязі. Так, як правило, до сплаву бронзи входить до 19% мас. олова, тому було корисно розглянути взаємозв'язок вільної енергії адсорбції органічних речовин $-\Delta G_A$ на олові, а також їх резонансних потенціалів іонізації I_r та даних по зносу в парі тертя "бронза-сталь" (оливо И-40, $P_{max} = 40$ МПа, концентрація органічних присадок 1,0% мас.), які наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Значення вільної енергії адсорбції органічних речовин ($-\Delta G_A$), їхніх "резонансних потенціалів" іонізації

(I_r), дипольних моментів (μ) та даних по зносу (I) в оливі И-40 [6]

№ п/п	Сполука	$-\Delta G_A$, кДж/моль	I_r , eВ	μ , D	$I \cdot 10^{-5}$, * г
1	Бензидин	28,3	6,88	1,38	15
2	Дифеніламін	31,6	7,25	1,30	33
3	α -нафтіламін	27,6	7,30	1,44	140
4	n-Толуїдин	23,4	7,50	1,43	75
5	Анілін	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	Піридин	14,1	9,30	2,20	90
9	Бензамід	24,9	9,40	3,90	100
10	Бензонітрил	21,0	9,71	4,39	50
11	Оливо И-40	–	–	–	150

Примітка: * – результати по зносу для представлених в таблиці 3 органічних сполук були отримані одним із авторів цієї роботи.

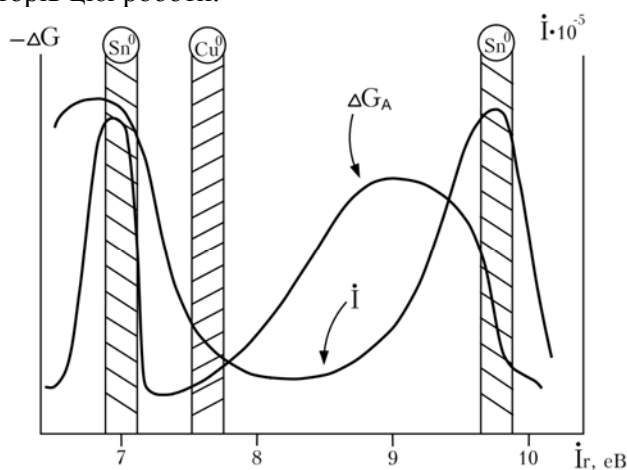


Рис. 1. Вплив вільної енергії адсорбції ($-\Delta G_A$) та "резонансних потенціалів" (I_r) на знос (I) сполук 1 – 10 в оливі И-40 (згідно даних таблиці 3).

ΔG_A), а також зносу (I) від "резонансного потенціалу" (I_r) оливи для сполук 1 – 10 показують, що наведені сполуки (в основному ароматичні аміни або нітрогенвмісні органічні сполуки) мають різні значення $-\Delta G_A$, а внаслідок цього різні значення для зносу пари тертя на основі такого м'якого металу як олово. При цьому в зону значень першого "резонансного потенціалу" $I_r = 7,3$ еВ та другого $I_r = 9,4 - 9,6$ еВ потрапляють різні сполуки, наприклад, відповідно, дифеніламін (7,25 еВ), α -нафтіламін (7,30 еВ) та бензамід (9,4 еВ). Але необхідно зазначити, що близькість або співпадання резонансних потенціалів органічних речовин (уведених присадок) та "резонансних потенціалів" олова не забезпечують мінімальних значень по зносу, а, навпаки, співпадають своїми максимумами, що не відповідає основним положенням теорії Нечаєва. Низькі значення по зносу для цієї пари тертя можуть пояснюватися лише тим, що мідь, яка входить до складу бронзи, є домінуючим металом, "резонансний потенціал" для якої ($I_r = 7,9$ еВ) майже відповідає мініальному значенню по зносу.

Таким чином, хемосорбція органічних сполук на поверхні тертя є обов'язковим, але не достатнім фактором для повної реалізації ефекту ВП. Дослідження нами ефекту ВП N, S-вмісних органічних сполук (тіоамідів, тіосечовин, дитіокарбаматів та їхніх мідних хелатів) у різних індустріальних оливах дозволяє зробити наступні висновки:

- присадки, які вводяться до олив або мастил, повинні мати максимальну ліпофільність (розчинність) у базовій оливі;
- присадки, які вводяться до олив або мастил, крім вибіркової адсорбції ("резонансного потенціалу" на поверхні пари тертя), повинні мати добре виражений хелатуючий ефект (здатність утворювати координаційні сполуки з металами, що реалізують ефект ВП);
- близькість або співпадання резонансних потенціалів органічних речовин (присадок) та "резонансних потенціалів" металів, що утворюють пари тертя, є обов'язковою, але не достатньою умовою для повної реалізації ефекту вибіркового переносу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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 Gramdstoffindustrie, 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.

Ранський Анатолій Петрович – д. х. н., професор.
Вінницький національний технічний університет.

Діденко Наталія Олександрівна – асистент.
Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова.

Тітов Тарас Сергійович – аспірант.
Вінницький національний технічний університет.

Безвозюк Ірина Іванівна – к. т. н., доцент.
Вінницький національний технічний університет.