

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ВИНОГРАДОВА АННА АЛЕКСАНДРОВНА

**МЕТОД КОНТРОЛЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ
НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ПРИСАДОК МЕТАЛЛА, С
УЧЕТОМ НЕЛИНЕЙНЫХ ЭФФЕКТОВ**

Специальность 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук

профессор

Сырко́в Андрей Горди́анович

Санкт - Петербург – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1 Методы контроля и наноструктурного регулирования свойств триботехнических материалов.....	11
1.1 Теоретические основы методов контроля в трибологии	11
1.2 Способы контроля и приборы для измерения антифрикционных свойств в трибологических парах.....	16
1.2.1 Методы и приборы, основанные на использовании и анализе общего уровня вибрации.....	17
1.2.2 Методы и приборы, основанные на анализе спектров вибросигналов	18
1.2.3 Методы и приборы, основанные на спектральном анализе огибающей вибропараметров узла трения	18
1.2.4 Методы и приборы, основанные на анализе характерных величин вибрации	19
1.2.5 Методы и приборы, основанные на акустической эмиссии	19
1.2.6 Атомно-силовая микроскопия	22
1.2.7 Трибометры, триботехнические комплексы и их применение для контроля свойств систем с наноструктурированными присадками.....	26
1.3 Методы получения и контроля наноструктурированных металлов и трибосистем	30
Вывод по главе 1	33
Глава 2 Объекты и методы исследований	34
2.1 Исходные материалы, реактивы, методология	34
2.2 Физические, химико-физические методы и трибологические испытания.....	37
2.2.1 Установка на основе машины трения ДМ29М	44
2.2.2 Акустико-эмиссионная диагностика смазки	47
Глава 3 Закономерности взаимосвязи нелинейных эффектов и высоких антифрикционных свойств триботехнических материалов как основа контроля качества смазки.....	52
Вывод по главе 3	59

Глава 4 Метод контроля свойств триботехнических материалов для создания трибосистем с улучшенными свойствами	61
Вывод по главе 4	70
Заключение	71
Список литературы	73
Приложения	83

Введение

Актуальность работы

Создание новых подходов к диагностике и усовершенствование надежности и информативности существующих методов неразрушающего контроля систем, содержащих низкоразмерные материалы, является актуальной задачей, которая имеет как практическое, так и теоретическое значение. В настоящее время отмечается дефицит в разработке автоматизированных комплексов контроля металлосодержащих материалов на основе анализа их адсорбционных, адгезионных и трибохимических характеристик с соответствующим приборным и программным обеспечением. Нахождение решения обозначенных задач является важным не только с точки зрения импортозамещения. Оно представляет интерес для модернизации ряда высокотехнологичных секторов экономики (электроника, медицина и др.), в том числе, используемых в них триботехнических устройств и материалов, которые имеют также значение для развития минерально-сырьевого комплекса. В последние годы показано, что эффективным методом улучшения антифрикционных и противокоррозионных свойств металлов является нанесение на их поверхность четвертичных соединений аммония (ЧСА). При этом методы контроля подобных материалов и трибосистем на их основе развиты недостаточно.

В данной области исследований работали многие авторы: Ю. С. Заславский, Д. В. Федоров, В. С. Потапенко, И. В. Крагельский, В.В. Шаповалов, М. Лернер, Д. Мерсон, Ф. Боуден, Д. Тейбор, М. Урбах и др. Но имеющиеся методы оценки характеристик смазочных материалов на стандартных трибологических стендах нередко не дают гарантии качества смазок при их промышленном использовании в условиях конкретных производств.

Перспективным для дальнейшей разработки является подход, базирующийся на предварительном отборе эффективных присадок к промышленным смазкам, основанный на более простых измерениях адсорбционно-химических свойств присадок и оригинальном математическом описании (моделировании). Суть этого описания сводится к аппроксимации

любого трибологического параметра (интегрального показателя трения, силы трения и др.) в виде суперпозиции линейной и нелинейной функции. В работе в качестве присадок выбраны порошки трех металлов: меди, алюминия, никеля, нашедших большое применение в микрорадиоэлектронике, при производстве антикоррозионных, термостойких покрытий. Есть данные, что при добавлении порошка меди или алюминия, поверхностно модифицированного по специальной программе, происходит улучшение антифрикционных свойств смазочных систем.

Диссертационное исследование выполнено в рамках тематического плана фундаментальных исследований по государственному заданию Минобрнауки РФ, проект №8635 «Научно-методическое сопровождение деятельности и информационное обеспечение специализированной лаборатории нанотехнологий» и по госконтракту № 14.577.21.0127 по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Целью диссертационной работы является разработка метода неразрушающего контроля и улучшения антифрикционных характеристик трибосистем на основе оценки вклада нелинейных эффектов во взаимосвязи свойств металлосодержащих смазочных материалов.

Для реализации данной цели поставлены следующие задачи исследования:

1. Проанализировать соотношение нелинейной и линейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения D трибосистемы со смазкой с металлом-присадкой (Cu, Al, Ni), модифицированной в поверхностном слое, от адсорбционно-химических характеристик присадки.

2. Разработать метод контроля антифрикционных характеристик металлосодержащей смазки, подходящий для различных режимов трения.

3. Разработать программный комплекс для машины трения в виде подшипника скольжения с тензодатчиком в среде Lab View.

Идея работы заключается в использовании для контроля трибологических характеристик антифрикционных материалов и отбора эффективных присадок к

смазке в виде поверхностно – модифицированных металлов более точные и простые измерения адсорбционно-химических свойств присадки, а также – аппроксимацию зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от этих свойств в форме суперпозиции линейной функции и нелинейной компоненты с применением функции Гаусса.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Сформулированы закономерности взаимосвязи нелинейных эффектов и высоких антифрикционных свойств трибосистем с жидкой смазкой с поверхностно-модифицированными металлическими присадками.

2. Предложен и обоснован метод ускоренного контроля антифрикционных характеристик жидкой смазки с дисперсными присадками модифицированных металлов, позволяющий отбирать наиболее эффективные присадки к смазке.

3. В рамках предложенного метода разработан программный комплекс в среде Lab View.

Научно-практическая значимость работы заключается в том, что разработанный метод контроля на основе оценки вклада нелинейности свойств триботехнических материалов позволяет выбирать необходимые режимы модифицирования присадок для диагностики, прогнозирования и формирования высоких антифрикционных эффектов в трибосистеме. Это приведет к улучшению стабильности присадок к смазке, увеличению срока службы трансмиссии, использованию более экологически безопасных присадок к смазкам и выработке надежных методов контроля узлов трения. Рассматриваемые в качестве присадок металлы (Al, Cu, Ni) нашли разнообразное применение в промышленности, в том числе в виде добавок, улучшающих свойства различных систем. Порошки названных металлов необходимы для формирования изделий в технологии микрорадиоэлектроники и в процессе пайки. Изучение применения и диагностики препаратов российского производства (триамона и алкамона) в качестве модификаторов свойств поверхности металлов имеет реальную значимость для промышленности благодаря возможности замены зарубежных разработок на

предложенные методы прогнозирования и контроля свойств, а также на отечественные антифрикционные и высокогидрофобные материалы.

Методы, программы и методология исследования

В диссертационной работе получение поверхностно-модифицированных присадок проводили методом наслаивания разноразмерных молекул аммониевых соединений (разработан в ЦНТ СПГУ, патент № 2425910), также применялись: метод акустической эмиссии (ГОСТ 27655-88), гравиметрический метод контроля свойств, программные пакеты Math Cad, Lab View. Характеризацию и контроль состава и строения дисперсных присадок проводили методами РФЭ-, EDX-спектроскопии, ЭМ, рентгенофлюоресцентного анализа, методом БЭТ (удельная поверхность) в ЦКП СПГУ, СПбГТИ (ТУ) и университета г. Лейпцига (Германия).

Степень достоверности выдвинутых научных положений, сделанных выводов, представленных в диссертационной работе, основываются на апробированных методах исследований, определяется согласованностью результатов промышленных, лабораторных и теоретических исследований.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 05.11.13 Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, согласно:

п. 1. Научное обоснование новых и усовершенствование существующих методов аналитического и неразрушающего контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

п. 3. Разработка, внедрение и испытания приборов, средств и систем контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, имеющих лучшие характеристики по сравнению с прототипами.

п. 6. Разработка алгоритмического и программно-технического обеспечения процессов обработки информативных сигналов и представление результатов в приборах и средствах контроля, автоматизация приборов контроля.

п. 7. Методы повышения информационной и метрологической надежности приборов и средств контроля в процессе эксплуатации, диагностика приборов контроля.

Апробация работы

Результаты исследований были представлены и обсуждались на следующих конференциях: XXIII Международном научном симпозиуме «Неделя горняка-2015» (Москва, Горный институт НИТУ «МИСиС», 26–30 января 2015), с последующей публикацией в Горном информационно-аналитическом бюллетене; XX Международной юбилейной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, Томский политехнический университет, 14-18 апреля 2014г.); Научной конференции, посвященной 186-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ) (2–3 декабря 2014 г.); семинаре «Контроль качества сталей, сплавов, руд и других металлов с использованием современных методов анализа», (СПб, 13-15 мая 2015 г., ООО «Мелитэк») на Международном семинаре-симпозиуме «Нанозифика и Наноматериалы» (СПб, 16-17 ноября 2016г.) с публикацией в зарубежном научном журнале [Smart Nanocomposites. V. 7, N2 (2016)]. Получено свидетельство №2017612194 на разработанный программный пакет – «Программный комплекс для контроля антифрикционных характеристик трибосистем на машине трения» - о государственной регистрации программы для ЭВМ в Федеральной службе по интеллектуальной собственности (Роспатент).

Реализация результатов работы

Метод ускоренного контроля антифрикционных характеристик жидкой смазки с дисперсными присадками поверхностно-модифицированных металлов в диапазоне нагрузочных давлений 1,7-50 МПа в различных режимах трения, который заключается в последовательном применении машины трения в виде подшипника скольжения с тензодатчиком вместо нижнего часового индикатора, программным комплексом, разработанным в среде Lab View, и завершающей акустико-эмиссионной диагностики. Использован в ООО «МК Констракшн» (Москва). Разработанный метод применен для автоматизации отбора наиболее

эффективных присадок к смазочному промышленному маслу и увеличению ресурса работы трансмиссии, что подтверждено актом о внедрении с экономическим эффектом.

Личный вклад автора заключается в участии в разработке программного комплекса в среде Lab View для машины трения, опытах по синтезу присадок, проведении трибологических испытаний, интерпретации и математической обработке полученных результатов. С помощью предложенного программного обеспечения построен и интерпретирован график взаимосвязи интегрального показателя трения D для смазки, наполненной поверхностно-модифицированными порошками на основе никеля (ПНК) от нормированной переменной вида $a/(a_{max}-a_{min})$. Проведен анализ стабильности и величины вклада линейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения D от водоотталкивающих свойств присадок; лично на машине трения ДМ29М подтверждена эффективность использования разработанной программы.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 7 научных работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах (3 – в издании ВАК), 2 доклада в сборниках трудов международной и вузовской конференций, 1 свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ №2017612194.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованной литературы и приложений.

В первой главе помещен обзор литературы, где анализируются известные методы контроля и наноструктурного регулирования свойств триботехнических материалов, в частности методы контроля и приборы для измерения антифрикционных свойств в трибологических парах. Кратко рассматривается история развития методов контроля в триботехнике. Обсуждаются физические и химические методы получения и контроля нанопленок и защитных покрытий в триботехнике, в том числе основанные на принципах молекулярного наслаивания.

Во второй главе описаны использованные в работе объекты и методы исследования.

В третьей главе анализируется количественная оценка вклада нелинейных эффектов в зависимостях свойств наноструктурированных материалов.

В четвертой главе рассматривается разработанный метод с программным обеспечением.

В приложениях к диссертации помещены копия свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ «Программный комплекс для контроля антифрикционных характеристик трибосистем на машине трения», копия Акта о внедрении, скриншот разработанной программы, примеры математической обработки результатов.

По результатам проведенных исследований на защиту выносятся следующие научные положения:

1. Антифрикционные свойства материалов на основе индустриального масла с поверхностно-модифицированным металлом (Cu, Al, Ni) при прочих равных условиях нелинейно зависят от водоотталкивающих свойств (в.с.) и скорости окисления (с.о.) присадки; наилучшие антифрикционные свойства для серии смазок с присадками на основе одного металла (Cu, Al), как правило, отвечают образцам с максимальным соотношением нелинейной и линейной компоненты в зависимостях $D=f(\text{в.с.})$ и $D=F(\text{с.о.})$, где D – интегральный показатель трения в трибосистеме. Это позволяет предложить упрощенные методики контроля и отбора присадок к смазке на основе измерения адсорбционно-химических характеристик этих присадок и математического описания достигаемых трибологических параметров.

2. Метод ускоренного контроля антифрикционных характеристик жидкой смазки с твердыми присадками в диапазоне нагрузочных давлений от 1,7 до 50 МПа, реализующий различные режимы трения, который заключается в последовательном применении машины трения в виде подшипника скольжения с тензодатчиком, программным комплексом, и акустико-эмиссионной диагностики.

Глава 1 Методы контроля и наноструктурного регулирования свойств триботехнических материалов

1.1 Теоретические основы методов контроля в трибологии

На современном этапе развития науки и техники одним из путей повышения производительности и долговечности машин является разработка более надежных и информативных методов неразрушающего контроля [1-3]. По оценкам экспертов, повышение долговечности производственных машин на 30-40% приведет к увеличению производства, что повлечет за собой экономию как финансовых и материальных, так и трудовых ресурсов. Но в большинстве случаев, главной причиной потери работоспособности машин (долговечности службы) являются не поломки, связанные с низким качеством и прочностью деталей, а обусловленные износом поверхностей трения. Как следствие, происходит нарушение герметичности, потеря точности взаимного перемещения деталей и т.д., из-за этого снижаются показатели работы машины. Повышенный износ вызывают удары и вибрации, что может привести к авариям. Зачастую из-за износа небольшой детали происходит остановка работы многотонного агрегата, что влечет за собой большие финансовые потери производства. Вышедшее из строя оборудование необходимо отремонтировать, при этом данная процедура может превышать стоимость более чем в 3 раза стоимость нового изделия. Важно учитывать и то, что при работе агрегата изрядная доля потребляемой энергии расходуется не на сам производственный процесс, а на трение.

Для неразрушающего контроля пар трения со смазкой на основе анализа и измерения различных параметров, в том числе – триботехнических, адгезионных, адсорбционных характеристик металлосодержащих добавок, необходим высокий уровень автоматизации с использованием специального приборного и программного обеспечения [3-6]. По мнению авторов цитированных работ, в

настоящее время сохраняется дефицит по части разработки подобных автоматизированных комплексов контроля.

Исследования в области механики контактных взаимодействий, контроля химических и диссипативных процессов в поверхностных и приповерхностных слоях трущихся материалов показывают, что материал в указанных слоях в процессе трения резко изменяет свое физическое состояние, меняя механизм контактного взаимодействия. Происходят существенные изменения на микро- и наноуровнях в структуре поверхностных слоев веществ – участников трибологического взаимодействия [7, 8].

В последние годы большое развитие получила триботехника, что связано с требованиями создания экономичных и долговечных машин, приборов и аппаратов, технологического оборудования и инструментов, их автоматизированного контроля, а также с экологическими проблемами.

Триботехника – наука о контактном взаимодействии твёрдых тел при их относительном движении, охватывающая весь комплекс вопросов трения, изнашивания и смазки машин, включая метрологический аспект [9].

Вопросам о природе и контроле трения уделял внимание Аристотель еще в 4 веке до н.э. Проводя несложные наблюдения и измерения, он отмечал, что любое, в том числе равномерное, перемещение реальных тел в горизонтальной плоскости всегда встречает внешнее сопротивление, причем это сопротивление зависит от веса тела.

Значительный вклад в изучение причин трения внес Леонардо да Винчи. Обосновывая невозможность создания вечного двигателя, одной из причин этого он считал трение. Леонардо да Винчи впервые ввел понятие коэффициента трения, показал, что сила трения зависит от материала соприкасающихся поверхностей, от качества их обработки, прямо пропорциональна нагрузке и может быть уменьшена путем установки роликов или введения смазки между поверхностями трения. Он является изобретателем роликового и шарикового подшипников [10].

Открытие Галилеем в конце XVI века закона инерции и понятия о массе тела позволило четко разграничить сопротивление движению, вызываемое инерцией и возникающее лишь при изменении скорости, от сопротивления внешней среды, которое имеется и при постоянной скорости и вызвано силами внешнего трения.

В 1699 г. француз Амонтон впервые сформулировал знаменитый эмпирический закон линейной зависимости силы трения от нагрузки:

$$F = f \cdot N, \quad (1.1)$$

где f – коэффициент трения; N – нормальная к плоскости трения нагрузка.

Большую роль в дальнейшем развитии представлений о трении сыграл Л. Эйлер, первый убедительно объяснивший (в 1750 г.) причину того факта, что сопротивление при переходе от состояния покоя к относительному движению всегда больше, чем сопротивление скольжению при тех же условиях.

Создателем науки о трении по праву считается великий французский ученый Шарль Кулон. В своем труде «Теория простых машин» (1781 г.) он охватил основные аспекты трения: сопротивление скольжению, сопротивление качению и сопротивление страгиванию.

При исследовании трения скольжения различных металлов, минералов и сортов дерева Кулон обобщил закон Амонтона, показав, что часть силы трения не зависит или слабо зависит от нагрузки:

$$F = f \cdot N + A, \quad (1.2)$$

где A – часть силы трения, зависящая от «сцепляемости» поверхностей трения и площади касания.

Кулон был первым, кто понял, что трение обусловлено множеством факторов (нагрузкой, скоростью скольжения, материалом трущихся деталей, шероховатостью их поверхностей и др.) [11]. Исследуя трение качения, Кулон впервые вывел формулу сопротивления перекачиванию:

$$F = \lambda \cdot N/r, \quad (1.3)$$

Где λ – коэффициент трения качения, имеющий размерность длины, N – вес свободно катящегося цилиндра радиусом r .

Классические формулы (1.1-1.3) используются и сейчас, хотя предпринимались многочисленные попытки их опровергнуть. Несмотря на фундаментальный вклад Кулона в теорию трения, он игнорировал энергетический и тепловой аспекты этого явления, без которых механизм трения понять невозможно.

Первым ученым, доказавшим, что механическая энергия при трении не исчезает, а превращается в тепло, был англичанин Бенджамин Томпсон (1798 г.). Наблюдая за сверлением пушечных стволов, он пришел к выводу, что сильный нагрев заготовок есть прямой результат перехода подводимой к сверлу механической энергии в тепловую вследствие интенсивного трения инструмента о металл.

Дальнейший вклад в энергетические аспекты теории трения был сделан Майером (1842 г.), Джоулем (1843 г.), Гельмгольцем (1847 г.). Тогда же (в середине XIX в.) были высказаны и первые предположения об адгезионной природе трения (адгезия – сцепление, слипание поверхностей прижатых друг к другу тел). Исследование роли адгезионных связей в трении получило дальнейшее развитие в различных физических теориях трения в 30-40-х годах XX в. (советские ученые В. Д. Кузнецов, Б. В. Дерягин, англичанин Д. А. Томлинсон и др.) [12]. В течение многих лет выдвигались и обосновывались различные гипотезы и модели трения. Однако оказалось, что познать в известном смысле сложную и сверхсложную систему (явление) - это значит разумно упростить ее, сохраняя все необходимые и достаточные факторы.

Таким выдающимся упрощением явилась модель дискретного контактирования твердых тел при трении и гипотеза о двойственной природе фрикционного контакта твердых тел. В 50-60-х годах XX в. И. В. Крагельским, Ф. Боуденом и Д. Тейбором на основе этой модели была создана современная молекулярно-механическая теория трения. На сегодняшний день важнейшим итогом развития этой теории является четкая картина процессов трения и износа твердых тел, охватывающая физические (включая механические) и химические сопутствующие явления [13].

Анализ предложенных модели и гипотезы позволил И. В. Крагельскому [11] сформулировать и рассмотреть три последовательных и взаимосвязанных этапа процесса трения, а именно:

- взаимодействие поверхностей с учетом влияния среды взаимодействия;
- изменение поверхностных слоев в результате взаимодействия;
- разрушение поверхностей вследствие двух предыдущих этапов.

Согласно молекулярно-механической теории процесс трения представляется, как результат двух взаимосвязанных процессов: деформации контактирующих микронеровностей и молекулярного взаимодействия материалов на пятнах фактического контакта. Высокие фактические давления на дискретных фактических контактах в сочетании со скоростью скольжения обуславливают значительные температуры в зонах касания, приводят к существенным изменениям с учетом влияния среды свойств поверхностных слоев, вызывают значительные механические и температурные напряжения в микро- и макрообъемах, способствуют протеканию химических процессов с образованием вторичных соединений и структур, активизируют взаимную диффузию. Такое взаимодействие поверхностей формирует так называемое «третье тело», что существенно меняет в первую очередь молекулярную (адгезионную) составляющую силы трения [9, 11-13].

Силы молекулярного взаимодействия, развивающиеся в зоне фактического контакта, оказывают сопротивление взаимному перемещению поверхностей и тем самым влияют на силу трения. Согласно молекулярно-механической теории трения суммарный коэффициент трения равен:

$$f = F/N = (F_m + F_d)/N = f_m + f_d, \quad (1.4)$$

где F – суммарная сила трения; N – нормальная нагрузка; F_m – молекулярная (адгезионная) составляющая силы трения; F_d – механическая (деформационная) составляющая силы трения; f_m – молекулярная (адгезионная) составляющая коэффициента трения; f_d – механическая (деформационная) составляющая коэффициента трения [11].

Измененный тонкий поверхностный слой веществ в трибологической паре испытывает очень большие деформации, его свойства в сочетании с объемными свойствами определяют износостойкость и сдвиговые сопротивления. Поэтому необходимо особое внимание уделять контролю адсорбционных и трибохимических свойств поверхности. Большое влияние имеют свойства присадок, вводимых в смазки, так как при высоких давлениях именно они и их поверхность оказываются главным антифрикционным материалом трибосистемы [5-7, 9, 14, 15].

1.2 Способы контроля и приборы для измерения антифрикционных свойств в трибологических парах

Методы и средства непрерывного контроля состояния фрикционных параметров деталей и узлов машин в настоящее время выделены в направление, обеспечивающее создание современной надежной триботехники, - трибодиагностику.

По данным работы [15], среди методов непрерывной диагностики подвижных соединений наиболее эффективны акустоэмиссионные, дающие возможность оценить фрикционные параметры по интенсивности, мощности и спектру эмиссии; электрофизические - по интенсивности и амплитудно-частотному спектру трибоЭДС и ЭДС магнитной индукции; теплофизические - по тепловыделению в сопряжении; виброакустические - по параметрам механических колебаний деталей трения. В связи с тем, что значительное количество ответственных нагруженных узлов трения смазывается, наибольшее развитие получили методы диагностики смазочных сред и прежде всего масел. В этой области трибодиагностики имеется широкий выбор специальных методов [16].

В последние годы ведущими производителями научно-исследовательского оборудования были разработаны высокоточные приборы (средства измерений) для количественного измерения и комплексной интерпретации на микро- и

наноуровне механических и трибологических свойств наноструктурных материалов и покрытий на основе методов измерительного индентирования (испытания вдавливанием), царапания (адгезионные испытания) и скольжения (трибологические испытания). Для метрологически корректных измерений и коммерциализации изделий наноиндустрии требуются поверенные и калиброванные средства измерений, в том числе стандартные образцы, предназначенные для применения в системе обеспечения единства измерений для поверки, калибровки, контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, метрологической аттестации методик измерений, контроля стабильности результатов измерений [2, 17, 18].

1.2.1 Методы и приборы, основанные на использовании и анализе общего уровня вибрации

В основе данного метода лежат измерения параметров вибросмещения, виброскорости, виброускорения в исследуемой паре трения. Главным показателем, свидетельствующем о существовании и развитии дефекта, являются нормативные уровни вибрации, принятые для каждой конкретно исследуемых машин и механизмов. В случае, если эти показатели превышают предельно допустимые величины, то говорят о дефективном состоянии подшипника.

Широкое применение нашли такие приборы, как простейшие виброметры, например LV-2, K-4102. В связи с чем, несомненными плюсами являются их простота, благодаря чему не требуется наличие у персонала сложной специальной подготовки, и относительная дешевизна исследований. Но данный метод, основанный на анализе общего уровня вибраций, может определять дефекты уже только на последнем моменте их существования, когда они уже оказали существенное влияние на разрушение трибосистемы [16].

1.2.2 Методы и приборы, основанные на анализе спектров вибросигналов

В его основе лежит анализ спектральных составляющих вибросигнала диагностируемого узла трения. О наличии и степени развития дефектов можно судить по характерным составляющим спектра на несущих частотах элементов узла, так называемых «пиках», их периодичности и интенсивности.

Этот метод позволяет судить о состоянии пары трения значительно раньше, чем рассмотренный выше, но только в том случае, если дефект имеет уже достаточное развитие для обнаружения его в спектре. Для его использования необходим анализатор спектра с разрешением не менее 3200 линий в спектре, как, например, прибор ПРИЗ-110М и персонал, прошедший необходимое обучение.

1.2.3 Методы и приборы, основанные на спектральном анализе огибающей вибропараметров узла трения

В данном случае о состоянии узла трения, наличии дефектов можно судить по величине изменения огибающей диагностического спектра данного вибросигнала характерной гармонике. В методе анализируются условные уровни порогов: слабый, средний, сильный, зависящие от величины дефектов и степени их вероятности, выраженных в процентом соотношении.

Данный метод был реализован в таких зарубежных разработках, как PL-36 (Англия), P-2525 (Дания), и отечественных, среди которых «Прогноз-1» (Омск), «Спектр-07» (Санкт-Петербург). Он превосходит предыдущие методы по скорости, но требует программного обеспечения и для каждого конкретного узла трения необходимо подбирать значения порогов и постоянно их корректировать в зависимости от практических значений и фактического состояния системы [15, 16].

1.2.4 Методы и приборы, основанные на анализе характерных величин вибрации

В качестве характерных величин часто выбирают средний уровень вибрации - фон и максимальное значение ударного виброускорения вынужденной вибрации на частотах 30-32 кГц. Метод требует наличия специального датчика виброускорения – акселерометра. Он позволяет судить об ухудшении процесса трения на относительно ранних значениях, но, к сожалению, из-за узкой области частот основополагающего измерительного процесса, не дает какой-либо информации о качестве смазки [15].

1.2.5 Методы и приборы, основанные на акустической эмиссии

Метод акустической эмиссии (АЭ) можно отнести к числу наиболее перспективных методов трибодиагностики, позволяющих получать информацию в реальном времени о процессах, протекающих при разрушении поверхностей, деформируемых трением [16, 19-21]. Он начал активно развиваться еще с конца 80-х годов 20 века. Но лишь в последние десятилетия получил широкое применение в промышленности, благодаря фундаментальным исследованиям и значительному техническому прогрессу. Специалисты отмечают необходимость улучшения методов и приборов диагностирования для снижения материальных и трудовых затрат на производство дорогостоящих ремонтных работ [22,23]. В трибологических парах такие процессы, как зарождение и развитие трещин, пластическая деформация, коррозионное растрескивание, фазовые превращения и другие, сопровождаются излучением ультразвуковых сигналов акустической эмиссии (АЭ). Благодаря регистрации сигналов АЭ и последующему определению параметров и координат их источников, возможно на ранних стадиях распознать дефекты материала, взять под контроль скорость их развития, оценить их опасность, принять необходимые меры противодействия, спрогнозировать остаточный ресурс работы.

Так, на основе данного метода, в Санкт-Петербурге был создан прибор под названием Индикатор ресурса подшипника - ИРП-12 [22]. Схема представлена на рисунке 1.1. В состав прибора входят: 1 – пьезокерамический датчик, 2 – кабель, 3 – корпус, 4 – гнездо, 5 – кнопка включения, 6 – кнопка «ПИК» для фиксации наибольших показателей на дисплее, 7 – жидкокристаллический дисплей, 8 – отсек источников питания. Его работа основана на интегральной оценке энергетической составляющей акустико-эмиссионных шумов в диапазоне частот от 20 до 300 кГц. Состояние узла трения определяется по сравнению полученных показаний используемого прибора с имеющимися нормативными значениями, которые разработаны для каждого конкретного узла.

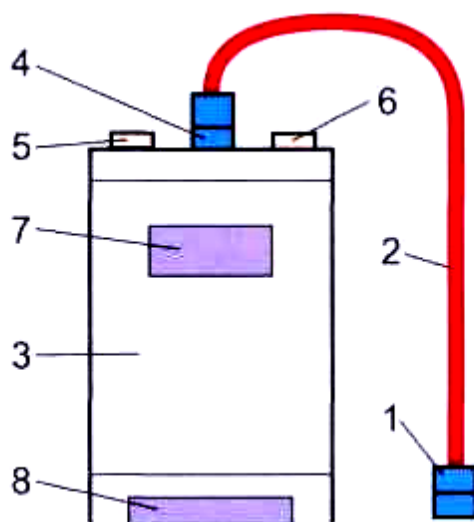


Рисунок 1.1 – Схема прибора ИРП-12

По мнению специалистов, порядка 60% от общего числа причин ухудшения антифрикционных характеристик составляют недостаток количества смазки и 10% ухудшение ее свойств, среди которых появление механических примесей, металлических частиц износа деталей, обводнение. Поэтому при использовании неразрушающих методов, позволяющих контролировать в том числе данные показатели, возможно предотвратить ухудшение антифрикционных свойств и продлить ресурс работы трибологических пар [22, 24-27].

В 2004 году был создан прибор нового поколения АРП-11 (представлен на рисунке 1.2). Он, в отличие от ИРП-12, имеет цифровую обработку сигнала, прогнозируемого остаточного ресурса работы, сохранение полученных данных процессов исследования в автоматическом режиме, возможность их передачи на ПК для дальнейших детальных анализа, обработки, формирования баз данных.



Рисунок 1.2 – Изображение прибора - анализатора ресурса подшипников –

АРП-11

Его частотный диапазон составляет от 20 до 300 кГц. Также к его положительным характеристикам можно отнести время единичного измерения – менее 2 с, время расчета технического состояния узла – не более 5 с, рабочий диапазон температур от -150°C до $+650^{\circ}\text{C}$.

Однако при регистрации энергетических характеристик акустической эмиссии, как правило, не удастся объективно распознавать (дифференцировать) параллельно происходящие процессы: упругое взаимодействие, соударения, накопление повреждаемости, образование частиц износа, коррозионное разрушение и др. В исследовании [28] методами спектрального анализа проведена идентификация процессов, протекающих в зоне контакта трущихся поверхностей, учитывающая, что различные по природе источники АЭ генерируют сигналы со специфическим спектральным составом [29].

При спектральном анализе сигналов АЭ [20] на новом уровне рассмотрены [29] задачи по фильтрации данных, обработке большого количества сигналов, их сортировке и поиску корреляционных зависимостей между измеряемыми параметрами спектра и параметрами повреждаемости поверхностей трения и др.

Смена режимов трения, т.е. переход от нормального режима изнашивания к схватыванию и задирам, сопровождается резким увеличением энергии сигналов в сочетании с уменьшением их медианной частоты. Такое поведение характеристик акустической эмиссии позволяет создать алгоритм [29] идентификации задира по параметрам АЭ в процессе мониторинга узла трения, а сортировка сигналов АЭ по подобию кривых спектральной плотности позволяет идентифицировать доминирующие процессы, происходящие при разрушении поверхностей, деформируемых трением.

1.2.6 Атомно-силовая микроскопия

Благодаря развитию ряда высокоточных физических методов анализа твердой поверхности (СТМ, АСМ, РФЭС и др.) примерно с 1990 г. интенсивное развитие получила нанотрибология. Нанотрибология – область физики, объединившая экспериментальное и теоретическое изучение трения, износа, смазки, химической активности и трибоэлектромагнетизма на наноструктурном уровне [7, 30].

Сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия (AFM – Atomic Force Microscopy) были изобретены Г. Биннигом с соавторами в 1986 г. Принцип действия атомно-силовой микроскопии заключается в измерении сил взаимодействия между зондом и поверхностью.

Зонды AFM представляют собой острые иглы с радиусом закругления на кончике от единиц до десятков нанометров.

Благодаря знакопеременной зависимости силы от расстояния между зондом и поверхностью, возможна реализация нескольких различных мод AFM. Если

зонд соприкасается с поверхностью на протяжении всего времени сканирования, то имеет место контактная мода.

Контактные моды позволяют получать геометрические характеристики (микроморфологию поверхности) и физические: величину локальной жесткости, адгезию, силу трения и т.п.

Однако контактные моды АФМ необходимо использовать для исследования жестких, не повреждаемых зондом материалов.

Для работы с мягкими материалами можно использовать абсолютно бесконтактный режим. Он осуществляется при малых амплитудах возбуждения, около 1 нм, и высокой чувствительности датчика смещения кантилевера.

Чаще используют квазиконтактный (полуконтактный) режим (*tapping mode* в англоязычной литературе). Амплитуда колебаний кантилевера при этом гораздо больше (около 10...100 нм), и при максимальном отклонении в сторону образца зонд слегка касается поверхности, т.е. при этом происходит смена направления градиента силы (возникает сила отталкивания).

Минусом АФМ является то, что вследствие невозможности зайти в узкие канавки, углы резких ступеней и т.п. происходит сглаживание рельефа. Эту погрешность можно уменьшить специальной обработкой сигнала, которая учитывает конкретную геометрию зонда, полученную в проходах по тестовым пластинкам.

В процессе восстановления истинного рельефа к полученному экспериментально изображению в местах резких изменений сигнала прибавляется или отнимается функция, описывающая форму кончика зонда, что увеличивает разрешение и контрастность изображения [31, 32].

Возможности АСМ позволяют измерять силу трения, которая составляет наноньютоны (нН), а смещение атомов в тангенциальном направлении к поверхности – в нанометрах (нм) с разрешением - 0,1 нм. В работе [7] указано на возможность наблюдать эффект прилипания-скольжения (*stick-slip effect*), имеющий периодичность постоянной решетки, соответствующей изучаемому образцу. Благодаря «визуализации» атомарной структуры поверхности появляется

возможность детального изучения так называемой адгезионной составляющей коэффициента трения, определяемого из закона Амонтона [30].

Отдельным направлением исследований следует считать методы, при которых зонд сканирующего микроскопа является наноиндентором. С его помощью исследуемые поверхности подвергаются многократной нагрузке одной и той же области или нанесению нанопарапин. При этом могут моделироваться процессы износа и усталости в приповерхностных слоях, исследоваться зависящие от времени характеристики материала и коэффициенты скоростной чувствительности свойств. Этим методом также можно оценивать пористость материалов, величину и распределение внутренних напряжений, толщину, степень адгезии и механических свойства тонких слоев и покрытий [33-35].

Зондовые методы (СТМ, АСМ и их разновидности) открывают большие перспективы для изучения и контроля механизма трения на атомно-молекулярном уровне. При этом в каждом конкретном случае требуется специальное исследование, чтобы дифференцировать (распознавать), например, порошки металлов, отличающиеся строением внешнего поверхностного слоя. Еще сложнее измерить разницу в механических свойствах, включая трибологические, для подобных объектов [18, 30]. Вместе с тем, дисперсные металлические порошки (Al, Cu, Ni и др.) с нанесенными монослоями специальных модификаторов поверхности обладают уникальными свойствами, уже более десяти лет активно изучаются в Санкт-Петербургском горном университете [5, 6, 30, 36] и даже внедрены в промышленность как присадки к индустриальному маслу И-20 для улучшения работы трансмиссии оборудования ряда предприятий минерально-сырьевого комплекса [37-40].

На сегодняшний день только зондовые методы, использующие различные наноскопы, не могут решить задачу надлежащего контроля поверхностно-наноструктурированных металлов и триботехнических материалов на их основе. По мнению автора работ [36, 37] для решения этой задачи перспективным является подход, основанный на поиске взаимосвязей между макроскопическими

свойствами, которые чувствительны к изменению состава приповерхностных слоев вещества.

Для масла И-20 с присадками дисперсных металлов, содержащих на поверхности низкоразмерные формы аммониевых соединений (триамина и/или алкамона), наиболее чувствительным оказался интегральный показатель трения D , измеренный акустическим методом, и его взаимосвязь с адсорбционно-химическими характеристиками дисперсной присадки [6, 36, 37].

Надо заметить, что в Горном университете (СПГУ) есть более, чем вековая традиция разработки приборов и методов контроля для наноструктурированных (низкоразмерных) объектов. Она идет от Петра Петровича Веймарна, профессора и выпускника Горного института в Санкт-Петербурге. П. П. Веймарна ряд авторитетных экспертов в области нанотехнологий рассматривают как основоположника науки о нанотехнологиях, который первым концептуально сформулировал базисные принципы нанотехнологического подхода [41, 42]. Конкретный вклад Веймарна в исследования низкоразмерных систем и в измерения их свойств проанализирован в работе [43]. Уже в начале XX в. П. П. Веймарн не только активно применял оптический ультрамикроскоп Зигмонди в своих работах, но и предложил принципы работы электрического ультрамикроскопа, основываясь на изучении электропроводности высокодисперсных металлов (1912) [44].

В 2011 г. защищена докторская диссертация Н. С. Пщелко [45], где также развиваются электрофизические методы контроля металлодиэлектрических структур, получающихся при соединении соответствующих разнородных материалов [5].

К 2015 г. разработаны аппаратные средства и методические принципы метрологической сканирующей зондовой микроскопии, которые позволили обеспечить прослеживаемость измерений линейных размеров на микро- и нанометровых масштабах с неопределенностью порядка 1 нм [18]. Созданный метрологический сканирующий зондовый микроскоп включен в состав Государственного первичного специального эталона единиц длины в области

измерений параметров шероховатости R_{max} , R_z , R_a'' ГЭТ 113-2014 (ФГУП ВНИИМС).

1.2.7 Трибометры, триботехнические комплексы и их применение для контроля свойств систем с наноструктурированными присадками

Оценка смазывающих свойств базового масла и масла с присадками производится, как правило, согласно ГОСТ 9490-75 «Материалы смазочные жидкие и пластинчатые. Метод определения смазывающих свойств на четырехшариковой машине».

В последней четверти XX в. распространение получили методы испытаний на машинах трения (трибометры) и триботехнических комплексах [9]. Первые обеспечивают испытания по одной-двум схемам контактирования, вторые, как правило, многосхемные. Число таких схем, реализуемых за счет съемных рабочих узлов, достигает восьми при общем приводе и измерительных системах. Например, на усовершенствованной машине 2070 СМТ-1 возможно реализовывать следующие кинематические схемы испытаний: «диск-диск», «диск-колодка», «диск-плоскость», «диск-втулка», пальчиковый «образец-плоскость», «кольцо-кольцо» («торцы колец»), «четырёхшариковая схема».

При проведении исследований на машине трения используются получившие широкое распространение в трибологических исследованиях площадные пары трения по схемам «кольцо-кольцо», «диск-колодка», а также пары трения с начальным контактом по линии «диск-диск», и начальным контактом в точке «четырёхшариковая схема».

При проведении всех серий трибологических испытаний реализуется прямая пара трения, т.е. соблюдаются следующие условия:

- вращается образец с большей номинальной площадью и большей твердостью исходной структуры материала поверхности, за исключением

испытаний по четырехшариковой схеме, где материалы подвижных и неподвижных элементов одинаковы,

- нагрузка прикладывается через неподвижный образец.

Для реализации режимов граничного трения машина оборудуется системой смазки образцов, работающей по замкнутому типу.

Измерительные системы, благодаря развитию микроэлектроники непрерывно совершенствуются, позволяя с использованием персональных компьютеров и стандартных программ выполнять статистическую обработку результатов эксперимента. Эксперимент строится с учетом методов планирования и расчетом масштабного фактора при моделировании. Эти расчеты дают возможность на малогабаритной модели воспроизводить модальные значения условий эксплуатации. В результате испытаний со сравнительно небольшой погрешностью (около 10%) выявляются модальные значения фрикционно-износных характеристик узла трения [46].

В работах [38, 39, 47] трибосистемы в виде пары трения сталь-сталь со смазочным маслом И-20, содержащим добавки поверхностно-модифицированных металлов, диагностировали акустико-эмиссионным методом, измеряя показатель акустической эмиссии (трения) D с помощью прибора АРП-11. Схема установки для испытаний различных смазок приведена далее в главе 2. Достоинство метода заключается в том, что можно измерять трибологические характеристики при достаточно высоких нагрузках, вплоть до 60 МПа [47].

В работах [35, 40, 48] для того, чтобы определить более понятные по физическому смыслу силу и коэффициент трения в трибосистемах с указанными выше смазками на основе И-20 применяли машину трения ДМ29М (см. главу 2), где использовалась трибологическая пара сталь-бронза.

Добавляемые в промышленности твердые присадки (сажа, свинец, дисульфид молибдена) к смазкам, улучшающие их эксплуатационные свойства [49], далеко не всегда приемлемы с экономической точки зрения. Сажа, например, обладает канцерогенными свойствами и может газифицироваться в виде оксидов углерода; свинец – токсичен [37]. Поэтому, в последние годы в

связи с развитием нанотехнологий в качестве присадок к смазкам все чаще применяют наноструктурированные геоматериалы [50], жидкокристаллические (ЖК-) присадки, углеродные нанотрубки [51] и нанопорошки металлов [52].

В работе [51] опытные смазочные композиции на основе масла И-20 с добавками ЖК-присадок и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) готовили на ультразвуковой бане Sonorer Super. Исследование трибологических свойств смесей проводили на машине трения 2070 СМТ-1, по схеме «вращающийся ролик – неподвижный шар», материал диска – сталь 45, материал шарика – сталь ШХ-15. Скорость скольжения составляла 1 м/с. Частота вращения – 500 оборотов в минуту. Нагрузка на образец постоянна – 200 Н. Температуру измеряли хк-термопарой. время испытания образца – 16 минут. Содержание в смазке ЖК-присадки на основе холестерилового эфира карбоновой кислоты составляло 2 масс%, УНТ – на уровне микродобавки 0,0001 масс%. Определяли коэффициент трения, а также износные показатели: площадь пятна износа шарика и ширина износа дорожки ролика.

Анализ работ [50-52] показывает, что измерение трибологических характеристик в использованных машинах трения и трибокомплексах по техническим возможностям не позволяет выйти за следующие пределы: по нагрузке – выше 800 Н [52], по давлению - 5 МПа [50]. Поскольку в промышленных условиях нагрузка и давление часто бывают много выше [9, 49], примененные средства контроля дают возможность измерять трибологические параметры системы при жидкостном и граничном режимах трения, но едва ли способны дать объективную информацию об этих параметрах в условиях, близких к режиму «сухого трения» [53].

С точки зрения контроля параметров трибосистем и их работоспособности при высоких нагрузках, выгодно отличаются методы и средства измерений, использованные в работах [5,6, 36-40]. В исследованиях [5, 6, 37, 38, 39] применяют, в основном акустических метод с измерением интегрального показателя трения D прибором АРП-11, что позволяет на отдельных присадках к смазке, «оттягивающих» наступление режима «сухого трения», определять D

вплоть до $P=55$ МПа и более [53]. Используемая в работах [36, 40, 48] машина трения ДМ29М, в принципе, по сравнению с другими машинами трения [50, 51] дает возможность проводить измерения трибологических параметров при более высоких нагрузках (вплоть до 3,5-5 кН) и давлениях (до 17 МПа).

В работе [53] на основе проведенных исследований было выявлено, что, при прочих равных условиях, величину параметра D , а, значит, трение в системе можно регулировать, изменяя физико-химическую природу поверхности дисперсной присадки металла. В трибосистемах, содержащих присадки Al, Cu, Ni с нанесенными на поверхность аммониевыми соединениями, при $P=47-50$ МПа, удастся варьировать величину параметра D в диапазоне от 270-300 до 1700 [6, 36, 37, 53]. При использовании в качестве присадок порошков на основе меди и алюминия было замечено, что уменьшению D (снижению трения) способствует повышение гидрофобности порошка, а минимальные значения D , как правило, отвечают поверхностно-модифицированным порошкам со средним уровнем химической активности при окислении [53]. Возникла идея, отчасти реализованная в работах нашего научного коллектива, чтобы найти аналитические выражения, связывающие параметр D (а, может быть, и коэффициент трения f [40]) с адсорбционными свойствами, характеризующими гидрофобность присадки, и со скоростью окисления (с.о.) присадки в каких-либо модельных условиях [6, 37, 39]. Найденные в эксперименте графические зависимости $D=F(\text{с.о.})$ и $D=\Phi(a)$, где a – адсорбция паров воды на присадке, оказались достаточно сложными, часто с экстремумами [6, 38].

Значительно продвинуться по части точности аппроксимации названных зависимостей удалось, когда к элементарным функциям, передающим физический смысл взаимосвязи D с адсорбционно-химическими свойствами присадки ($y=A+Bx$, $y=A+Bx+Cx^2$), была добавлена функция Гаусса [38, 53].

Для трибосистем, содержащих никелевые присадки с различными аммониевыми соединениями на поверхности, зависимость D от a (адсорбции воды) с погрешностью не более нескольких процентов передается уравнением:

$$D(a) = -2940 + 134000x + 2090 \exp(-500(x - 0,019)^2), \quad (1.5)$$

где $x=a$ (г/г)

Для трибосистем с медными и алюминиевыми присадками хорошо работает уравнение вида:

$$D(a) = A + Bx + C \exp(-K(x - x_0))^2, \quad (1.6)$$

где A , B , C , K – характеристические для каждого вида металла безразмерные константы, x_0 – координата экстремума.

В работе [38] была предпринята первая попытка описать зависимость $D=D(c.o.)$ с применением функции Гаусса («гауссианы»). Однако, физический смысл найденных с помощью Math Cad безразмерных коэффициентов интерпретирован не был. Предстояло также дать более глубокую и детальную физико-химическую трактовку предложенного в общем виде уравнения:

$$D(c.o.) = A + Bx + C(x - x_0)^n \exp(\beta(x - x_0)^i), \quad (1.7)$$

где $x=c.o.$ (г/г).

1.3 Методы получения и контроля наноструктурированных металлов и трибосистем

Для улучшения эксплуатационных свойств к жидким смазкам часто добавляют различные присадки: антиокислительные, антифрикционные, противопенные и др. [9, 14, 49]. Давно вошедшие в практику присадки в виде аминифенола, сажи, свинца, порошков других металлов на современном этапе являются далеко не идеальными с точки зрения воздействия на окружающую среду при функционировании в составе смазок, при хранении отработано масла и его захоронении [37, 47].

Новые перспективы решения экологических проблем смазочных материалов связаны с использованием вместо перечисленных выше токсичных добавок более мягких по воздействию на природу микродобавок УНТ, ЖК-присадок [51], геомодификаторов смазки [50], поверхностно-модифицированных

дисперсных малотоксичных металлов [6, 54]. Достаточно эффективные при невысоких нагрузках нанопорошки металлов, получаемые электровзрывным методом [52], дороги и требуют специальных условий для хранения из-за чрезвычайно высокой химической активности.

Для успешного функционирования присадки в составе смазки принципиально важно следующее. Необходимо, чтобы присадка хорошо (равномерно) распределялась по объему смазки. Практически это означает, что поверхность присадки должна быть достаточно гидрофобной. Поверхность реальных дисперсных металлов является окисленной [55], а это означает, что их поверхность не обладает необходимыми гидрофобными и органофильными свойствами. Чтобы придать поверхности нужные свойства ее модифицируют. Для стабильной работы присадки важно, чтобы нанесенная модифицирующая пленка обладала хорошей адгезией к исходной твердой поверхности. Традиционно используемые методы модифицирования из растворов или газовой фазы зачастую не приводят к образованию прочной химической связи между нанесенной пленкой и подложкой [54, 55].

Проблемы гидрофобизации поверхности дисперсных металлов-присадок и организации химического взаимодействия между металлом и нанесенной пленкой успешно решает метод наслаивания разноразмерных молекул аммониевых и кремнийорганических соединений, разработанный в Центре нанотехнологий Горного университета [5, 39, 56]. Метод развивает идеи В. Б. Алесковского в области молекулярного наслаивания, химической сборки и химико-информационного синтеза твердых веществ, основанные на предложенной им же (1952 г.) основной гипотезе [57].

Нанесенные четвертичные соединения аммония (ЧСА), как доказано методом РФЭ-спектроскопии, химически взаимодействуют с металлом за счет электронодонорных свойств атома азота в ЧСА и имеющихся вакантных орбиталей исходного металла [5, 36, 39, 40]. Водоотталкивающие свойства (гидрофобность) ряда образцов с ЧСА оказались даже выше, чем у тех же металлов, обработанных парами кремнийорганической жидкости ГКЖ-94,

используемой как промышленный гидрофобизатор различных твердых материалов [58].

По достаточно высоким коэффициентам трения для смазки маслом И-20 с присадками УНТ, ЖК-добавок и геоматериалов (форстерит, серпентин, тальк, гель кремниевой кислоты), не сильно отличающихся от исходного масла И-20 [50, 51], можно судить, что перечисленные добавки не позволяют кардинально снизить трение в трибосистеме. Возможно, что невысокие нагрузки, реализуемые в использованных средствах измерения f , не дают проявиться низкоразмерным присадкам, поскольку в этих условиях смазка осуществляется, в основном, за счет масла. Подобный тренд мы наблюдали при измерениях $F_{тр}$ и f на машине трения ДМ29М, когда снижение названных параметров при добавлении металлов с ЧСА на поверхности происходит не более, чем на 15%. Для сравнения: при измерении D акустическим методом в тех же системах при давлении 47 МПа D (трение) может уменьшаться в 3-5 раз [6, 36, 39].

Одной из основных проблем, связанных с метрологическим обеспечением нанотехнологий, является проблема тест-объекта [17]. Известно, какое большое внимание уделяется эталонному образцу при исследовании, например, обычных металлических объектов [59]. При измерении характеристик наноразмерных объектов весьма сложно соблюсти основной принцип метрологии: измерительный инструмент должен иметь точность на порядок большую измеряемого объекта. Самая трудная задача – это передача размера единицы физической величины в нанометровый диапазон. Практическая реализация структуры передачи размера единицы длины в микро- и нанометровом диапазонах зависит от соответствующих эталонных средств измерений на каждой ступени передачи [41, 42, 60]. По мнению авторов статьи [60], наиболее «подготовленным» методом для решения задачи контроля размеров элементов больших интегральных схем в микроэлектронике является метод растровой электронной микроскопии; атомно-силовая микроскопия также имеет перспективы, чтобы решить рассматриваемую задачу.

Приведенное рассмотрение проблем, возникающих при измерении нанометрических объектов, позволяет лучше понять преимущества акустического метода измерения D , которое меняется, по сути, при изменении состава мономолекулярного поверхностного слоя присадки. Параллельные измерения D для трибосистемы с одной и той же присадкой, повторенные 3-5 раз показывают, что значение D воспроизводится с погрешностью не более ± 50 отн. ед. [37, 40]. Если учесть, что D изменяется, в среднем, от 300 до 1700, то уверенное определение D лежит при пессимистической оценке (когда $\Delta D=50$) в области не ниже 500.

Вывод по главе 1

Проведенный литературный анализ показывает, что в качестве предварительных упрощенных методик контроля и отбора присадок к смазке в виде масла И-20 могут рассматриваться в качестве перспективных измерения адсорбционно-химических характеристик присадок и оценка по ним интегрального показателя трения D по уравнениям с использованием функции Гаусса.

Для полномасштабного контроля трибологических параметров и диагностики трибосистемы с поверхностно-модифицированными присадками к смазке целесообразно провести последовательные измерения на машине трения и акустическим методом, предусмотрев программное обеспечение для ускорения процедуры контроля.

Глава 2 Объекты и методы исследований

2.1 Исходные материалы, реактивы, методология

В центре внимания диссертационного исследования находится разработка метода контроля антифрикционных характеристик триботехнических материалов на основе масла И-20, содержащих низкоразмерные модификаторы присадок металла, с учетом возникающих нелинейных эффектов.

Поверхностно-модифицированные присадки металла получали методом наслаивания разноразмерных молекул аммониевых соединений (разработан в ЦНТ СПГУ, патент № 2425910). В качестве исходных веществ были взяты следующие порошки металлов:

- Медь – ПМ-1 (ГОСТ 4960-75), с удельной поверхностью $0,34 \pm 0,02 \text{ м}^2/\text{г}$
- Алюминий – ПАП-2 (ГОСТ 5494-71), с удельной поверхностью $2,62 \pm 0,10 \text{ м}^2/\text{г}$
- Никель – ПНК-УТЗ (ГОСТ 9722-97), с удельной поверхностью $0,50 \pm 0,10 \text{ м}^2/\text{г}$

Указанные порошки до начала проведения экспериментов хранились в герметичных заводских упаковках, после вскрытия которых порошки помещались в герметичные эксикаторы над прокаленным силикагелем. Для стандартизации исходных порошков были взяты порошки одного и того же года изготовления и проводили контроль по РФЭ-спектрам, величине адсорбции паров воды и приросту массы при высокотемпературном окислении на воздухе [39].

Образцы порошков металлов обрабатывали из газовой фазы при комнатной температуре парами следующих веществ: алкамоном (А) (ГОСТ 10106-75) — катионактивным препаратом на основе четвертичных соединений аммония со значительным (С 16-18) углеводородным радикалом у атома азота; триамоном (Т) (ТУ 6-14-1059-83) — аналогичным препаратом с

низкомолекулярными (С1, С2) радикалами [56], а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе органогидридсилоксанов (ГКЖ-94). Для оценки реакционной способности модифицированных металлических порошков их помещали одновременно в лабораторную муфельную печь «Snol» со свободным доступом воздуха к образцам. Об интенсивности окисления (по данным РФА и EDX-спектроскопии), характеризующей реакционную способность (р. с.), судили гравиметрически после выдержки образцов в печи при 900 °С в течение 5 минут. Температуру в печи контролировали с точностью ± 5 °С. Атмосферное давление — 101,0—101,3 кПа, относительная влажность воздуха — 70 ± 10 % [37]. Антифрикционные свойства трибосистем с порошками на основе алюминия, меди и никеля, используемыми в качестве присадок к индустриальному маслу И-20, измеряли на машине трения ДМ29М и при помощи сертифицированного прибора АРП-11, методом акустической эмиссии в диапазоне частот 20—300 кГц. Определяли безразмерный интегральный показатель трения D. Действия прибора соответствуют ГОСТ 27655-88. Подбор уравнений, описывающих опытные зависимости, осуществляли с помощью компьютерной программ Math Cad, исходя из базовой модели симбатной взаимосвязи реакционной способности (скорости окисления – с.о.) и гидрофильности металла, известной для компактных образцов [37, 39]. Нанесение модифицирующих ПАВ на дисперсные порошки Cu, Al, Ni для получения присадок к смазке проводили в одинаковых условиях: комнатная температура, время контакта не менее суток.

Для нанесения низкоразмерных модификаторов на поверхность присадок использовали следующие препараты [47]. Алкамон ОС-2 – (А) - смесь катионных ПАВ - применяется в качестве смягчителя и антистатика в деревообрабатывающей текстильной, трикотажной промышленности. Внешний вид при комнатной температуре (20–25°С): густая вязкая жидкость желтого или желто-коричневого цвета. Температура вспышки – 133°С, температура воспламенения – 152°С, температура самовоспламенения – 327°С. Производство ОАО «Ивхимпром» (г. Иваново, Россия).

Триамон – (Т) - низкомолекулярный ПАВ - применяется в качестве антистатика при производстве нитрона и других химических волокон. Внешний вид (при 20–25°C): прозрачная бесцветная или светло-желтая вязкая жидкость, плотность - 1,31–1,34 г/см³. Допустимая массовая доля свободного триэтанолamina 4–6%. Содержание основного вещества в парах – 99,7 мас % [18, 27]. Производство ОАО «Ивхимпром» (г. Иваново, Россия).

ГКЖ-94 (жидкость гидрофобизирующая) – олигомер этилгидридсилоксана – предназначена для придания гидрофобных свойств различным материалам и изделиям из водных или спиртовых растворов [58]. Внешний вид (при 20–25°C): бесцветная или слабо желтая жидкость без механических примесей, растворимость в воде – нерастворима. Температура вспышки – 75°C, температура самовоспламенения – 280°C.

Масло индустриальное – И-20 (И-20А, ГОСТ 20799-88). Кинематическая вязкость при 40°C – 29-35 мм²/с, плотность при 20°C не более 890 кг/м³, температура застывания не выше -15°C, температура вспышки не ниже 200°C. Отсутствуют механические примеси.

Условия и реактор для наноструктурного модифицирования дисперсных металлов

Порошки исходных металлов выдерживали в парах над соответствующей жидкостью (А, Т, ГКЖ), налитой на дно одинаковых стеклянных емкостей (H=0,2м, d=0,09м) с крышками. Высота слоя жидкости (А, Т, смесь А+Т при А/Т=1 и др.) во всех опытах не более 1 см. Модифицируемые порошки помещали в перфорированные полимерные «корзины», которые подвешивались над соответствующим модифицирующей жидкостью. Также обрабатывали аналогичную полимерную корзину в другом сосуде и в тех же условиях. Длительные эксперименты (до 90 суток) показали инертность материала корзины к воздействию паров веществ модификаторов: не происходило заметного изменения массы, цвета или растрескивания полимерного материала [39, 61]. Опыты проводили при температуре (20±2)⁰С и атмосферном давлении. О степени

и качестве модифицирования образцов, содержании химических элементов в поверхностном слое и о структуре полученных материалов, судили с использованием различных физических методов исследования поверхности.

2.2 Физические, химико-физические методы и трибологические испытания

Измерение удельной поверхности образцов

Для определения удельной поверхности дисперсных присадок к смазке использовали метод Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) [62].

Суть метода БЭТ заключается в том, что вначале поверхность рассматриваемых материалов освобождается от адсорбированных на них веществ путем нагрева (проводится термотренировка образца). Затем при температуре жидкого азота (77 К) на этих материалах адсорбируется азот или аргон таким образом, чтобы молекулы этих газов покрывали доступную для них поверхность всего одним слоем (монослоем).

Зная количество газа, адсорбированного на единице массы контролируемых материалов, а также размеры молекул газа (точнее, их кинетические диаметры), можно рассчитать удельную поверхность по уравнению БЭТ. Известны различные способы экспериментального осуществления этой идеи, например, динамический и статический методы.

Метод БЭТ выдержал длительную проверку временем и более чем шестидесятилетняя практика применения превратила его в международный стандартный метод, который в последнее время стал практически монопольным.

Метод БЭТ имеет ряд преимуществ перед другими: сравнительную простоту экспериментальной техники, универсальность, высокую точность. Кроме того, адсорбция применяемых обычно инертных газов не влияет на поверхность адсорбента после измерения.

Определение удельной поверхности образцов проводили с помощью многоточечного метода БЭТ [62] в Центре коллективного пользования

«Химическая сборка наноматериалов» Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) на кафедре химической нанотехнологии материалов и изделий электронной техники.

Математическую обработку результатов измерения структурно-химических параметров образцов проводили согласно рекомендациям работ [62-64]. Пример расчета погрешности измерений приведен в Приложении диссертации.

Определение адсорбции паров воды

При исследовании адсорбции паров воды образцов, использовали гравиметрический метод. Образцы исходных и модифицированных порошков помещали на сетку герметичного эксикатора над насыщенными парами воды ($P_{H_2O}/P_S \rightarrow 1$) и при разном времени экспозиции измеряли относительный прирост массы (приложение 3). Измерения массы и изменения массы образцов проводили на аналитических весах HR-300 с точностью на уровне 10^{-4} г. Также эксикаторным методом на кафедре физической химии РГПУ им. А.И. Герцена были измерены изотермы адсорбции воды на поверхности порошков при различных значениях P_{H_2O}/P_S , где P_S – давление насыщенных паров H_2O [39-40]. Влажность в эксикаторе регулировали путем введения в дистиллированную воду заранее рассчитанного количества серной кислоты.

Определение скорости окисления образцов

Для количественной оценки реакционной способности (скорости окисления) металлических порошков-присадок использовали высокотемпературное (1173 К) окисление [66-68]. Сравнимые в реакционной серии образцы одновременно помещали в тиглях в лабораторную муфельную печь «Snol» со свободным доступом воздуха к образцам. Об интенсивности окисления, характеризующей реакционную способность, судили гравиметрически после выдержки образцов в печи при 900 °С в течение 5 минут. Температуру в реакторе контролировали с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Атмосферное давление – 101,0–101,3 кПа, относительная влажность воздуха – $70 \pm 10\%$. Предварительное

прокаливание при 900 °С керамических тиглей (алунд) показало, что уменьшение их массы за 5 мин. происходит на уровне погрешности весов. Образцы перед взвешиванием остужали до комнатной температуры в эксикаторе со специальным осушителем – прокаленным дихлоридом кальция. Корректность данной методики для порошков алюминия, обладающего относительно невысокой температурой плавления, подтверждается холостыми опытами с образцами на термогравиметрическом анализаторе Setsys Evolution-1750, в ОАО «Гипроникель» [39, 54]. Установка позволяет проводить эксперименты в различных газовых средах в широком диапазоне температур от 25 до 1750 °С и непрерывно взвешивать образец при фиксированной повышенной температуре в заданных газовых средах. Выяснилось, что исходная Al-пудра ПАП-2 и образцы на основе этой пудры, модифицированные А, Т, ГКЖ, в среде аргона высокой чистоты при 900 °С за 5 мин. лишь незначительно уменьшают свою массу (не более, чем на 0,5% от первоначальной массы). Эти холостые опыты свидетельствуют, если принять во внимание большие приросты массы в диапазоне 32–50% для тех же образцов при окислении (900 °С, 5 мин) на воздухе, что в условиях измерения реакционной способности происходящее изменение массы обусловлено окислением образца, что подтверждается также методами РФА и РФЭС [69]. Таким образом, вклад возможных процессов испарения металла и деструкции поверхностного слоя пренебрежимо мал. Выбор температуры в печи обусловлен, исходя из следующих соображений. Во – первых, тест при 900°С в контролируемой воздушной среде широко используется в материаловедении металлов для определения так называемой «горячей коррозионной стойкости» конструкционных материалов и позволяет сравнивать работы разных авторов и скорость окисления разных металлов в сопоставимых условиях [69, 70–72]. Во-вторых, есть сведения, что частицы некоторых порошков алюминия способны воспламеняться при 800–900 °С, что много ниже температуры плавления поверхностной оксидной пленки (свыше 2000 °С), защищающей металл от испарения и окисления [87]. Поэтому опыты при 900 °С представляют интерес с точки зрения перспектив использования испытываемых порошков на основе алюминия и в составе

современного топлива [68]. В-третьих, как выяснилось в эксперименте, выбранные для исследования порошки, включая модифицированные, при 900 °С довольно быстро, за первые 300 с опыта, увеличивают свою массу на десятки процентов. Это является благоприятным фактом для быстрой и надежной характеристики реакционной способности исследуемых образцов в процессе окисления. Корректность определения скорости окисления металлов-присадок при 900 °С подтверждается также современными данными о повышении температуры в зоне трибоконтакта в результате сложных экзотермических процессов при трении [9, 14].

При проведении гравиметрических измерений результаты усреднялись по данным трех-пяти параллельных опытов. Относительная погрешность измерений не превышала 3%.

Атомно-силовая микроскопия

Микроструктуру поверхности ряда образцов исследовали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ – МДТ, Россия) со сканирующей головкой АСМ (атомно – силовой микроскопии) в контактном и полуконтактном (tapping mode) режимах на воздухе в Центре химической сборки и диагностики наноматериалов СПбГТИ (ТУ). Использовали кремниевый кантилевер (радиус зонда 10 или 20 нм) и титанонитридные зонды. Сканирование образца проводили в нескольких точках и рассматривали наиболее характерные особенности его поверхности (приложение И). Большинство поставленных экспериментов выполнено с образцами в виде пластин и Al-пудры на липкой ленте. Пробные опыты по исследованию порошков также включали стадию их запрессовывания под давлением 110 бар и проводили с учетом особенностей пробоподготовки и тестирования дисперсных нанообъектов по методике, описанной в работах [73, 74]. Сведения о физических основах и возможностях АСМ приведены в работах [31, 33] и в главе 1.

Сканирующая электронная микроскопия и EDX-спектроскопия

Морфологию образцов контролировали с помощью сканирующих электронных микроскопов «Nanolab» (Университет Лейпцига) и Carl Zeiss

MERLIN в полной комплектации микроанализа Oxford Instruments Nanoanalysis (Центр коллективного пользования «Физика наноструктур», НИУ ИТМО; см. Приложение). В микроскопе «Nanolab» угол между плоскостью исследуемого образца и пучком электронов составлял 70° . Количественный анализ состава поверхности образцов (на Al, O, N, S, C) проводился с помощью аналитической приставки EDAX/TSL методом EDX-спектроскопии (Electronic Dispersive X-ray Spectroscopy) в двух режимах (6 и 20 кВ).

Рентгенофлуоресцентный анализ

Количественные определения содержания элементов в образцах осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на установке «BrukerS4 Explorer» без фильтра в вакууме при напряжении 10 кВ и времени 100 с. Метод основан на возбуждении атомов исследуемого вещества излучением маломощной рентгеновской трубки. Когда атомы образца облучаются фотонами с высокой энергией - возбуждающим первичным излучением рентгеновской трубки, это вызывает испускание электронов. Электроны покидают атом. Как следствие, в одной или более электронных орбиталях образуются «дырки» – вакансии, благодаря чему атомы переходят в возбужденное состояние, т.е. становятся нестабильны. Через миллионные доли секунды атомы возвращаются к стабильному состоянию, когда вакансии во внутренних орбиталях заполняются электронами из внешних орбиталей. Такой переход сопровождается испусканием энергии в виде вторичного фотона - этот феномен и называется "флуоресценция". Энергия вторичного фотона находится в диапазоне энергий рентгеновского излучения, которое располагается в спектре электромагнитных колебаний между ультрафиолетом и гамма-излучением.

Каждой орбитали электрона в атоме каждого элемента соответствует собственный энергетический уровень. Энергия испускаемого вторичного фотона определяется разницей между энергией начальной и конечной орбиталей, между которыми произошел переход электрона.

Длина волны испускаемого фотона связана с энергией формулой $E = E_1 - E_2 = hc/\lambda$, где E_1 и E_2 – энергии орбиталей, между которыми произошел

переход электрона, h – постоянная Планка, c – скорость света, l – длина волны испускаемого (вторичного) фотона. Таким образом, длина волны флюоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента и называется характеристической флюоресценцией. В то же время интенсивность (число фотонов, поступающих за единицу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента. Таким образом, вторичное флюоресцентное излучение, которое попадает на диспергирующий кристалл-анализатор и отражается от него, регистрируется пропорциональным детектором. Кристалл-анализатор и детектор перемещаются гониометром. При этом каждому фиксированному положению гониометра соответствует определенная длина волны вторичного излучения, избираемая анализатором. Элементный состав образца характеризуется спектральными линиями, а их интенсивность связана с содержанием присутствующих в образце элементов. Концентрация рассчитывается с помощью компьютера путем сравнения с результатами анализа стандартных образцов [75].

Рентгенофлюоресцентный метод позволяет быстро и с высокой точностью анализировать практически все элементы периодической системы (кроме водорода и углерода) в твердых, жидких, порошкообразных и пленочных образцах с высокой чувствительностью. Средняя глубина анализируемого слоя составляет 10^2 - 10^3 нм, пространственная разрешающая способность – 1 мкм, минимальный анализируемый объем – 1 куб. мкм. РФЛА позволяет анализировать навески твердого вещества не менее 0,1 мг; предел обнаружения 10^{-3} – 10^{-4} отн. % или 10^{-7} – 10^{-8} г. Специфика определения кислорода этим методом состоит в том, что находится суммарное содержание кислорода в образце и приборе. Ошибка по кислороду в приборе, одинаковая во всех опытах.

Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Энергии связи атомов в поверхностном слое дисперсных металлов-присадок определяли методом рентгенофотоэлектронной (РФЭ-) спектроскопии. Метод основан на измерении энергии спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. Анализируется испускание электронов твердыми

телами под действием фотонов. По Эйнштейну, сумма энергии связи вылетающего электрона (работа выхода) и его кинетической энергии равна энергии падающего фотона. По спектру определяют энергию связи электронов и их уровни энергии в исследуемом веществе. Метод также позволяет исследовать распределение электронов в зоне проводимости, анализировать состав вещества, тип химической связи. Средняя глубина анализируемого слоя 1-3 нм, пространственная разрешающая способность в плоскости поверхности 10^3 мкм (тонкие фольги - 1 мкм), максимальная чувствительность 10^{-3} ат.%, 10^8 атомов, 10^{-14} г; погрешность определения состава 5-20% [76–79].

РФЭ-спектры образцов снимали на приборе «VG ESCALAB 220iXL» (в институте физической и теоретической химии им. Вильгельма Оствальда Лейпцигского университета (Германия)). Данный спектрометр оснащен 180° полусферическим анализатором, 6 каналами электронных множителей, 1 магнитной и 6 электронными линзами. Максимальную интенсивность в этом излучении имеют характеристические фотоны с энергией 1486,6 эВ (Al $K_{\alpha 1,2}$). Управление режимом регистрации спектров, их оцифровку и первичную обработку осуществляли на компьютере с использованием программы Unifit 2002 (для разделения пиков на компоненты по Лоренцевской и Гауссовской функциям с учетом фона) в составе системы управления и обработки информации в спектрометре. Для представления спектров использовалась лицензированная программа Origin 6.0. При калибровке аналитической шкалы спектрометра в качестве реперной использовали энергию связи электронов C1S (285,0 эВ) или O1S (533,6 эВ). Образцы, обработанные парами ПАВ, помещали в камеру спектрометра системы ввода проб (СВП), в которой образцы откачивали до давления не ниже 10^{-6} тор. Из камеры СВП с помощью манипулятора образцы переносили в высоковакуумную камеру ($\leq 10^{-8}$ тор) анализатора. В результате сканирования образцов определяли энергию связи характеристического уровня (N1S, C1S, и др.) с разрешением не менее 0,5 эВ. Сравнение полученных энергий связи химических элементов в поверхностном слое образцов со справочными данными проводили с использованием сайта в Интернете <http://srdata.nist.gov> и

работ [76-79]. При съемке обзорных спектров (US) сканирование осуществляли с шагом 1 эВ, для точного определения характеристической линии – с шагом 0,1 эВ. Для количественной оценки соотношения атомов различных химических элементов в поверхностном слое вещества учитывали факторы чувствительности из работ [78, 79].

2.2.1 Установка на основе машины трения ДМ29М

Антифрикционные свойства поверхностно-модифицированных металлов (Al, Ni, Cu) в трибологической паре металл-металл исследовали на установке ДМ29М (см. п. 2.2.2).

Для измерения коэффициента трения в подшипнике скольжения используется установка ДМ 29 М (рисунки 2.1 и 2.2). От электродвигателя 12, (рисунок 2.2) размещенного внутри корпуса 1, вращение передается через трехступенчатую клиноременную передачу 13 шпинделю. Натяжение ремней производится винтовым устройством, поворачивающим раму, на которой установлен электродвигатель. Силу и коэффициент трения определяли в изотермических условиях в трибологической паре Ст45 (ГОСТ 1050-88) – Бронза БрАЖ 9–4 (ГОСТ 18175-78), содержащей масло И-20 с присадками.

Сила и коэффициент трения определялись по следующим формулам (2.1) – (2.2).

1 Расчет силы трения (F_{mp})

$$F_2 \cdot l_2 = F_{mp} \cdot l_1; F_2 = x \cdot 10^{-4} \cdot k_{np}$$

$$F_{mp} = \frac{x \cdot 10^{-4} \cdot k_{np} \cdot l_2}{l_1}, \quad (2.1)$$

где F_2 – сила, действующая на пружину, Н; k_{np} – коэффициент жесткости пружины ($k_{np} = 278$ Н/м); x – показание нижнего индикатора; l_1 и l_2 – плечи сил F_{mp} и F_2 соответственно, м.

2 Расчет коэффициента трения

$$f = \frac{F_{mp}}{N \cdot 9,8}$$

$$f = \frac{x \cdot 10^{-4} \cdot k_{np} \cdot l_2}{N \cdot 9,8 \cdot l_1}, \quad (2.2)$$

где N - нагрузочное давление, кгс.

Подставив в уравнение (2.2) константы l_1, l_2, k_{np} , получаем упрощенное уравнение для расчета коэффициента трения

$$f = 0,029 \cdot \frac{x}{N}. \quad (2.3)$$

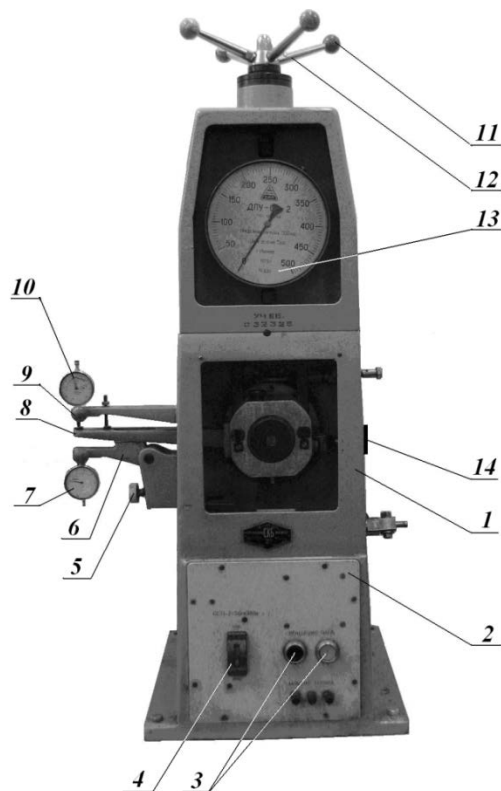


Рисунок 2.1 – Установка ДМ29М:

- 1 – корпус; 2 – панель управления; 3 – кнопки включения-выключения электродвигателя; 4 – выключатель сети; 5 – винт регулировочный; 6 – кронштейн нижний; 7, 10 – индикаторы; 8 – рычаг измерительный; 9 – кронштейн верхний; 11 – рукоятка; 12 – винт нагружения; 13 – динамометр; 14 – груз балансирный

Шпиндель, вращающийся в двух шарикоподшипниковых опорах, установленных в корпусе, имеет консольно расположенный рабочий участок (шип), который несет на себе обойму 15 с подшипниковой втулкой 16 (рисунок 2.2). Эта втулка вместе с шипом образует исследуемый подшипник скольжения, для нагружения которого используются винт 9, рукоятка 8 и тяговый параллелограмм 19. Для измерения радиального усилия на подшипник используется динамометр 10, установленный между винтом и параллелограммом. При вращении рукоятки винт перемещается вверх и через динамометр и параллелограмм передает усилие на подшипник. Шкала динамометра градуирована в кгс ($1 \text{ кгс} = 9,81 \text{ Н} \approx 10 \text{ Н}$).

Для определения момента трения в подшипнике имеется измерительное устройство (рисунок 2.2), состоящее из закрепленных на обойме 15 измерительного рычага 5 и балансирного груза 11, нижнего качающегося кронштейна 3 с регулировочным винтом 2, измерительной пружины и индикатором 4, а также неподвижного верхнего кронштейна 6 с индикатором 7. При вращении шпинделя 14 за счет момента трения на подшипнике измерительный рычаг давит на пружину и через нее – на ножку индикатора, по показаниям которого определяется величина момента трения. Верхний индикатор 7 служит для контроля установки рычага в исходное положение.

Для смазки подшипника использовалось масло И-20 с модифицированными по различным программам металлическим присадкам, заливаемое в бачок 18, откуда оно самотеком по шлангу через запорный краник 17 поступает в приемную воронку подшипника.

Техническая характеристика испытуемого подшипника: диаметр шипа 60 мм, длина шипа 60 мм, диаметральный зазор $\Delta = 0,11 \text{ мм}$, материал вала – сталь 45 по ГОСТ 1050-88, материал втулки – бронза Бр АЖ 9–4 по ГОСТ 18175-78. Длина измерительного рычага 8 равна 310 мм. Усилие нагружения – от 50 до 500 кгс. Частота вращения вала – 760; 1350; 2400 мин^{-1} . Электродвигатель типа А02–12–4 мощностью $P = 0,8 \text{ кВт}$ с частотой вращения 1350 мин^{-1} .

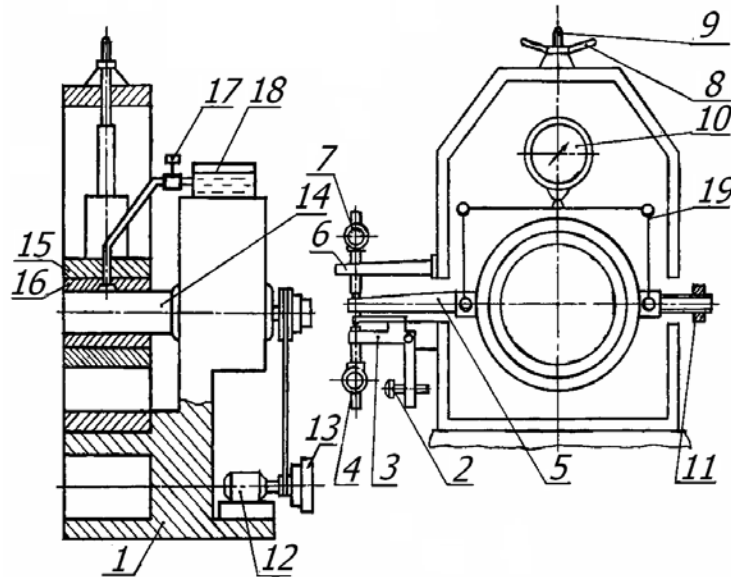


Рисунок 2.3 – Схема установки ДМ29М:

1 – корпус; 2 – винт регулировочный; 3 – кронштейн нижний; 4, 7 – индикаторы; 5 – рычаг измерительный; 6 – кронштейн верхний; 8 – рукоятка; 9 – винт нагружения; 10 – динамометр; 11 – груз балансирный; 12 – электродвигатель; 13 – клиноремennая передача; 14 – шпиндель; 15 – обойма; 16 – втулка подшипника; 17 – краник; 18 – бачок; 19 – параллелограмм тяговый

2.2.2 Акустико-эмиссионная диагностика смазки

При измерении акустическим методом интегрального показателя трения D основными источниками формирования акустико-эмиссионного сигнала в ультразвуковом диапазоне частот являются: упругие волны от нормальных и касательных напряжений в пятнах контакта в приповерхностных слоях взаимодействующих между собой тел от действующих нагрузок; микроудары, которые усиливаются из-за деструкции смазки при трении тел; гидродинамические эффекты от смазки в зоне контактных напряжений тел; импульсные сигналы от образования трещин в металле кинематической пары; микроудары и удары от перекатывания дефектных поверхностей (шелушение, сколы и др.) [13, 80, 81].

Оценка антифрикционных свойств смазок с присадками на основе полученных модифицированных порошков из меди, никеля и алюминия (образец сравнения) проводилась при помощи акустико-эмиссионной диагностики. Для анализа использовался сертифицированный прибор АРП-11 (рисунок 2.3) в ультразвуковом диапазоне частот 20–300 кГц. Действие прибора соответствует ГОСТ 27655-88. Один из определяемых параметров D – безразмерный интегральный показатель трения (акустической эмиссии), пропорциональный силе трения. При фиксированном нагрузочном давлении D определялось как среднее значение по данным 3-5 параллельных опытов [6, 53, 82, 83].



Рисунок 2.3 – Акустико-эмиссионный анализатор АРП-11

Стенд для измерения интегрального показателя D представляет собой переоборудованный сверлильный станок НС 12АМ, оснащенный частотно-регулируемым приводом, позволяющим производить регулировку частоты вращения патрона станка в широком диапазоне частот. Принципиальная схема стенда и его общий вид представлены на рисунках 2.4 и 2.5 соответственно.

На рабочей поверхности стола сверлильного станка установлена стальная плита 6. Она выступает в качестве элемента трибосистемы, ее твердость составляет $HV = 200$. На плите располагается датчик акустической эмиссии. Показания акустической эмиссии регистрируются прибором АРП-11. На плите располагается стальная шайба 5, образующая с плитой емкость для испытываемой смазки 4. В емкость со смазкой погружается контртело 3, закрепленное в патроне

сверлильного станка, приводимое в движение от электродвигателя. Контртело является вторым элементом трибосистемы и имеет твердость HRC = 50. Давление в пятне контакта стальная плита – контртело задается грузом 2, расположенном на рычаге 1 через реечную передачу механизма ручной подачи сверлильного станка. В эксперименте используется три груза имеющие следующие веса: 1.16 кг, 3.23 кг и 6.2 кг.

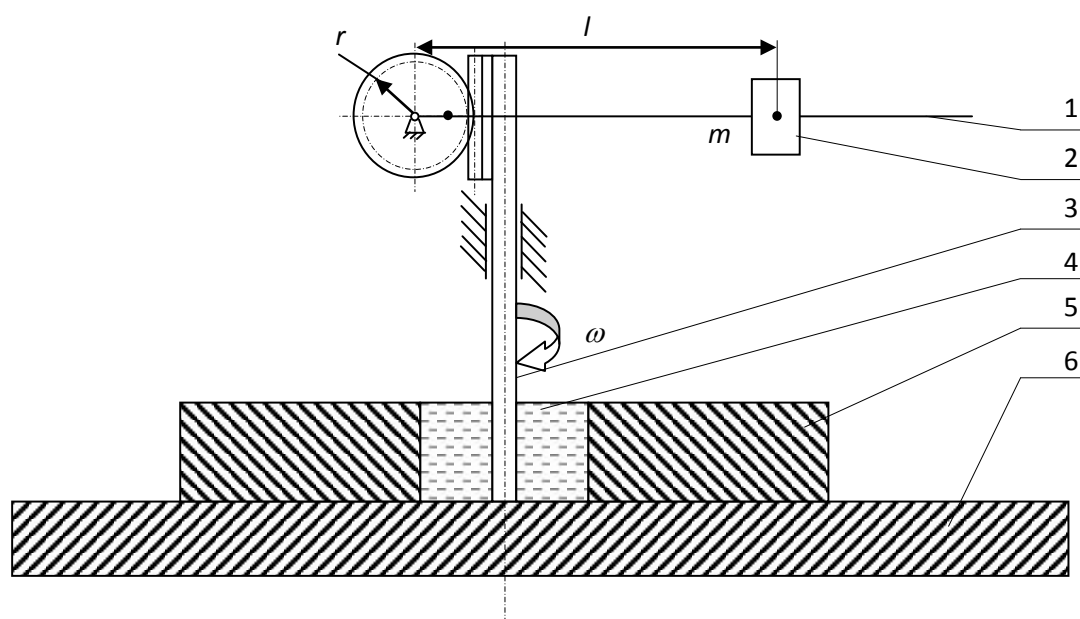


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема

Давление, создаваемое нагрузочным механизмом, вычисляется по формуле:

$$P = \frac{ml}{rS} , \quad (2.4)$$

где l – плечо рычага, м; m – масса груза, кг; r – основной радиус зубчатого колеса реечной передачи; S – площадь контакта контртела с плитой.

В смазку опущен щуп 7 контактного электронного термометра 8 (рисунок 2.5). На стальной плите неподвижно установлен датчик 9 прибора 10 ультразвуковой диагностики АРП-11.

Каждый образец смазки испытывался на способность сохранять разделительный слой между трущимися поверхностями. Для чего –

испытываемый образец смазки помещался в емкость 4 (рисунок 2.4). Для обеспечения заданной частоты вращения контртела 3 при 25 рад/с на индикаторе частотного преобразователя, включенного в систему питания электродвигателя стенда, устанавливалась необходимая частота питающего напряжения. В эксперименте, давление в паре трения 3–6 «контртело – плита» изменялось ступенчато в диапазоне от 10 МПа до 60 МПа, перемещением груза 2 по рычагу 1 стенда. Контроль характера взаимодействия в паре сверло-пластина определялся прибором АРП-11 путем фиксации показателя D , пропорционального величине акустической эмиссии, возникающей в контакте при трении. Изменение величины акустической эмиссии пропорционально изменению величины силы трения в паре (коэффициента трения) и по его величине можно оценить характер трения [80, 81]. Результаты экспериментов имели хорошую повторяемость, величину показателя D получали как среднее арифметическое не менее чем трех измерений в эксперименте для каждого сочетания частоты вращения и давления в паре для каждой навески наполнителя одинакового состава (в опыте использовали не менее трех таких навесок) [47, 53].

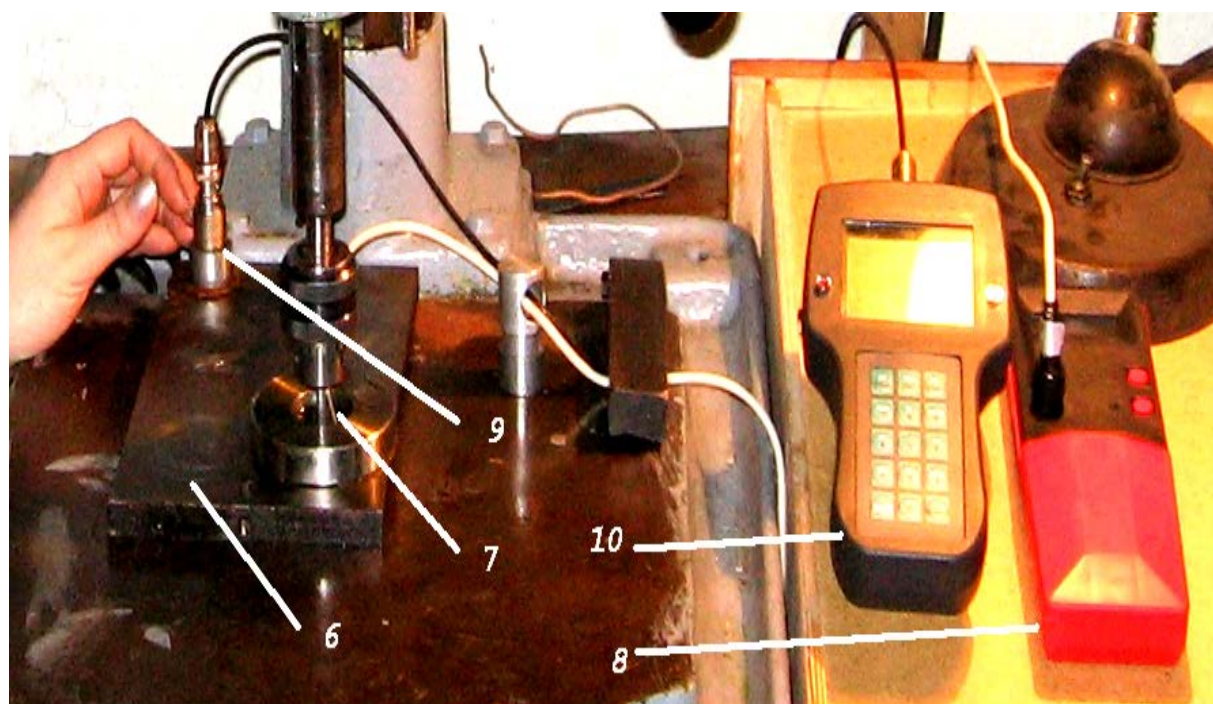


Рисунок 2.5 – Испытательный стенд

Прибор АРП-11 многие годы успешно используется техническими службами Октябрьской железной дороги РЖД для диагностики подшипников и узлов трения подвижного состава. Статистика, набранная за последние 10 лет, убедительно показывает, что большинство отказов техники, в том числе приводящим к аварийным ситуациям, происходит по причине смазочного «голодания» узлов трения.

В экспериментах по определению D использовалась пара трения (сверло-пластина), изготовленная из спецсталей разной твёрдости. Пятно контакта пары трения составляла по площади $\sim 10^{-4} \text{ м}^2$. Измерение температуры в масляной ванне в процессе вращения сверла показало температуры в диапазоне 54–55°C. Таким образом, можно достаточно корректно рассматривать, с учётом точности измерения температуры, режим смазки как изотермный [39, 53].

С помощью программного пакета Math Cad аппроксимация функции, описывающей опытные зависимости показателя трения D от адсорбционных параметров или скорости окисления присадки, проводилась в виде линейной комбинации функций Φ_1, Φ_2, Φ_3 по формуле $\Phi(x) = k_1\Phi_1 + k_2\Phi_2 + k_3\Phi_3$, где k_1, k_2, k_3 – вычисленные коэффициенты. Кривые зависимостей, матрицы соответствующих функций и коэффициентов, а также рассчитанные относительные погрешности и коэффициенты корреляции приведены в Приложениях к диссертации.

Для разработки программного комплекса к машине трения ДМ29М использовали программный пакет Lab View [84-86].

Глава 3 Закономерности взаимосвязи нелинейных эффектов и высоких антифрикционных свойств триботехнических материалов как основа контроля качества смазки

Для контроля свойств и отбора смазок с присадками в мировой практике идут по следующему пути: лабораторные испытания, стендовые испытания; эксплуатационные (квалификационные) испытания [9, 46, 49]. Особенность гостовских испытаний на четырехшариковой машине (ГОСТ 9490-75) и на различных машинах трения (2070 СМТ-1, ДМ29М и др.) состоит в том, что на них реализуются невысокие нагрузки (500-800 Н) и давления (1-5 МПа типично, много реже – до 17 МПа (на ДМ-29М)). Такие давления (Р) часто не соответствуют экстремальным условиям эксплуатации смазок в промышленности, а также не позволяют проявиться в полной мере антифрикционному эффекту и полезным свойствам специальных присадок [85]. Потому для получения опорных точек зависимости трибологического параметра от свойств присадки в качестве базового метода был выбран акустико-эмиссионный метод (Р – до 50-60 МПа), где с помощью сертифицированного прибора АРП-11 измеряется интегральный показатель трения D (ГОСТ 27655-88), пропорциональный силе трения в трибосистеме. Трибосистема представляла собой пару трения сталь-сталь (сверло-пластина) со смазочным маслом И-20, куда в небольших концентрациях (0,5-1,0 масс. %) вводили порошки металлов. Гидрофобные свойства и стойкость к окислению на воздухе, важные для усвоения присадки в смазке, стабильности и антифрикционного эффекта, регулировали, обрабатывая исходный металл триамоном (Т), алкамоном (А) – препаратами на основе ЧСА – по различной программе модифицирования [37, 47, 53].

После математической обработки результатов опытов были предложены уравнения вида $D = F(c.o.)$ (таблица 3.1), описывающие зависимость между интегральным показателем трения и скоростью окисления металла (с.о.). Измерение с.о. проводилось по относительному приросту массы поверхностно-

модифицированного металла при окислении на воздухе [69]. Рассматривались трибосистемы с тремя различными присадками на основе меди, алюминия и никеля, концентрацией не более 1 масс %.

Таблица 3.1 – Уравнения зависимости интегрального показателя трения от скорости окисления присадки [87]

№ п/п	Металл-основа присадки	Уравнение
(1)	Медь	$D(c.o.) = 2167 - 885x + 2.48 \cdot 10^{17} \cdot (x - 0.218)^6 \cdot \exp(551(x - 0.218)) :$
(2)	Алюминий	$D(c.o.) = 572 + 8.75x + 1013 \cdot (x - 38.2) \cdot \exp(-0.319(x - 38.2))^2$
(3)	Никель	$D(c.o.) = 1684 - 8009x + 1438 \exp(-243049(x - 0.169)^2)$

Приведенные уравнения имеют в своем составе функцию на основе экспоненты, что позволяет повысить точность аппроксимации значений D для трибосистем, содержащих медь и алюминий, по сравнению с ранее использовавшимися уравнениями [88]. Относительная погрешность аппроксимации была снижена до уровня 3% (подтверждается данными для таблицы 3.3 Си-присадок ниже).

Сложные зависимости $D = F(c.o.)$ для трех разных металлов свели к общему уравнению вида: $D = A + Bx + C(x - x_0)^n e^{\beta(x - x_0)^i}$, где $x=c.o.$; x_0 – значение с.о. для экстремума D ; величины A, B, C, n, β, i представляют собой характеристические для каждого вида металла безразмерные константы. Значения безразмерных констант из уравнений (1) - (3) приведены в таблице 3.2. Благодаря тому, что слагаемое, имеющее в своем составе экспоненту, в принципе является индикатором нелинейных эффектов зависимости $D = F(c.o.)$, есть возможность при любом значении скорости окисления в режиме «онлайн» в изученном интервале производить оценку отношения двух компонент (линейной и нелинейной) для зависимости интегрального показателя трения от скорости

окисления. Зависимость описывается суперпозицией линейной функции и функции Гаусса. Это позволяет разделить линейную (L) и нелинейную (N) компоненту зависимости и количественно оценить вклад нелинейных эффектов. Линейная компонента L представляет собой сумму A и Vx , где V показывает скорость изменения D, увеличение которой (по модулю) происходит в ряду Al-Cu-Ni (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Значения безразмерных параметров (A, B, C, n, β , i) для уравнений $D = F(c.o.)$ в зависимости от вида металла.

Параметр Металл	A	B	C	n	β	i
Cu	2167	-885	$2,481 \cdot 10^{17}$	6	551	1
Al	572	8.75	1013	1	-0,319	2
Ni	1684	-8009	1438	0	-243049	2

Установлено, что для металлов-присадок на основе Cu и Ni, наиболее сильно проявляющих нелинейные свойства, характерны достаточно высокие коэффициенты C; в случае меди аномально большое значение коэффициента C подтверждает необычные нелинейные свойства этого металла в составе органических смазок, известные со времен открытия «эффекта безызносности» Крагельского – Гаркунова [11, 33, 37].

В таблицах 3.3-3.5 представлен анализ N и L – компонент зависимостей для медных, алюминиевых и никелевых образцов с использованием уравнений (1) - (3).

Таблица 3.3 – Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-присадки (M = Cu).

Вид порошка-присадки	D (эксп)	D (расч)	с.о.	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента $ N $	Нелинейная компонента $ N_p $	$ N/D $, (эксп), отн. ед.	$ N_p/D $, (расч), отн. ед.	N/L, %
•Cu/ГКЖ	580	568	0,180	2008	1428	1440	2,46	2,53	71
Cu/A	1300	1353	0,207	1984	684	631	0,53	0,46	35
Cu/T	1100	1075	0,210	1981	881	906	0,80	0,84	45
Cu/T/A	270	282	0,220	1972	1702	1690	6,30	5,99	86
Cu/(A+T)	1480	1451	0,221	1971	491	520	0,33	0,36	25

•Присадка получена модифицированием исходного порошка меди ПМ1 в парах гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 – промышленного гидрофобизатора

Таблица 3.4 – Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-присадки (M=Al).

Вид порошка-присадки	D (эксп)	с.о.,%	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента $ N $	$ N/D $ (эксп), отн. ед.
Al/T	780	32,1	853	73	0,09
Al/A	910	34,4	873	37	0,04
Al/(A+T)	300	36,2	889	589	1,96
Al	1690	39,4	917	773	0,46
Al/T/A	1000	50,3	1012	12	0,01

Модифицирование Ni – присадки не дает антифрикционного эффекта (аномально высокий и отрицательный параметр β в уравнении $D=D(c.o.)$). Причина – структурные особенности адсорбции А и Т на поверхности исходного карбонильного никеля (ПНК) [6].

Таблица 3.5 – Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-присадки (M=Ni)

Вид порошка-присадки	D (эксп)	с.о.	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента $ N $	$ N/D$ (эксп) , отн. ед.
Ni/ГКЖ	500	0,142	547	47	0,09
Ni/(A+T)	280	0,166	355	75	0,27
Ni/A	610	0,166	355	255	0,42
Ni/T	1700 (сухое трение)	0,169	330	1370	0,80
Ni	280	0,172	306	26	0,09

Самая большая и стабильная линейная компонента соответствует медным образцам (таблица 3.3). Вклад нелинейной компоненты максимален у смазки с образцом Cu/T/A (с последовательной обработкой триамоном и алкамоном). У этого же образца отмечен минимальный интегральный показатель трения $D=270$ (по представленным данным в таблице 3.3.). Таким образом, максимально нелинейным свойствам образца смазки с Cu/T/A соответствует минимальное значение силы трения и максимальный антифрикционный эффект в трибосистеме. Из анализа таблицы 3.4 следует, что для алюминиевых образцов также характерно проявление наименьшего показателя D в трибосистеме с присадкой, обеспечивающей наибольшие нелинейные свойства, а именно – с Al/(A+T).

Аналогичные по смыслу результаты были получены при анализе зависимостей D от водоотталкивающих свойств (в.с.) присадки на основе меди

или алюминия [47]. Значения D для смазок с модифицированными Cu -порошками уменьшаются (трение падает) по мере повышения величины водоотталкивающих свойств (гидрофобности $(1/a)$) присадки (таблица 3.6). Данные рисунка 3.1 подтверждают, что для систем с Al -присадками D падает по мере роста отношения $|N/L|$.

Таким образом, установлено, что при прочих равных условиях, для трибосистем с Cu - и Al -присадками максимальное соотношение нелинейной и линейной компоненты в зависимостях $D=F(\text{с.о.})$ и $D=D(\text{в.с.})$ дает наилучшие антифрикционные свойства. Достигнуто хорошее совпадение результатов расчета D с данными измерения D акустико-эмиссионным методом при аппроксимации опытных данных уравнением вида $D=L(x)+N(x)$, где x -скорость окисления присадки при повышенных температурах или адсорбционная характеристика присадки $(1/a$ или $a)$ – см. таблицы 3.3, 3.6, 3.7.

Относительная погрешность аппроксимации, как правило, находится на уровне 3-5% и не превышает погрешность измерения D акустико-эмиссионным методом. Эта аппроксимация может быть положена в основу методики предварительного контроля и отбора присадок для достижения максимального антифрикционного эффекта в смазке [47, 53]. При этом для корректного отбора присадок по адсорбционно-химическим характеристикам, измеренным в лаборатории, важно, чтобы условия их последующих трибологических испытаний и промышленной эксплуатации не изменяли существенно концентрацию и дисперсность присадки, величину механической нагрузки, тип трибологической пары и температуру использования смазки [85].

Зная формулу зависимости $D=D(x)$ (или коэффициента трения f_r от x), можно по известной величине гидрофобности присадки $(1/a)$ рассчитать ожидаемое значение $D(f_r)$. Продуктивность такого подхода подтверждается не только результатами тестов на стендах, но и промышленными испытаниями (таблица 3.7). Это объясняется тем, что в.с. и с.о. являются параметрами, определяющими, в конечном счете, надежность и эффективность смазочных материалов при высоких нагрузочных давлениях и длительных сроках

эксплуатации [14, 37]. Обратим внимание, что оценка водоотталкивающих свойств по величине адсорбции паров воды (a) на присадке эксикаторным методом и гравиметрическое определение скорости высокотемпературного окисления являются относительно простыми и весьма точными [85]. Эффективность такого метода контроля, основополагающей процедурой которого является определение массы (с точностью $\pm 0,0005$ г) на аналитических весах, также иллюстрируют данные таблицы 3.7.

Таблица 3.6 – Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D=\Phi(x)^*$ для Cu-содержащих трибосистем (средняя удельная поверхность присадки $0,34\pm 0,02$ м²/г), где $x=1/a$, где a – адсорбция воды (г/г) на присадке

Вид порошка-присадки	D (эксп)	D (расч)	a	$1/a$	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента $ Np $	$N/L, \%$
Cu/A	580	574	0,0205	48,78	574	$2 \cdot 10^{-90}$	≈ 0
Cu/A	1300	1360	0,0299	33,44	1360	$1 \cdot 10^{-19}$	≈ 0
Cu/T	1100	1102	0,0268	37,31	1162	59	5.0
Cu/T/A	270	269	0,0260	38,46	1103	833	75.5
Cu	-	1923	0,0445	22,47	1923	$6 \cdot 10^{-220}$	≈ 0
Cu/ (A+T)	1480	1421	0,0310	32,25	1421	$3 \cdot 10^{-31}$	≈ 0

* $D_{\text{расч}}$ определяли по формуле: $D_x = A + Bx + N(x) = 3075.51 - 51.255x - 833.84e^{-2(x-38.462)^2}$

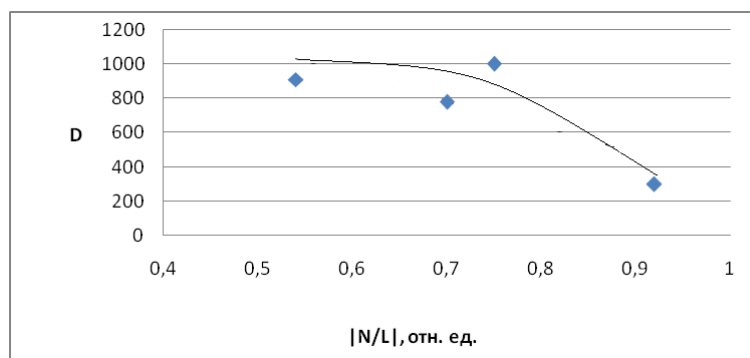


Рисунок 3.1 – График зависимости D от $|N/L|$ для Al-содержащих трибосистем

$|N/L|$ рассчитывали из уравнений $D = D(a) = -4382 \exp(-324(x - 0,023)^2) + 155400x^2 - 2222$ [38] и $D = D(1/a) = 4,5x + 655 \exp(-0,03(x - 435)^2)$ [89].

Таблица 3.7 – Сопоставление адекватности математического описания (D_p и f_p) результатам измерений ($D_{\text{эксп}}$ и $f_{\text{эксп}}$) сертифицированными средствами контроля (АРП-11, ДМ29М) и данным испытаний смазок на производстве (МК Констракшн, НК «Лукойл»)

Образец присадки (смазки)	$1/a$	$D_{\text{эксп}}$	$D_p = D(a)$	$D_p = D(\text{с.о.})$	$f_{\text{эксп}}$	$f_p = f(1/a)$	Ресурс работы на производстве, ч [47, 53]
Al/T/T*	570	^v 800	810	805	0,0086	^x 0,0085	-
Al/A/T	450	^v 960	950	956	0,0085	^x 0,0089	3600
Al/(A+T)	770	300	280	290	0,0075	0,0074	>5100
Ni/T/A	47	^v 1080	1070	1080	-	-	-
Масло И-20	-	1500	-	-	0,0089	-	3500
ИГП-18-масло со спецприсадками	-	-	-	-	-	-	5200

^v Значения D были измерены после из прогнозной оценки (D_p)

^x Расчетные значения коэффициента трения f_p были найдены после его измерений на ДМ29М

* В образце Al/T/T на Al-пудру последовательно нанесены два слоя триагона

Вывод по главе 3

Антифрикционные свойства материалов на основе индустриального масла с поверхностно-модифицированным металлом (Cu, Al, Ni) при прочих равных условиях нелинейно зависят от водоотталкивающих свойств (в.с.) и скорости окисления (с.о.) присадки; наилучшие антифрикционные свойства для серии смазок с присадками на основе одного металла (Cu, Al), как правило, отвечают образцам с максимальным соотношением нелинейной и линейной компоненты в зависимостях $D = f(\text{в.с.})$ и $D = F(\text{с.о.})$, где D – интегральный показатель трения в

трибосистеме. Это позволяет предложить упрощенные методики контроля и отбора присадок к смазке на основе измерения адсорбционно-химических характеристик этих присадок и математического описания достигаемых трибологических параметров.

Глава 4 Метод контроля свойств триботехнических материалов для создания трибосистем с улучшенными свойствами

Как следует из предыдущего материала, уменьшение трения происходит, как правило, в системах с наибольшей нелинейностью. Поэтому, рассчитав величины N или N/L , возможно контролировать и прогнозировать антифрикционные свойства системы, а, значит, и качество смазки [36, 37, 47, 85]. Для внедрения такого инновационного подхода в инженерную практику важно ускорить процедуры расчета и построения графиков путем автоматизации проводимых измерений.

Достоинство метода акустико-эмиссионной диагностики – возможность тестировать смазки при высоких давлениях (10-60 МПа), позволяющих контролировать работу трибосистемы в режимах граничного и «сухого» трения. Это важно, поскольку названные режимы трения часто реализуются на производстве. Анализатор акустико-эмиссионного сигнала АРП-11 регистрирует энергетическую характеристику D – интегральный показатель трения (акустической эмиссии). Для того, чтобы контролировать силовые характеристики трения предпочтительней машина трения, позволяющая работать в режиме жидкого трения и переходных режимах.

Выбранная стандартная машина трения ДМ29М имеет пару трения - сталь-бронза. Принято считать, что машина наиболее практична в плане соотношения затрат на проводимые эксперименты, с учетом возможности их проведения и достоверности результатов, применимости их в реальных промышленных условиях [90].

Часовые индикаторы, входящие в измерительное устройство, показывают смещение плеча, идущего от подшипника скольжения, относительно точки отсчета, которая фиксируется с помощью верхнего индикатора 6 на рисунке 4.1. Нижний индикатор (не изображен на рисунке 4.1) показывает прогиб пружины, и с помощью тарировочного графика производится пересчет в силу трения ($F_{тр}$).

Далее рассчитывается $F_{тр}$ в узле трения. Погрешность измерений относительно невелика, но требуется дополнительная обработка данных с часовых индикаторов для получения интересующих величин: силы и коэффициента трения, построения графиков их изменения относительно изменения нагрузочного давления, характеристик присадки, отсутствует возможность оперативного прогнозирования [85, 86, 90].

Мы предлагаем способ ускорения снятия показаний и контроля изменения $F_{тр}$ и f на данной машине трения. Для этого используем специальный тензодатчик (рисунки 4.1, 4.2) вместо нижнего часового индикатора через блок NI USB-6009, подключенный к компьютеру через USB интерфейс (рисунок 4.3). Для регистрации, обработки и визуализации измеряемых получаемых данных нами предложен специальный программный комплекс [91] на базе современной многофункциональной среды разработки компании National Instruments (США) Lab View. Текущая версия программы обеспечивает выполнение следующих функций [86]:

- юстировка начальных параметров;
- постоянный контроль антифрикционных свойств (сила и коэффициент трения системы) в режиме «онлайн»;
- режим снятия показаний; запись результатов образцов в таблицу, с одновременным построением графиков;
- поддерживает сохранение данных в программу Excel;
- производить взаимобратный пересчет f и $1/a$.

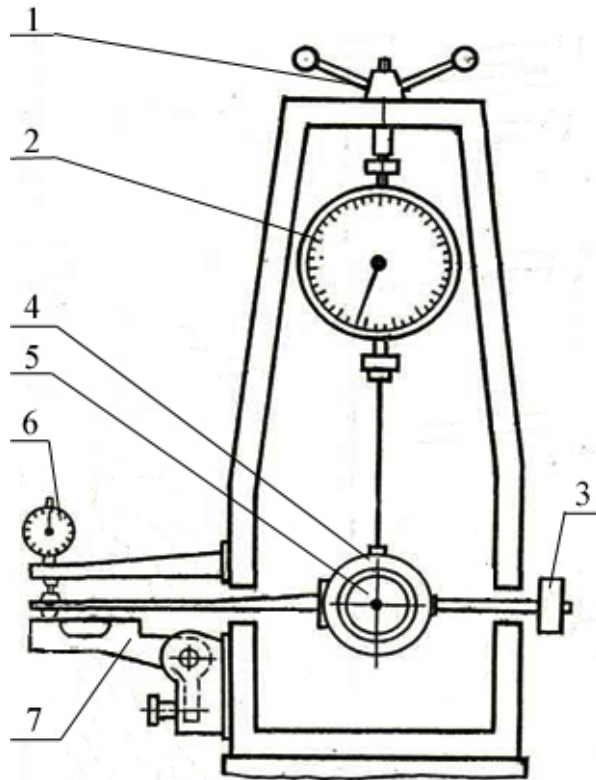


Рисунок 4.1 – Схема установки ДМ29М

1 – винт нагружения; 2 – динамометр; 3 – груз балансирный; 4 – подшипник; 5 – вал; 6 – индикатор часового типа (микрометр), 7 - тензодатчик.

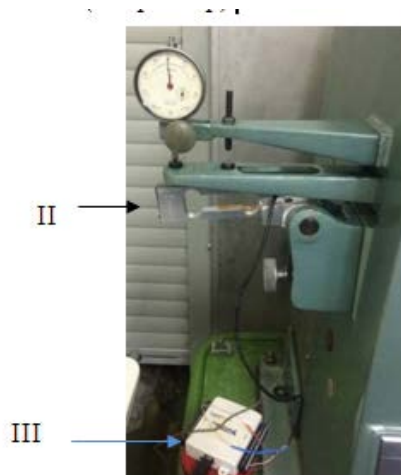


Рисунок 4.2 – Фрагмент машины трения ДМ29М с присоединенным тензодатчиком (II) и платой сбора данных (III)

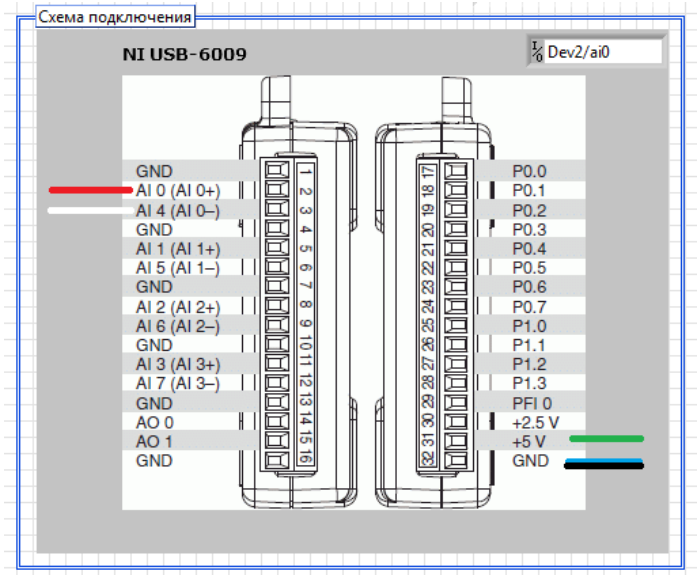
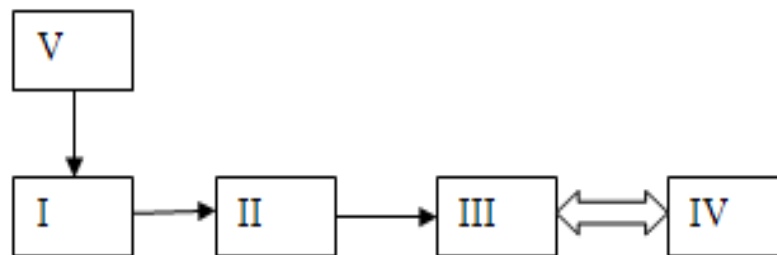


Рисунок 4.3 – Схема подключения блока NI USB-6009 к компьютеру



I - объект исследования, II - тензодатчик, III - плата сбора данных, IV – ПК, V – внешнее воздействие

Рисунок 4.4 – Обобщенная функциональная схема программного комплекса контроля антифрикционных характеристик трибосистем на машине трения (I)

На рисунке 4.4 приведена обобщенная функциональная схема программного комплекса контроля антифрикционных характеристик трибосистем на машине трения. Интерфейс программы представляет собой группы элементов индикации и управления. Эта программа позволяет в упрощенном режиме снимать показания во всем диапазоне давлений в 3-5 быстрее (см. таблицу 4.1 далее), чем при использовании обычных часовых индикаторов; сразу, в режиме «онлайн», получать значения силы и коэффициента трения [86].

Программа имеет 3 режима работы: калибровка (настройка), снятие показаний и расчет (рисунок 4.5).

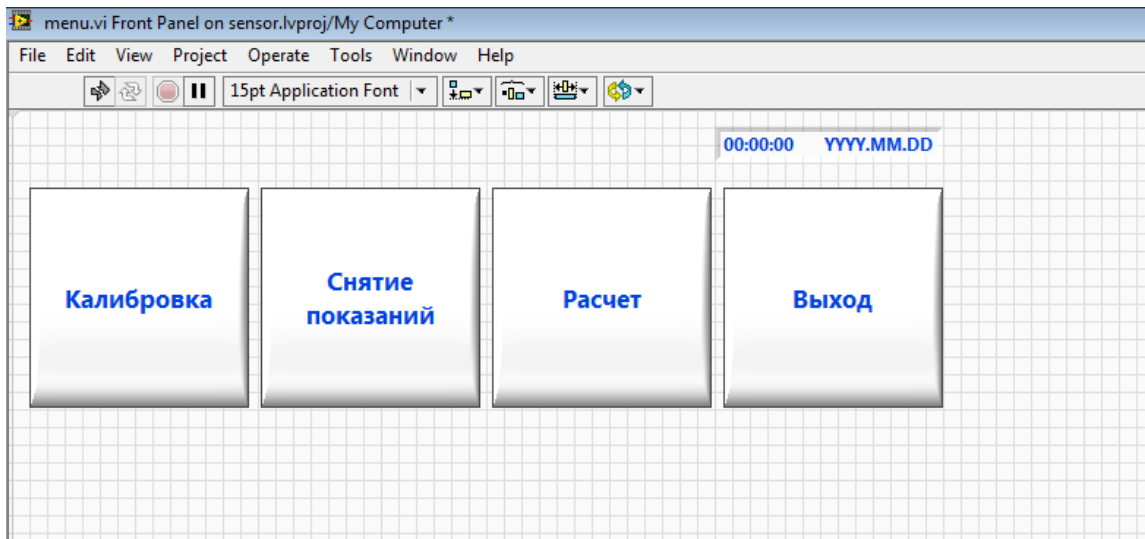


Рисунок 4.5 – Вид лицевой панели программы menu.vi

На рисунке 4.5 представлена лицевая панель программы, на которой пользователь видит три кнопки, кнопки «Калибровка» и «Снятие показаний», «Расчет», соответствующие трем режимам программы. При включении программы в окне, расположенном в правом верхнем углу, отображаются актуальные дата и время.

В первом режиме («Калибровке») происходит зануление значений тензодатчика, это нужно для настройки начального положения датчика и уменьшения погрешности измерений. При данной настройке программа дублирует значение часового индикатора, для правильной настройки по предыдущим данным, $F_{тр}$ и f . Тут же, на экране, показана схема правильного подключения тензодатчика к блоку NI USB-6009, что удобно и важно для верного подключения оборудования, даже неподготовленным пользователем. После завершения настройки, необходимо перейти в режим снятия показаний (основная работа программы). Данные из первого режима по настройке и обнулению тензодатчика автоматически переносятся напрямую в основную программу. Далее, после включения режима снятия измерений, требуется только изменять величину нагрузочного давления на самой установке, остальные показания

программа будет считывать сама, необходимо только нажимать кнопку записи значения в таблицу с соответствующим значением нагрузки N . Значения антифрикционных характеристик сразу же записываются в таблицу в зависимости от нагрузочного давления и производится построение графика $F_{тр}$ от N (рисунок 4.6).

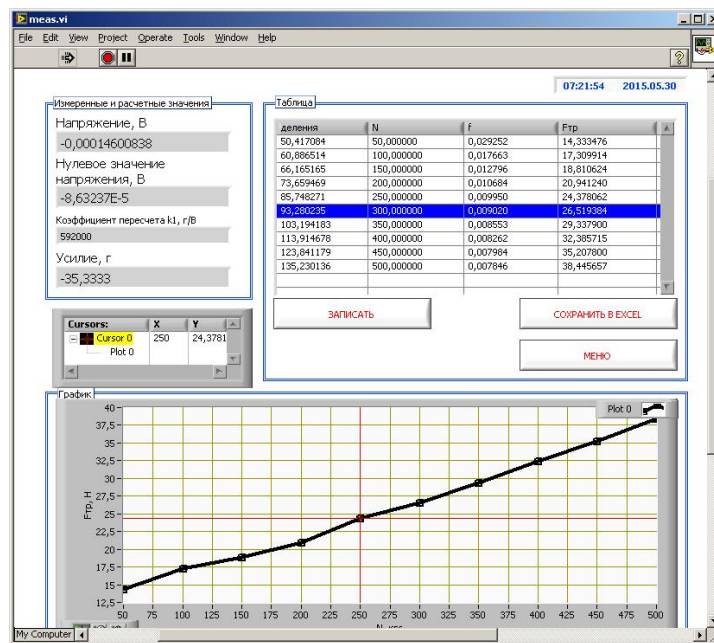


Рисунок 4.6 – Вид диалогового окна meas.vi (meas – Measurements – измерения) с полученными данными зависимости $F_{тр}$ от N

В третьем режиме работы программа позволяет производить взаимнообратный расчет показателя D и величины адсорбции воды на присадке (таблица 3.7), коэффициента трения f и величины водоотталкивающих свойств (гидрофобности) $1/a$ (рисунок 4.7). Так зависимость между f и $1/a$, отражающей гидрофобные свойства поверхности металла-присадки, для Al-содержащих трибосистем по Сыркову и Назаровой, описывается уравнением вида [37, 40]:

$$f = 0,011 - 4,7 \cdot 10^{-6} \cdot x + 1,931 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0,02 \cdot (x - 435)^2) \quad (4.1)$$

Обратная зависимость, где $1/a = y$, $f = x$, имеет вид:

$$y(x) = -17380 + 954000 \cdot x + 82,531 \cdot \frac{1}{x} + 151,516 \cdot \exp(-8480000 \cdot (x - 0,0087)^2) \quad (4.2)$$

Погрешность: $\varepsilon = 3.857\%$ [53].

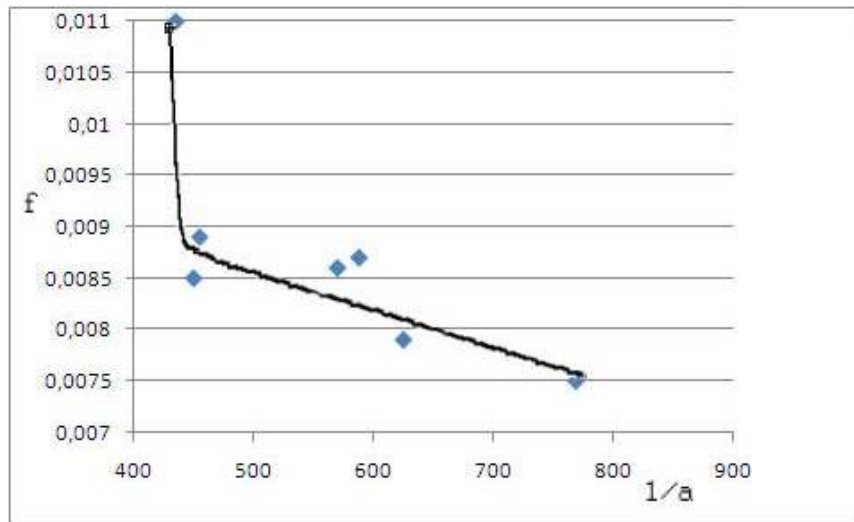


Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента трения от гидрофобности

Эти расчеты позволяют объединить использование двух разных установок – с АРП11 и ДМ29М в одной программе. В частности, благодаря знанию хотя бы одной величины f или $1/a$ мы можем спрогнозировать вторую (рисунки 4.8, 4.9). Это дает возможность заранее оценить поведение и эффективность выбранной нами присадки и ее программы модификации при различных нагрузках, необходимость и целесообразность проведения испытания на стендах и, в случае плохих показателей, сэкономить время, трудовые и денежные затраты на дальнейшие испытания [86].

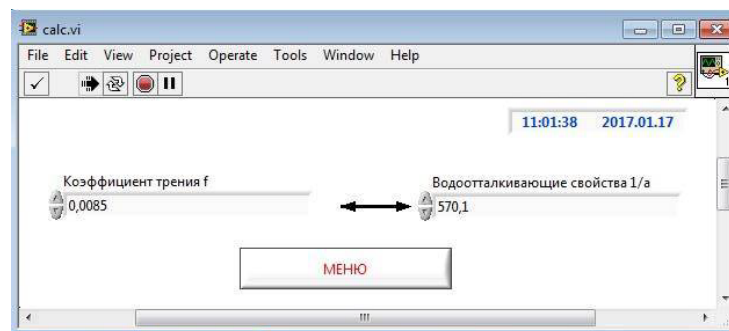


Рисунок 4.8 – Вид диалогового окна calc.vi с примером расчета водоотталкивающих свойств от коэффициента трения

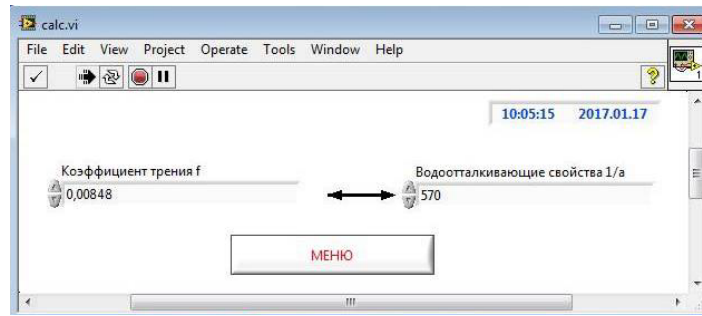


Рисунок 4.9 – Вид диалогового окна calc.vi с примером расчета коэффициента трения от водоотталкивающих свойств

Фрагмент схемы алгоритма работы программного пакета приведен на рисунок 4.10.

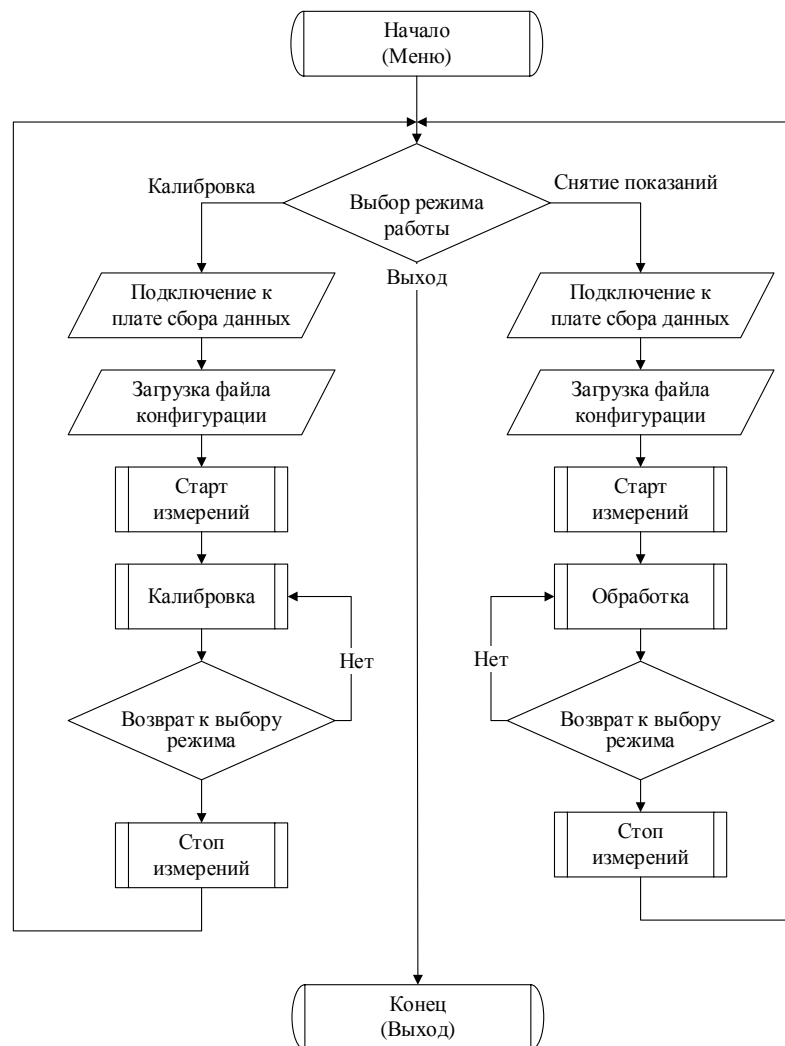


Рисунок 4.10 – Фрагмент схемы алгоритма работы программного продукта [88]

Программа позволяет, чтобы в ней автоматически производился расчет зависимости для $F_{тр}$ от нагрузки [85] или вклада нелинейных эффектов (N/L , где N – нелинейная компонента, L – линейная компонента в каждой точке зависимости), присущих наноструктурированным системам металл-смазка (см. таблицу 3.7).

Таблица 4.1 – Время проведения измерений (контроля) с использованием программного комплекса и без него

Снятие и обработка результатов 10 измерений и их обработка	Время, мин	
	без Lab View	с Lab View
Исследователь 1	15-20	2-3
Исследователь 2	14-19	3-4
Исследователь 3	16-21	4-5

Поскольку полученные данные таблицы и график для дальнейшей обработки и удобства хранения могут быть экспортированы в приложение MS Excel, то обработка данных происходит в разы быстрее (таблица 4.1) и сводится к минимуму случайное искажение результатов при перенесении из одной рабочей программы в другую. Это позволяет оперативно оценивать получаемую информацию, что в значительной мере определяет эффективность обеспечения промышленной безопасности [86].

Данный программный комплекс можно использовать не только для неразрушающего контроля с применением машины трения ДМ29М, но и для других трибомашин с проведением необходимой калибровки, что делает его полезным и удобным как для лабораторных работ, так и при промышленном использовании [85, 86]. Предложенный программный комплекс позволяет в ходе учебного процесса в НОЦ «Нанотехнологии» [37, 92] визуализировать нелинейные зависимости, характерные для трибосистем, содержащих низкоразмерные модификаторы присадок [87, 93-96 и др.] и продемонстрировать этапы контроля и регулирования свойств трибосистем.

Разработанный метод ускоренного контроля антифрикционных характеристик жидкой смазки с дисперсными присадками поверхностно-модифицированных металлов внедрен с экономическим эффектом в ООО «МК Констракшн» (Москва), что подтверждено соответствующим актом о внедрении от 27.01.2017, утвержденным генеральным директором предприятия (см. Акт внедрения в Приложении). Компания «МК Констракшн» занимается производственной и коммерческой деятельностью в следующих областях: промышленные детергенты (смазки и чистящие средства), нанесение защитных покрытий на металлы, программное обеспечение, робототехника и др. Компания сотрудничает с международной компанией IMC Montan, с предприятиями Беларуси: ИКК «Славкалий», ОАО «Белгорхимпром», РУП ПО «Беларуськалий», с которыми наш научный коллектив связывают давние (с 2004 г.) научно-производственные контакты [37, 47]. Поэтому часть испытаний, результаты которых приведены в таблице 3.7, были выполнены на предприятиях минерально-сырьевого комплекса Республики Беларусь.

Вывод по главе 4

Разработан и внедрен метод ускоренного контроля антифрикционных характеристик жидкой смазки с твердыми присадками в диапазоне нагрузочных давлений от 1,7 до 50 МПа, реализующий различные режимы трения, который заключается в последовательном применении машины трения в виде подшипника скольжения с тензодатчиком, программным комплексом, и акустико-эмиссионной диагностики.

Заключение

В диссертации содержится решение актуальной научно-технической задачи по созданию метода неразрушающего контроля трибосистем со смазкой, содержащей низкоразмерные модификаторы присадок металла.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлено, что лучшие антифрикционные свойства показывают системы с добавкой в индустриальное масло модифицированных меди и алюминия с наибольшим отношением N/L в зависимостях интегрального показателя трения от водоотталкивающих свойств и скорости окисления присадки-наполнителя. На этой основе с использованием оригинального математического описания с привлечением функции Гаусса предложены упрощенные методики контроля и отбора присадок к смазке.

2. Разработанный метод контроля антифрикционных свойств трибосистемы в разы сокращает время проведения измерений, обработки данных, охватывает достаточно большой диапазон нагрузочных давлений, дает возможность прогнозирования поведения трибосистем со смазкой, содержащей дисперсные присадки с низкоразмерными модификаторами в поверхностном слое.

3. Созданный программный комплекс для реализации процедур контроля позволил сформировать базу экспериментальных значений силы и коэффициента трения при различных нагрузочных давлениях для системы металл-смазка, а также результатов их обработки, в том числе данных о вкладе линейной и нелинейной компонент в зависимости антифрикционных характеристик от адсорбционно-химических свойств присадки, для проведения статистического анализа свойств трибосистем, показывающего их эффективность.

4. Разработанный метод ускоренного контроля антифрикционных характеристик жидкой смазки с дисперсными присадками поверхностно-

модифицированных металлов внедрен в ООО «МК Констракшн» (Москва) и рекомендован для расширенного промышленного использования.

Список литературы

- 1 Потапов, А. И. Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий / А. И. Потапов, В. А. Сясько – СПб.: Гуманистика, 2009. – 904 с.
- 2 Бланк, В. Д. Решение задач Федеральной целевой программы «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы» по направлению «Конструкционные наноматериалы» и его метрологическому обеспечению / В. Д. Бланк, К. В. Гоголинский, А. Л. Пятов // Законодательная и прикладная метрология. – 2010. – №1 (107). – С. 27–28
- 3 Пщелко, Н. С. Физические основы методов диагностики и управления свойствами металлодиэлектрических структур оксидных конденсаторов / Н. С. Пщелко, С. Д. Ханин, С. А. Немов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер. «Информатика, телекоммуникации, управление». – 2011. – №1. – С. 167–172.
- 4 Пщелко, Н.С. Неразрушающий контроль прочности электроадгезионных соединений проводник-ионный диэлектрик // Записки Горного института. – 2011. – Т. 189. – С. 264–268.
- 5 Пщелко, Н. С. Электрофизические и химико-физические микро- и нанотехнологии усиления адгезии компонентов в системе металл-диэлектрик / Н. С. Пщелко [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 11-12. – С. 42–46.
- 6 Nazarova, E. A. Nonlinearity of Dependence of Integral Friction Index of Tribosystem from Hydrophilic Properties of Surface-Modified Metal Fillers / E. A. Nazarova, A. G. Syrkov, V. N. Brichkin // Advanced Materials Research. 2014. V. 1040. P. 103–106.
- 7 Дедков, Г. В. Нанотрибология: Экспериментальные факты и теоретические модели / Г. В. Дедков // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. №6. – С. 585–618.

- 8 Джонсон, К. Механика контактного взаимодействия / К. Джонсон – М.: Мир, 1989. – 510 с.
- 9 Шаповалов, В. В. Триботехника / В. В. Шаповалов, В. А. Кохановский, А. Ч. Эркенов. – Ростов н/Д: Феникс, 2017. – 348 с.
- 10 Уоллэйс, Р. Мир Леонардо. 1452-1519 / Р. Уоллэйс. - М. : ТЕРРА, 1997. - 192 с.
- 11 Крагельский, И. В. Трение и износ / И. В. Крагельский. – М.: Машиностроение, 2001. – 664 с.
- 12 Дерягин, Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, П. А. Кротова, В.П. Смилга – М.: Наука, 1973. – 280 с.
- 13 Мышкин, Н. К. Трение, смазка, износ / Н. К. Мышкин, М. И. Петроковец. – М.: Физматлит, 2008. – 368 с.
- 14 Хайнике, Г. Трибохимия / Г. Хайнике. – М.: Мир, 1987. – 582 с.
- 15 Трибология: Исследования и приложения: опыт США и стран СНГ / Под ред. В. А. Белого, К. Лудемы, Н. К. Мышкина. – М.: Машиностроение; Нью-Йорк: Аллертон пресс, 1993. – 454 с.
- 16 Свириденко, А. И. Акустические и электрические методы в триботехнике / А. И. Свириденко [и др]. - Минск: Наука и техника, 1987. - 276 с. (англ. пер. «Аллертон пресс», Нью-Йорк, 1988).
- 17 Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях / Под ред. М. В. Ковальчука, П. А. Тодуа. – М.: Техносфера, 2009. – 136 с.
- 18 Гоголинский, К. В. Средства и методы контроля геометрических параметров и механических свойств твердых тел с микро- и нанометровым пространственным разрешением: дис...докт. техн. наук: 05.11.13 / К. В. Гоголинский; Горный университет. – СПб, 2015. – 264 с.
- 19 Щавелин, В. М. Акустический контроль узлов трения ЯЭУ / В.М. Щавелин, Г. А. Сарычев. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 176 с.
- 20 Баранов, В.М. Акустическая эмиссия при трении / В. М. Баранов [и др.]: М.: Энергоатомиздат, 1988. – 256 с.

- 21 Филатов, С.В. Акустическая эмиссия при абразивном изнашивании металлов / С.В. Филатов // Трение и износ. – 1982. – Т. 3, №3. – С. 559-562.
- 22 Марлин, С. А. Ультразвуковая акустико-эмиссионная диагностика подшипниковых узлов / С. А. Марлин, В. С. Потапенко // В мире неразрушающего контроля. – 2001. – №2 (12). – С. 61–63.
- 23 Зеленченко, А. П. Состояние подшипника определит акустическая эмиссия / А. П. Зеленченко, Д. В. Федоров // Локомотив. – 2002. – №7. – С. 25
- 24 Федоров, Д. В. Определение эффективности смазочных составов подшипниковых узлов локомотивов методом акустической эмиссии / Д. В. Федоров // Дефектоскопия. – 2003. – №3. – С. 34–36
- 25 Федоров, Д. В. Акустико-эмиссионный контроль технического состояния подшипниковых узлов локомотивов / Д. В. Федоров, В. С. Потапенко // В мире неразрушающего контроля. – 2003. – №3. – С. 78–80
- 26 Клюев, В. В. Неразрушающий контроль и диагностика. / В. В. Клюев. – М.: Машиностроение, 2003. – 656 с.
- 27 ГОСТ 27655–88. Акустическая эмиссия. Термины, определения и обозначения.
- 28 Мерсон, Д. Л. Изучение процессов разрушения поверхностей, деформируемых трением, методом акустической эмиссии. / Д. Л. Мерсон [и др.] // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2007. – №8. – С. 9–13.
- 29 Бойко, В. С. Элементарные дислокационные механизмы акустической эмиссии. / В. С. Бойко, В. Д. Нацик. – Элементарные процессы пластической деформации кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1978. – С. 159–189.
- 30 Меретуков, М. А. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / М. А. Меретуков [и др.] – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 128 с.
- 31 Головин, Ю. И. Введение в нанотехнику / Ю. И. Головин. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
- 32 Сканирующая зондовая микроскопия / Под ред. И. В. Яминского – М.: Научный мир, 1997. – 286 с.

- 33 Абрамян, А. А. Основы прикладной нанотехнологии / А. А. Абрамян [и др.] – М.: Магистр–пресс, 2007. – 2008 с.
- 34 Гоголинский, К. В. Применение СЗМ и нанотвердометров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне / К. В. Гоголинский, Н. А. Львова, А. С. Усеинов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, №3. – С. 28–36.
- 35 Гоголинский, К. В. Методы и средства контроля механических свойств микро- и нанометровых покрытий и модифицированных приповерхностных слоев / К. В. Гоголинский, В. А. Сясько // В мире неразрушающего контроля. – 2013. – №3 (61). – С. 43–48.
- 36 Сырков, А. Г. Синергетические изменения трибохимических свойств в гетерогенных системах, содержащих поверхностно–модифицированные металлы / А. Г. Сырков // Записки Горного института. — 2015. — Т. 216. — С. 122–130.
- 37 Сырков, А. Г. Нанотехнология и наноматериалы. Роль неравновесных процессов / А. Г. Сырков. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. — 194 с.
- 38 Ремзова, Е. В. Нелинейность химико-физических свойств поверхностно-модифицированных металлов и гетерогенных систем на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / Е. В. Ремзова; ВГУ. – Воронеж, 2013. – 140 с.
- 39 Быстров, Д. С. Наноструктурное регулирование реакционной способности и антифрикционных свойств поверхности алюминия и стали: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Д. С. Быстров; СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2009. – 182 с.
- 40 Назарова, Е. А. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni): дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Е. А. Назарова; СПбГТИ (ТУ). – СПб., 2016. – 139 с.
- 41 Жабрев, В. А. Физико-химические процессы синтеза наноразмерных объектов / В. А. Жабрев [и др.].– СПб.: изд-во «Элмор», 2012. – 328 с.
- 42 Марголин, В. И. Введение в нанотехнологию / В. И. Марголин [и др.]. – СПб.: Изд-во «Лань», 2012. – С. 27.

- 43 Сырков, А. Г. Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» в Санкт-Петербурге / А. Г. Сырков // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2017. — Т. 19, №1. — С. 140–147.
- 44 Веймарн, П. П. Об электропроводности металлов и их сплавов с точки зрения дисперсионной химии / П. П. Веймарн. — СПб.: Экон. Типо-Литогр., 1912. — 15 с.
- 45 Пщелко, Н. С. Электрофизические методы неразрушающего контроля и формирования металлодиэлектрических структур: дис. ... докт. техн. наук: 05.11.13 / Н. С. Пщелко; СПГГУ. — СПб., 2011. — 372 с.
- 46 Современная трибология: итоги и перспективы / Под ред. К. В. Фролова. — М.: Издательство ЛКИ, 2008. — 480 с.
- 47 Сырков, А. Г. Применение достижений нанотрибологии и наноструктурной пассивации поверхности для контроля свойств смазки и защиты металлического оборудования горно-химических предприятий / А. Г. Сырков, И. В. Плескунов, А. А. Виноградова // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2016. — №2. — С. 86-98.
- 48 Syrkov, A. G. Tribochemical peculiarities of lubrication composition with surface-modified metal powder / A. G. Syrkov, M. O. Silivanov, A. N. Kushenko // Journal of Physics. — 2016. — V. 729, N1. — P. 012026-012030.
- 49 Топлива, смазочные материалы, технические жидкости: справочник / Под ред. В. М. Школьниковой. — М.: Химия, 1989. — 360 с.
- 50 Зарубин, В. П. Разработка и исследование триботехнических свойств смазочных материалов, наполненных порошками геомодификаторов трения: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04 / В. П. Зарубин. Ивановский государственный химико-технологический университет. — Иваново, 2007. — 18 с.
- 51 Попова, М. Н. Трибологические свойства индустриального масла с холестерическими жк-присадками и углеродными нанотрубками // Современное машиностроение. Наука и образование: материалы 3-й Международной научно-практической конференции / под ред.,

- М. М. Радкевича и А. Н. Евграфова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 1205 с.
- 52 Tarasov, S. Study of friction by nanocopper additives to motor oil / S. Tarasov [et al.] // *Wear*. – 2002. – V. 252. – P. 63-69.
- 53 Syrkov, A. G. The use of surface passivation on the nanoscale level and nanotribology on modern minig-chemical industries for control properties of lubrication and protection of metallic equipment // A. G. Syrkov, I. V. Pleskunov, A. A. Vinogradova // *Smart Nanocomposites*. – 2016. - V. 7, N2. – P. 17-23.
- 54 Syrkov, A. G. Surface-nanostructured metals and their tribochemical properties (Book Charter) / A. G. Syrkov. *Smart Nanoobjects: from laboratory to industry*. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – 214 p.
- 55 Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов / Дж. Андерсон. – М.: Мир, 1978. – 482 с.
- 56 Пат. 2425910 Российская Федерация, МПК C23C 22/00 C23/C 22/48 C23F 11/00 B82B 1/00. Способ наноструктурной пассивации поверхности неблагородных металлов / Сырков А. Г., Плескунов И. В., Быстров Д. С., Пантюшин И. В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет)». – 2009127475/02; заявл. 16.07.2009; опубл. 10.08.2011
- 57 Алесковский, В. Б. Химия надмолекулярных соединений / В. Б. Алесковский. – СПб.: СПбГУ, 1996. – 256 с.
- 58 Хананашвили, Л. Н. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л. Н. Хананашвили, К. А. Андрианов. – М.: Химия, 1983. – 380 с.
- 59 Коротеев, М. Ю. Расчет параметров вихретоковых преобразователей для контроля качества пайки стержней старторной обмотки турбогенераторов / М. Ю. Коротеев // *Естественные и технические науки*. – 2014. – №2. – С. 195-204.

- 60 Новиков, Ю. А. Метрология критических размеров элементов СБИС / Ю. А. Новиков, А. В. Раков // Измерительная техника. – 1999. – №1. – С. 14-18.
- 61 Быстров, Д. С. Наноструктурное модифицирование и регулирование свойств поверхности металлов на основе эффекта влияния подслоя низкомолекулярного ПАВа / Д. С. Быстров [и др.] // Записки Горного института. – 2007. – Т. 183. – С. 214-216.
- 62 Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Л.: Мир, 1984. – 310 с.
- 63 Спиридонов, В. П. Математическая обработка физико – химических данных / В. П. Спиридонов, А. А. Лопаткин. – М.: МГУ, 1970. – 221 с.
- 64 Чарыков, А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
- 65 Белоглазов, И. Н. Обработка результатов эксперимента / И. Н. Белоглазов, С. З. Эль – Салим. – М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2004. – 130 с.
- 66 Бекстед, М. В. Анализ данных по времени горения частиц алюминия / М. В. Бекстед // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, №5. – С. 55–60.
- 67 Испытания металлов / Под ред. К. Нитцше. – М.: Металлургия, 1967. – 250 с.
- 68 Де Лука, Л. Т. и др. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием / Л. Т. Де Лука [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 80–92.
- 69 Syrkov, A. G. Acceleration of Aluminium Oxidation in the Presence of Quaternary Ammonium Compounds on its Surface / A. G. Syrkov, K. L. Levine // Materials Science – an Indian Journal. – 2015. – V. 13, N2. – P. 45-48.
- 70 Масленков, С. Б. Жаропрочные стали и сплавы / С.Б. Масленков. – М.: Металлургия, 1983. – 191 с.
- 71 Сырков, А. Г. О применении металлизированных окислов в качестве упрочняющих фаз в литейных сплавах / А. Г. Сырков [и др.] // В кн.: Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в

- народное хозяйство. – Кемерово: Изд. Кемеровского ун-та, 1982. – С. 266–267.
- 72 Романов, В. В. Методы исследования коррозии металлов / В. В. Романов. – М.: Металлургия, 1965. – 208 с.
- 73 Соснов, Е. А. Исследования наноматериалов методами атомно – силовой микроскопии/ Е. А. Соснов, А. А. Малыгин // Тез. докл. Всерос. конф. с межд интернет–участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии». – Ижевск: Изд. ИПМ РАН, 2007. – С. 91.
- 74 Суздаев, И. П. Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа / И. П. Суздаев [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1-2. – С. 143-141.
- 75 Жуковский, А. Н. Высокочувствительный рентгенофлюоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами / А. Н. Жуковский, Г. А. Пшеничный, А.В. Мейер. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 159 с.
- 76 Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В. И. Нефедов. – М.: Мир, 1981. – 255 с.
- 77 Moulder, J. F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / J. F. Moulder. – Publ. By Physical Electronics. Minnesota. USA, 1995. – 261 p.
- 78 Анализ поверхности методом Оже и рентгеновской спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сих. – М.: Мир, 1987. – 420 с.
- 79 Карлсон, Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия / Т. Карлсон. – Л.: Машиностроение, 1981. – 432 с.
- 80 Мышкин, Н. К. Трибология. Принципы и приложения / Н. К. Мышкин, М. И. Петроковец. – Гомель: ИММС НАНБ, 2002. – 310 с.
- 81 Фокин, А. С. Повышение ресурса крупномодульных зубчатых передач горных машин обеспечением рациональных условий их работы и диагностикой состояния: дисс. ... канд. техн. наук: 05.05.06 / А. С. Фокин; СПГГИ (ТУ). – СПб., 2010. – 167 с.
- 82 Сырков, А. Г. Влияние добавок наноструктурированных металлов на антифрикционные свойства индустриального масла / А. Г. Сырков,

- Д. С. Быстров, И. В. Пантюшин // Записки Горного института. – 2009. – Т. 2 – С. 227-230.
- 83 Сырков, А. Г. Исследование антифрикционных свойств индустриального масла с присадками наноструктурированных металлов акустическим методом / А. Г. Сырков [и др.] // Записки Горного института. – 2010. – Т. 186. – С. 249-252.
- 84 Суранов, А. Я. Lab VIEW 7: справочник по функциям / А. Я. Суранов. – М.: ДМК Пресс, 2005. – 512 с.
- 85 Виноградова, А. А. Методы контроля триботехнических характеристик и нелинейности свойств смазок: инновации / А. А. Виноградова, А. В. Бойков, А. Г. Сырков. // Компетентность. — 2016. — № 7. — С. 12-16.
- 86 Бойков, А. В. Особенности разработки программного комплекса для контроля антифрикционных характеристик трибосистем / А. В. Бойков, А. А. Виноградова, А. Г. Сырков // Компетентность. — 2016. — № 9-10. — С. 203-205.
- 87 Виноградова, А. А. Соотношение линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от реакционной способности металла-наполнителя / А. А. Виноградова, А. Г. Сырков, А. С. Симаков // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2013. — Т. 15, № 2. — С. 203-205.
- 88 Сырков, А. Г. Влияние гидрофобности и реакционной способности поверхностно-наноструктурированных металлов-наполнителей на трибологические характеристики смазки / А. Г. Сырков, В. В. Тарабан, Е. А. Назарова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 2. – С. 150–154.
- 89 Сырков, А. Г. Количественная оценка нелинейных эффектов в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от водоотталкивающих свойств металла-наполнителя / А. Г. Сырков [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 2. – С. 215–219.

- 90 Пошарников, Ф. В. Автоматизация контроля трибологических процессов при исследовании подшипников скольжения / Ф. В. Пошарников // Научный журнал КубГАУ. – 2011. – № 74(10). – (<http://ej.kubagro.ru/2011/10/pdf/19.pdf>).
- 91 Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ №2017612194. Программный комплекс для контроля антифрикционных характеристик трибосистем на машине трения / А. В. Бойков, А. Г. Сырков, А. А. Виноградова, М. О. Силиванов // Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 16 февраля 2017 г.
- 92 Научно-образовательные центры Национальной нанотехнологической сети. Инфраструктура. Продукция. Услуги: сборник-каталог / Под общ. ред. В. В. Лучинина – СПб: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2013. – С. 103-110.
- 93 Пинжаков, Р. А. Нелинейность свойств трибосистем, содержащих поверхностно-модифицированные наполнители на основе никеля / Р. А. Пинжаков, А. А. Виноградова, А. Г. Сырков // Сборник XX Международной юбилейной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2014. – Т. 3 – С. 321-322.
- 94 Виноградова, А. А. Регулирование нелинейности и уровня свойств гетерогенных материалов, содержащих поверхностно-модифицированные алюминий и медь / А. А. Виноградова, М. О. Силиванов, А. Г. Сырков // Материалы научной конференции, посвященной 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2014. – С. 37.
- 95 Urbakh, M. The nonlinear nature of friction / M. Urbakh [et al.] // Nature. – 2004. – V. 430. – P. 525–528.
- 96 Хоменко, А. В. Статистическая теория граничного трения атомарно-гладких твердых поверхностей при наличии смазочного слоя / А. В. Хоменко, Я. А. Ляшенко // Успехи физических наук. – 2012. – Т.182, №10. – С. 1081–1110.

Приложения

Приложение А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2017612194

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ КОНТРОЛЯ
АНТИФРИКЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТРИБОСИСТЕМ НА МАШИНЕ ТРЕНИЯ

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Бойков Алексей Викторович (RU), Сырков Андрей Гордианович (RU), Виноградова Анна Александровна (RU), Силиванов Михаил Олегович (RU)*

Заявка № 2016660765

Дата поступления 14 октября 2016 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 16 февраля 2017 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

RU 2017612194

ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2017612194	Авторы: Бойков Алексей Викторович (RU), Сыров Андрей Гордьянович (RU), Виноградова Анна Александровна (RU), Сильванов Михаил Олегович (RU)
Дата регистрации: 16.02.2017	Правообладатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)
Номер и дата поступления заявки: 2016660765 14.10.2016	
Дата публикации: 16.02.2017	
Контактные реквизиты: Нет	

Название программы для ЭВМ:
**ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ КОНТРОЛЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ТРИБОСИСТЕМ НА МАШИНЕ ТРЕНИЯ**

Реферат:

Программный комплекс предназначен для решения задачи автоматизированного ускоренного контроля антифрикционных характеристик жидкой смазки с дисперсными присадками модифицированных металлов в диапазоне нагрузочных давлений от 1,7 до 50 МПа. Программный комплекс обеспечивает выполнение следующих функций: юстировка начальных параметров; постоянный контроль антифрикционных свойств (сила и коэффициент трения системы) в режиме "онлайн"; режим снятия показаний, запись результатов образцов в таблицу, с одновременным построением графиков; поддерживает сохранение данных в программу Excel. Программный комплекс включает в себя систему с последовательным применением машины трения в виде подшипника скольжения с тензодатчиком вместо внешнего часового индикатора, программным комплексом, разработанным в среде Lab View, и завершающей акустико-эмиссионной диагностики.

Тип реализующей ЭВМ:	IBM PC - совмест. ПК
Язык программирования:	G; Lab VIEW
Вид и версия операционной системы:	Windows XP/Vista/7/8/10
Объем программы для ЭВМ:	602 Кб



"УТВЕРЖДАЮ"
 Генеральный директор
 ООО "МК Констракшн"
М.Н. Кулешов
 "27" января 2017 г.

АКТ
 внедрения результатов НИР

Настоящий акт составлен в том, что научно-исследовательская работа (НИР) "Разработка наноструктурированных составов и методов их контроля для улучшения характеристик трансмиссии и защиты от коррозии оборудования горно-химических и перерабатывающих производств", выполненная под руководством профессора А.Г. Сыркова, проводилась в рамках научно-технического сотрудничества между Санкт-Петербургским горным университетом (СПГУ) и ООО "МК Констракшн" (Москва) для обеспечения выполнения госконтракта № 14.577.21.0127 по федеральной целевой программе "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы".

Основные научные положения кандидатских диссертаций Виноградовой А.А. и Камаловой Т.Г. (аспирантов проф. Сыркова А.Г.), подготовленных в рамках этого сотрудничества, использованы в ООО "МК Констракшн" и могут быть рекомендованы к расширенному внедрению для увеличения ресурса работы трансмиссии в узлах промышленного оборудования и автоматизации отбора наиболее эффективных присадок к смазочному индустриальному маслу И-20. В частности, для практического применения полезны следующие результаты, подтвержденные независимо на предприятиях-заказчиках, на предприятиях РБ (ОАО "Белгорхимпром", ИКК "Славкалий" и др.), в нефтяной компании "Лукойл" (г. Бурневск, РФ) и в НИИ "Энергосталь" (СПб, РФ):

- метод ускоренного контроля антифрикционных характеристик жидкой смазки с дисперсными присадками поверхностно-модифицированных металлов в диапазоне нагрузочных давлений 1,7 – 50 МПа в различных режимах трения, который заключается в последовательном применении машины трения в виде подшипника скольжения с тензодатчиком вместо нижнего часового индикатора, программным комплексом, разработанным в среде LabVIEW, и завершающей акустико-эмиссионной диагностики (асп. А.А. Виноградова);

- процедура отбора наиболее стабильных при длительной эксплуатации А1-присадок, модифицированных адсорбированными аммониевыми соединениями, обеспечивающих максимальный антифрикционный эффект смазки, на основе гравиметрического контроля и предложенного математического описания поглощения воды присадками при их выдержке не менее 320 часов в насыщенных водяных парах (асп. Т.Г. Камалова).

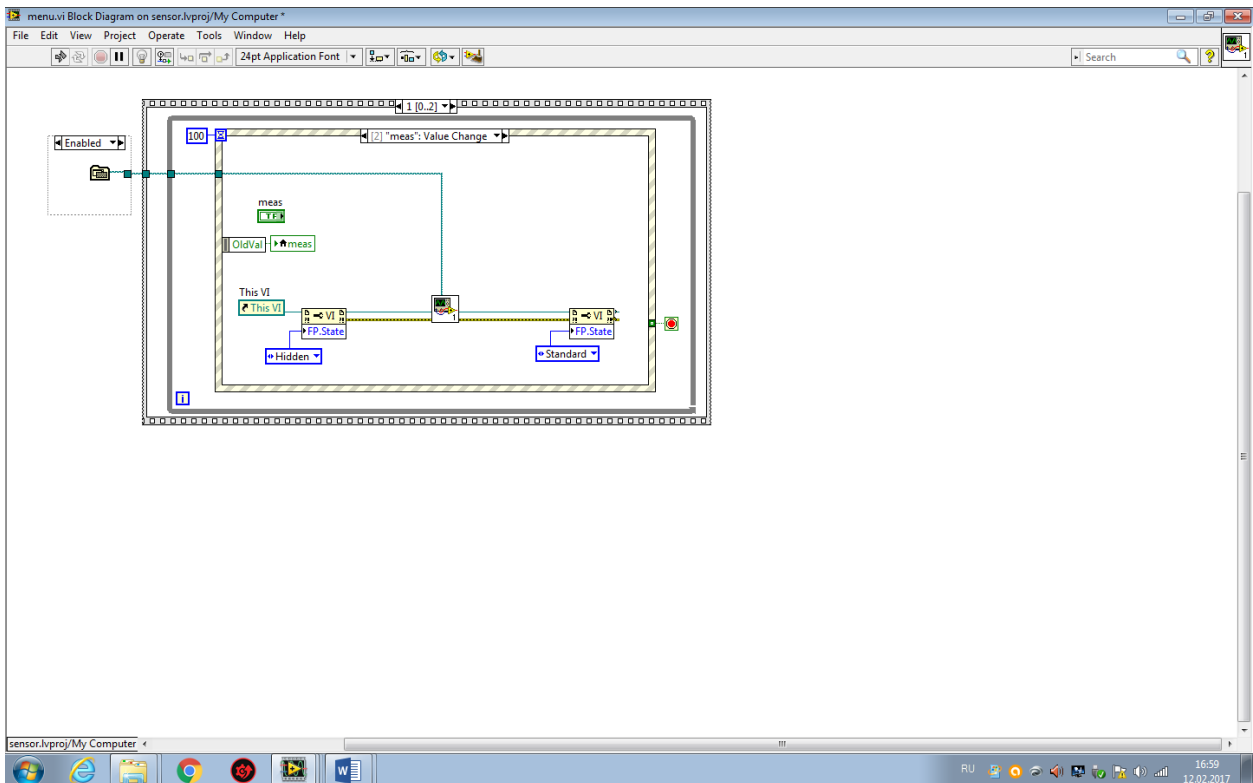
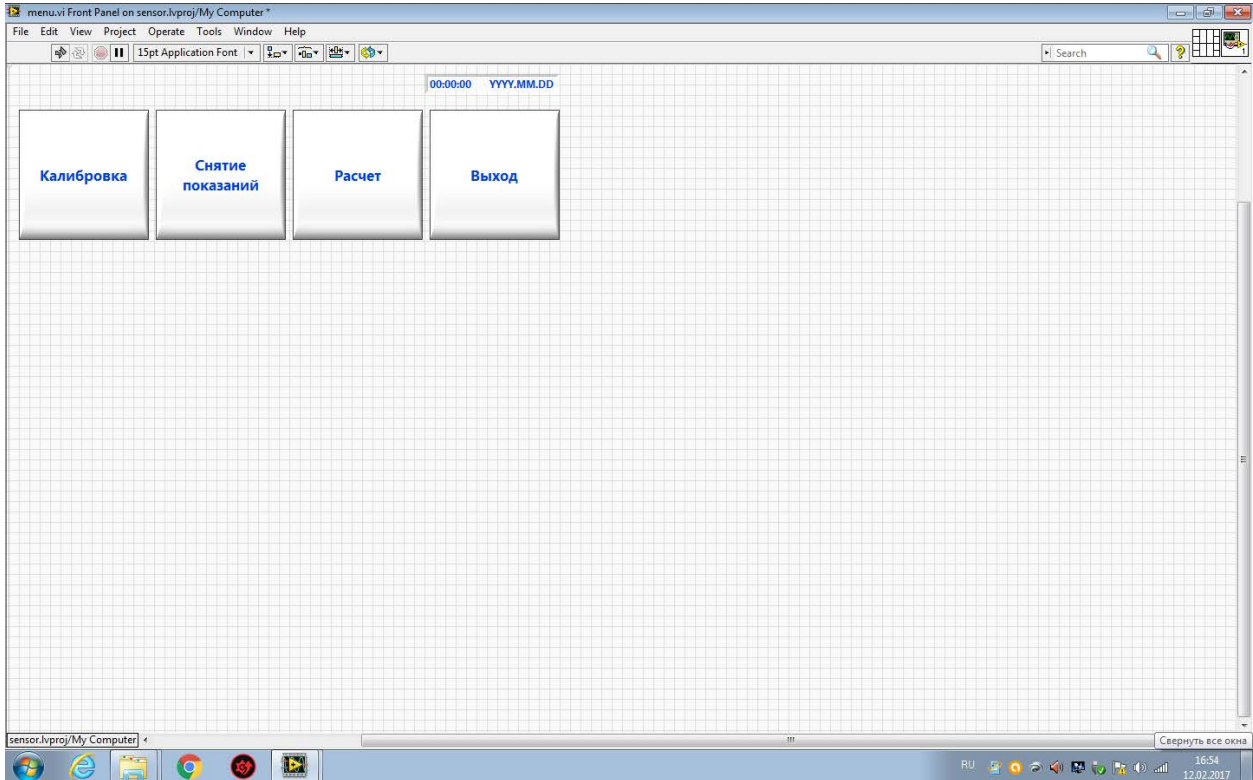
Ожидаемый экономический эффект составляет не менее 10 млн. руб. / год. Приведенные исследования имеют научное и народно-хозяйственное значение.

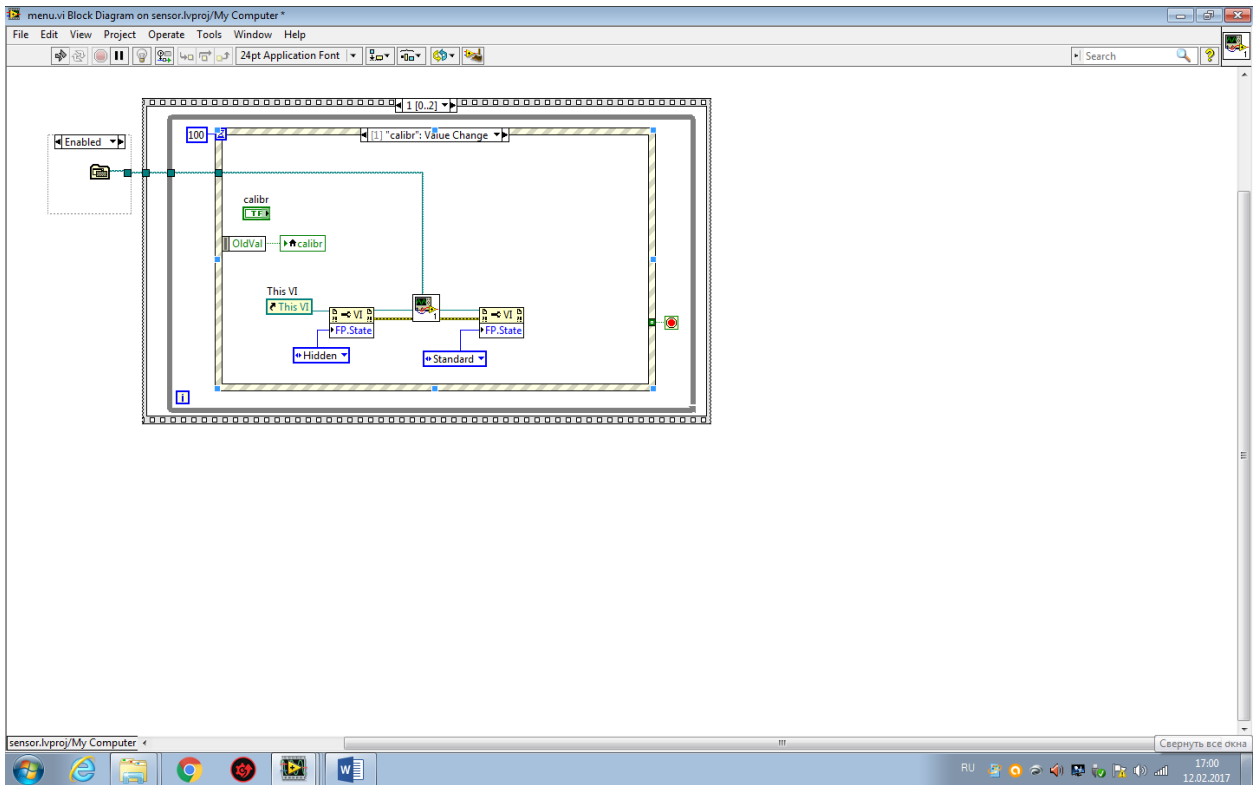
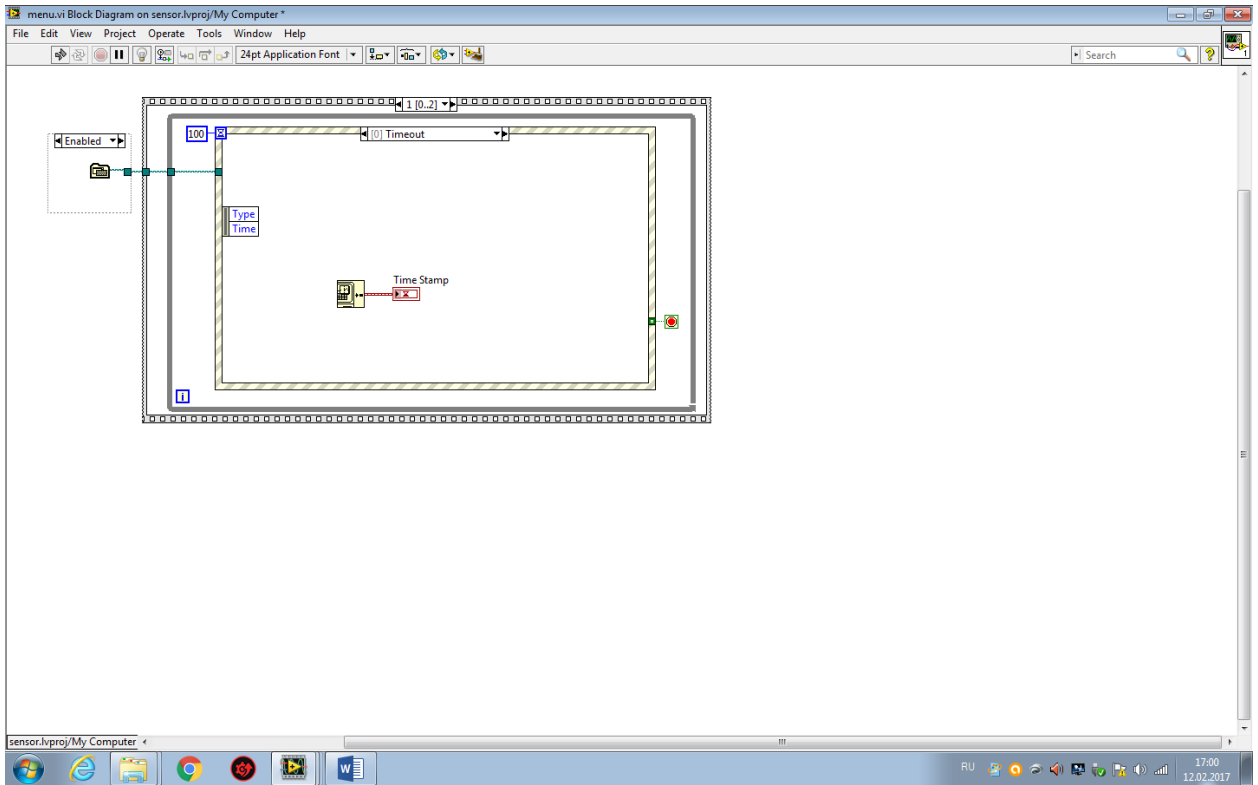
Главный инженер, к.т.н.

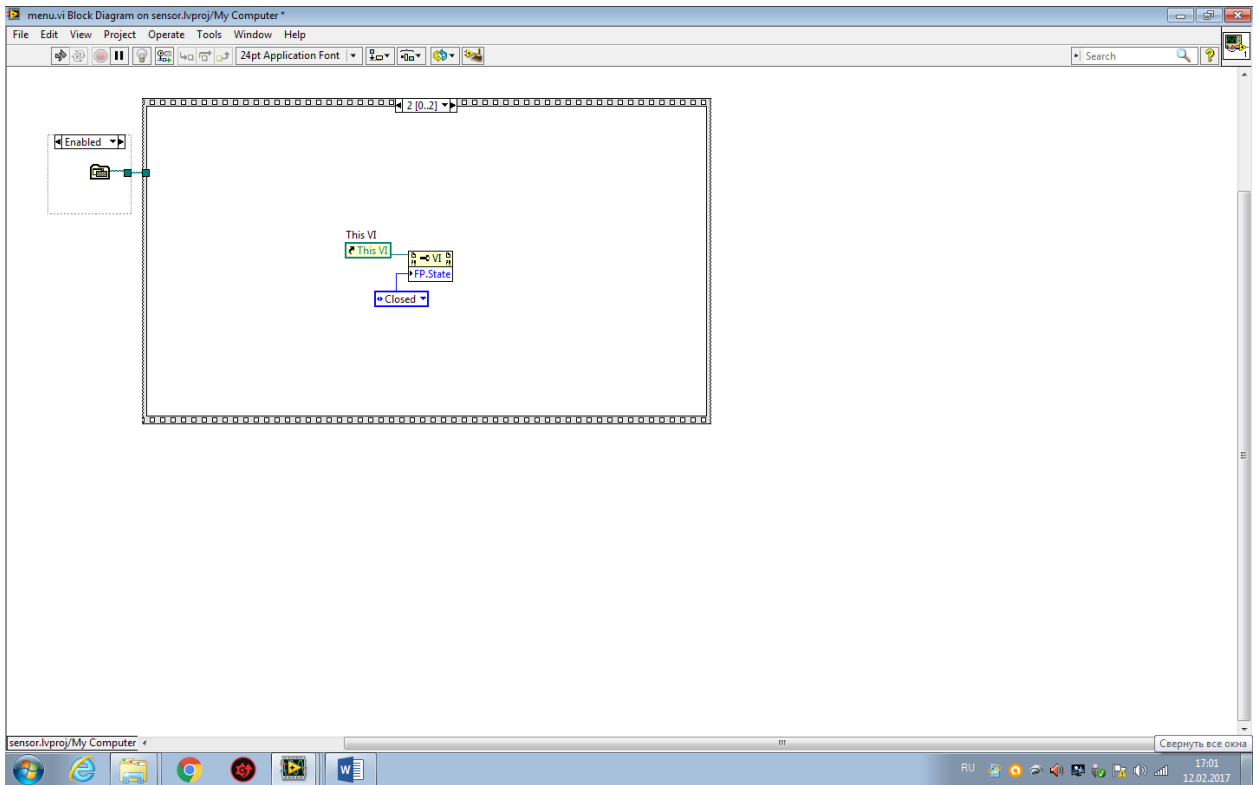
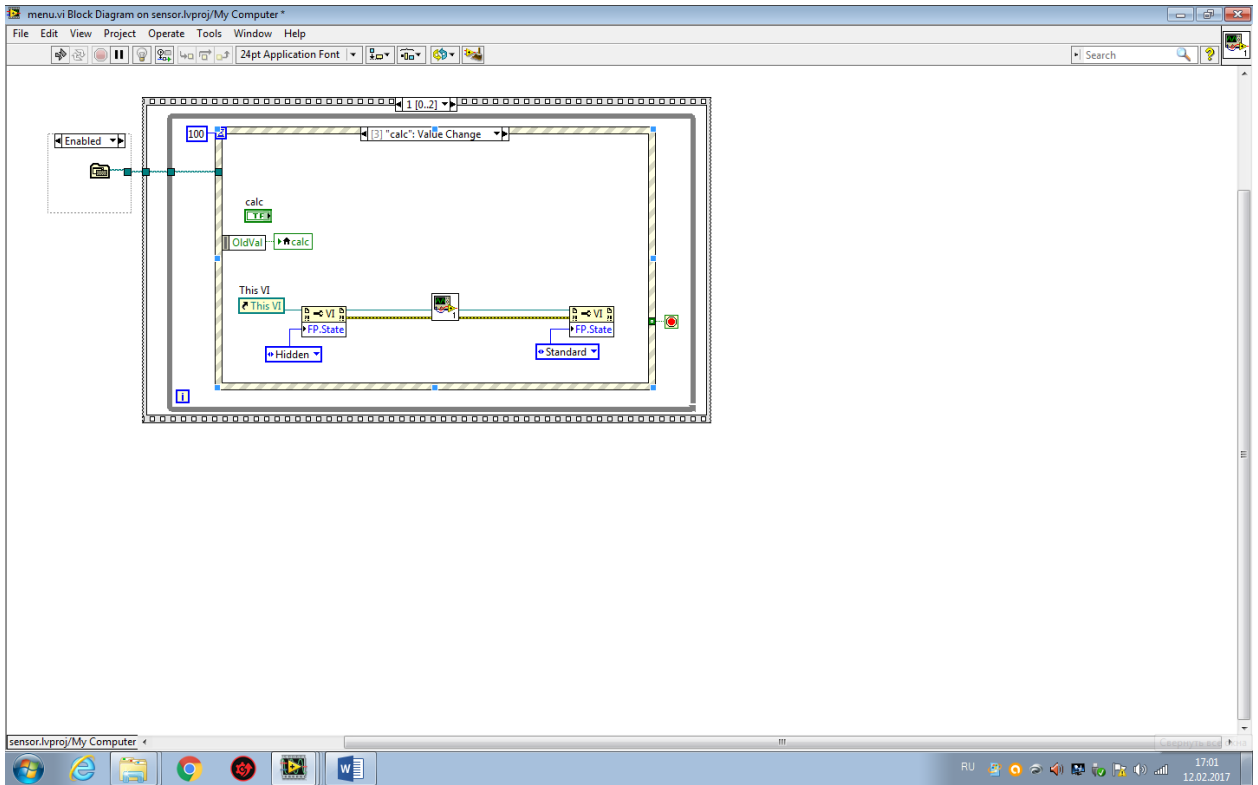


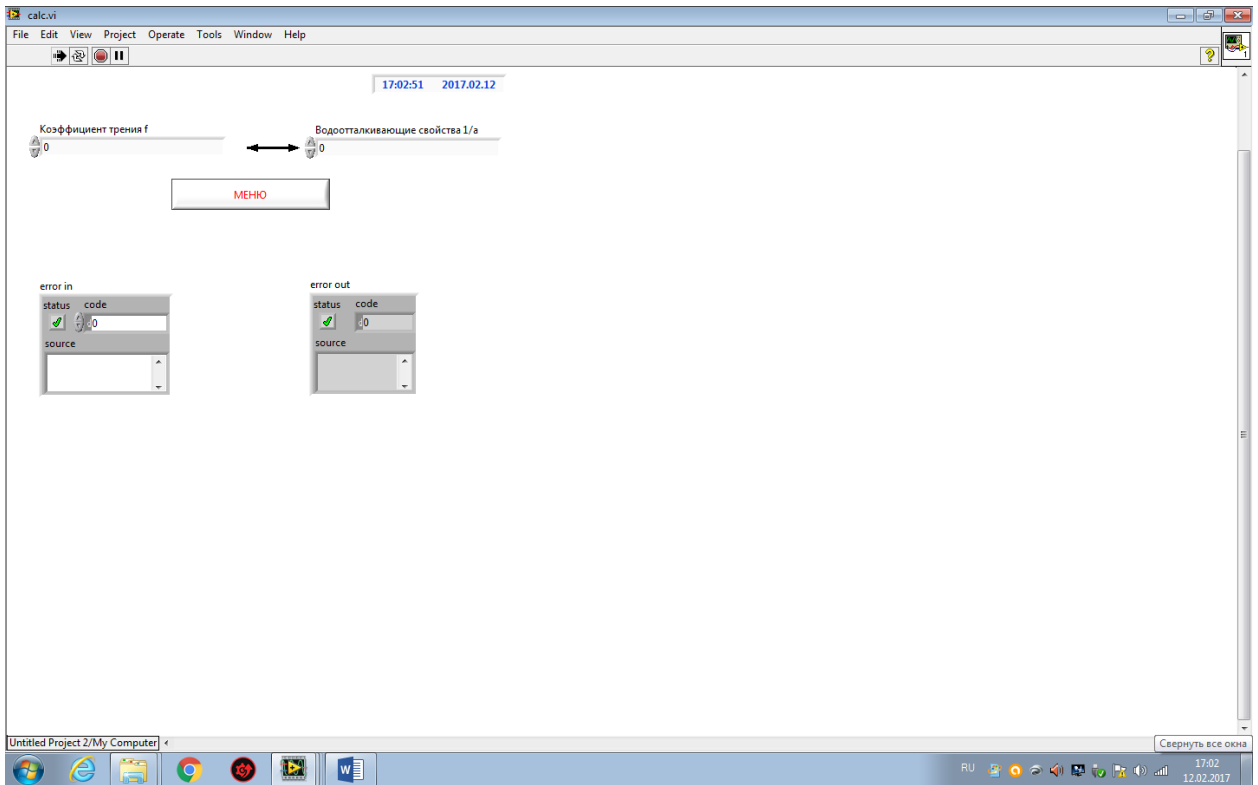
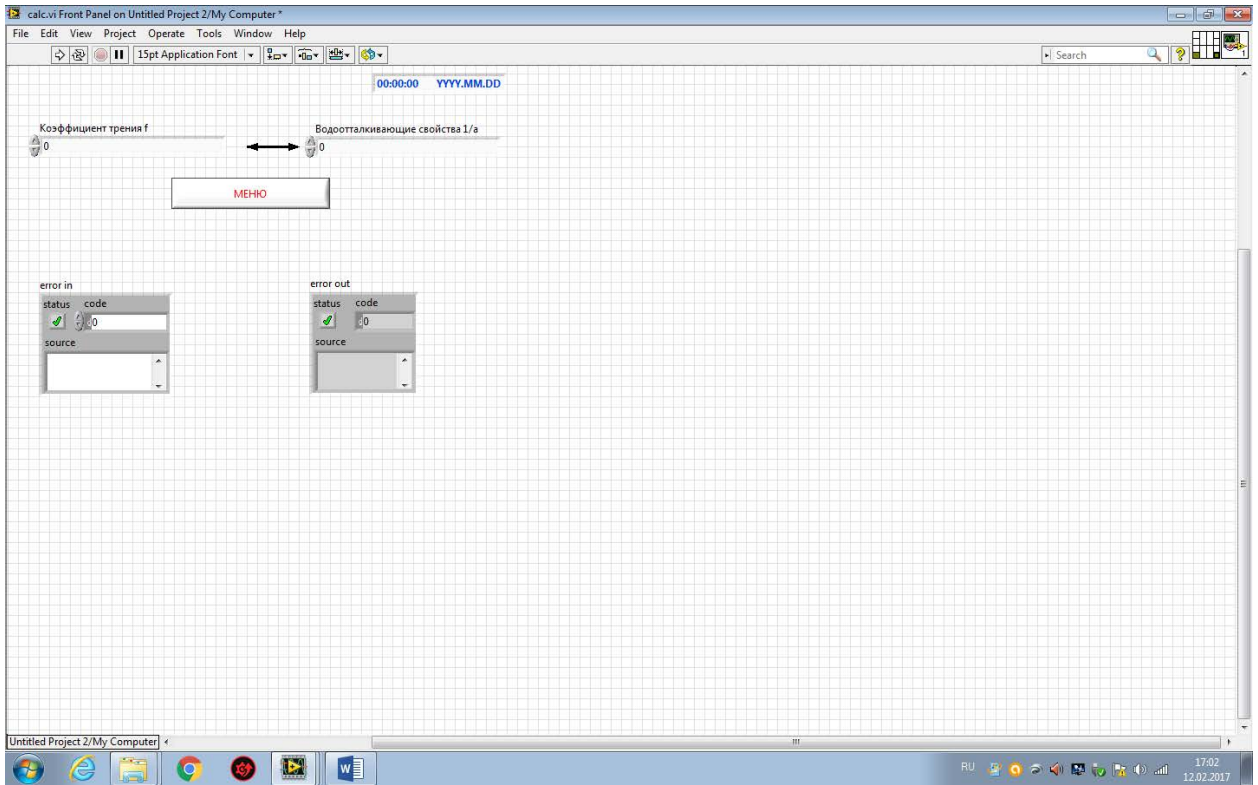
Бычек С.С.

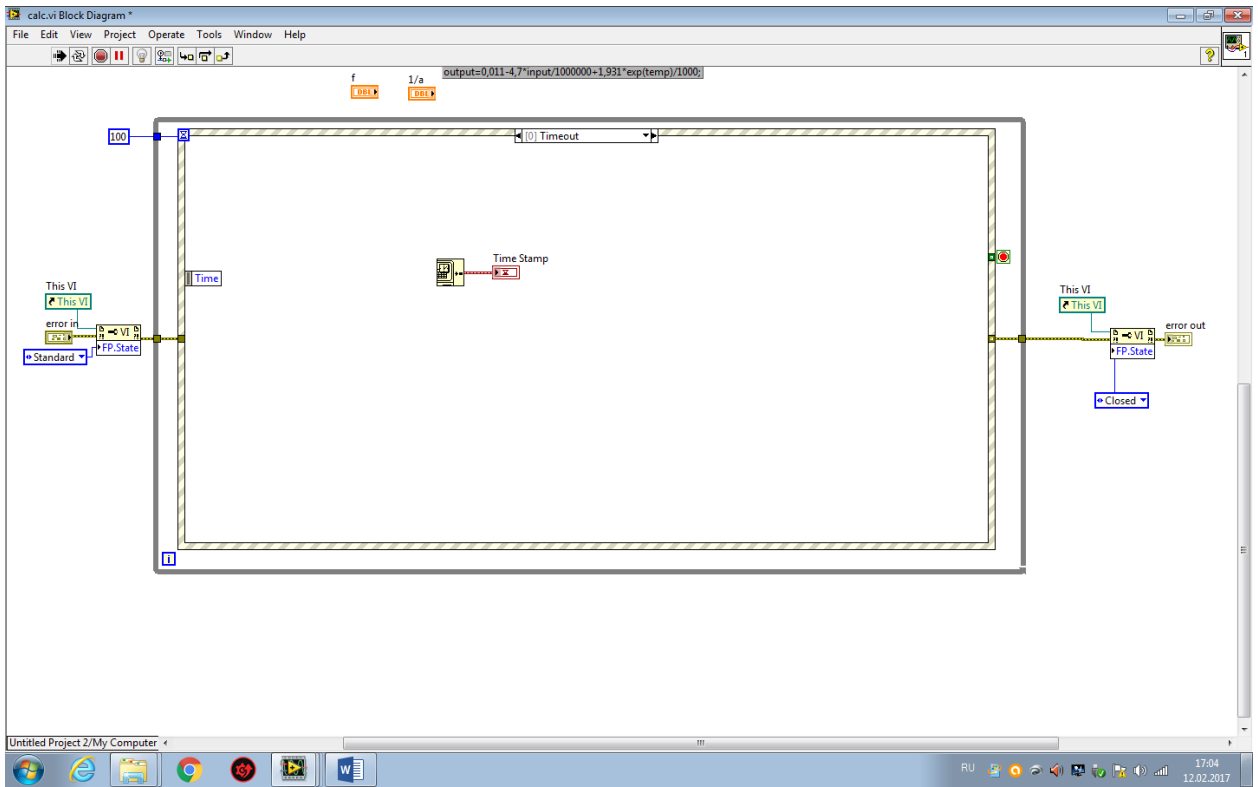
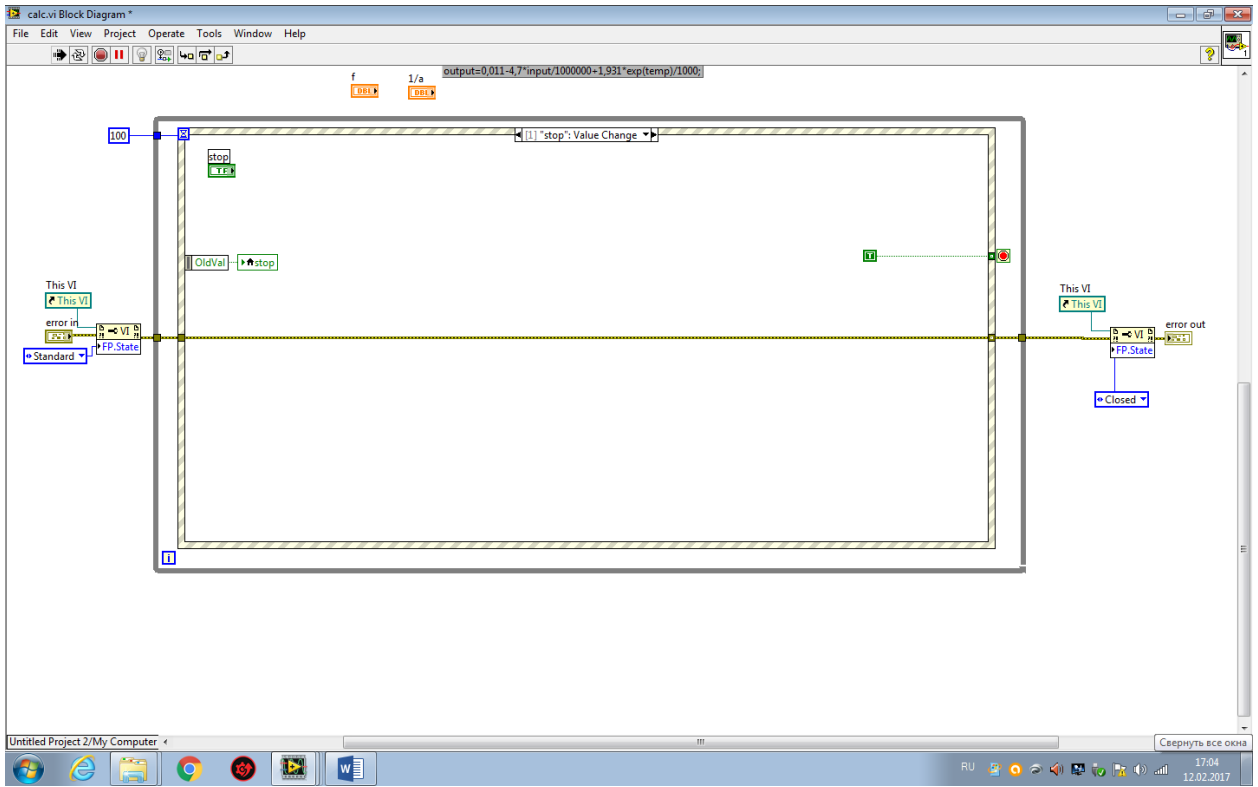
Фрагмент программного комплекса в среде Lab View

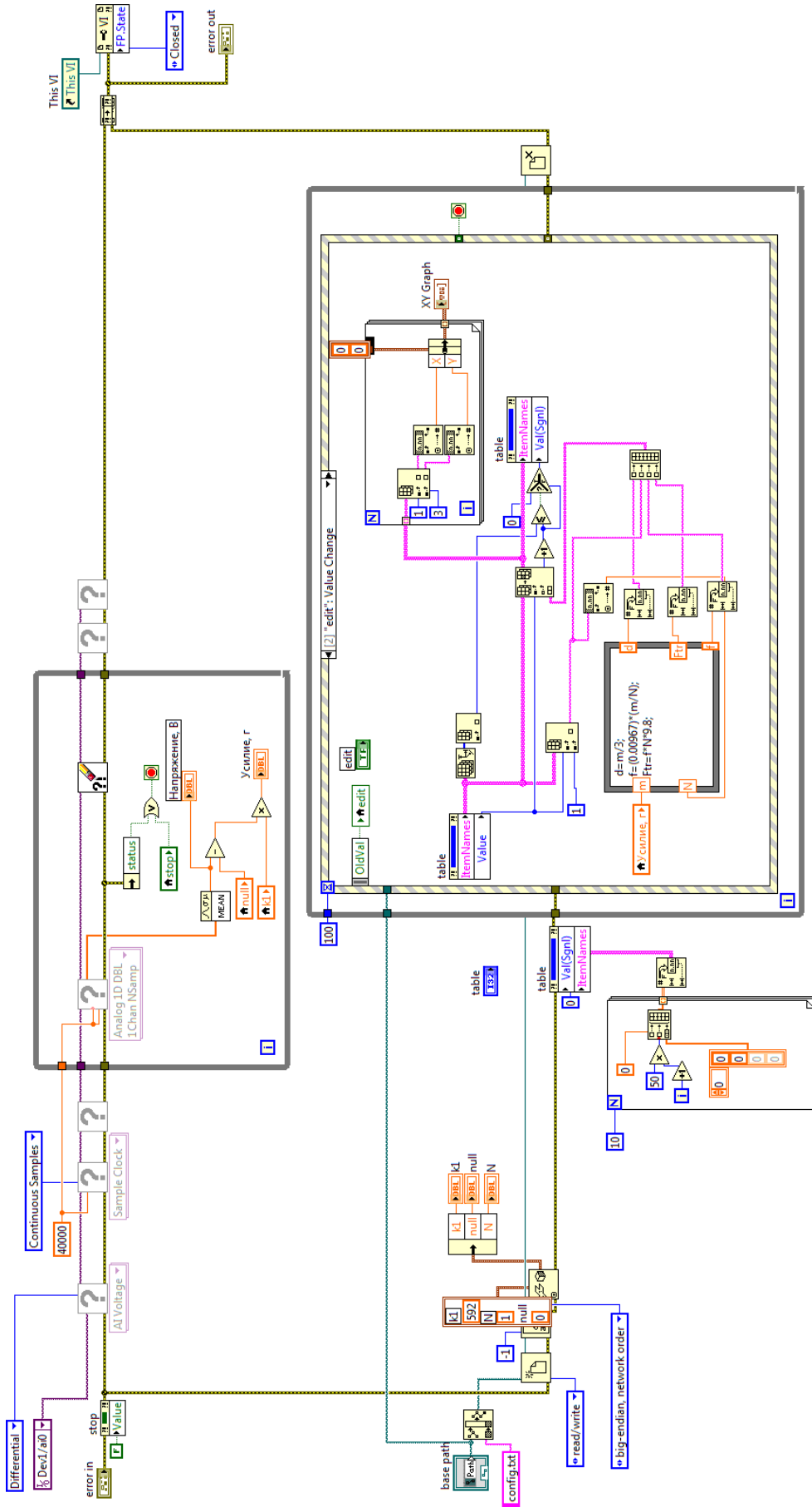


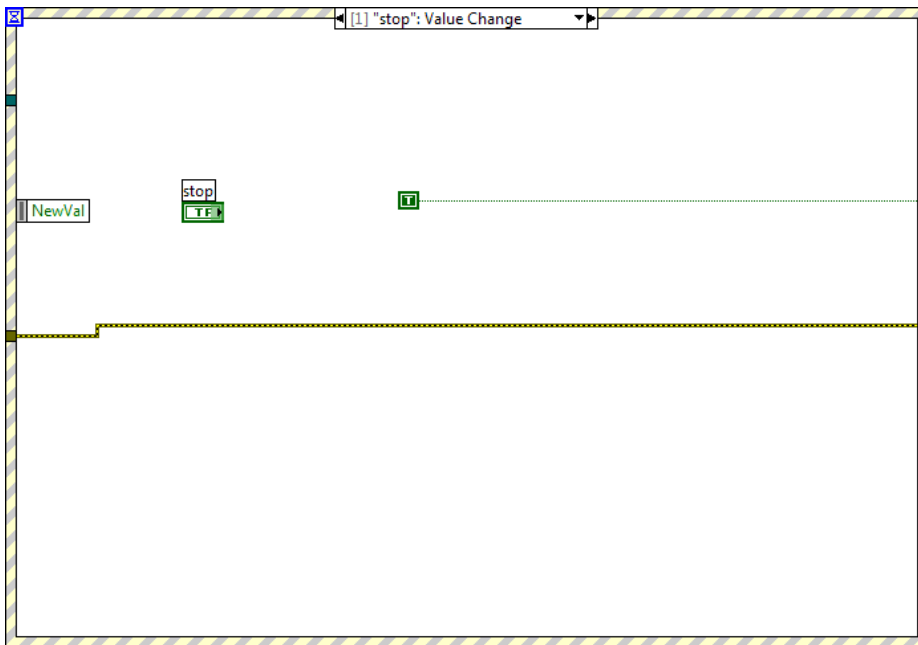
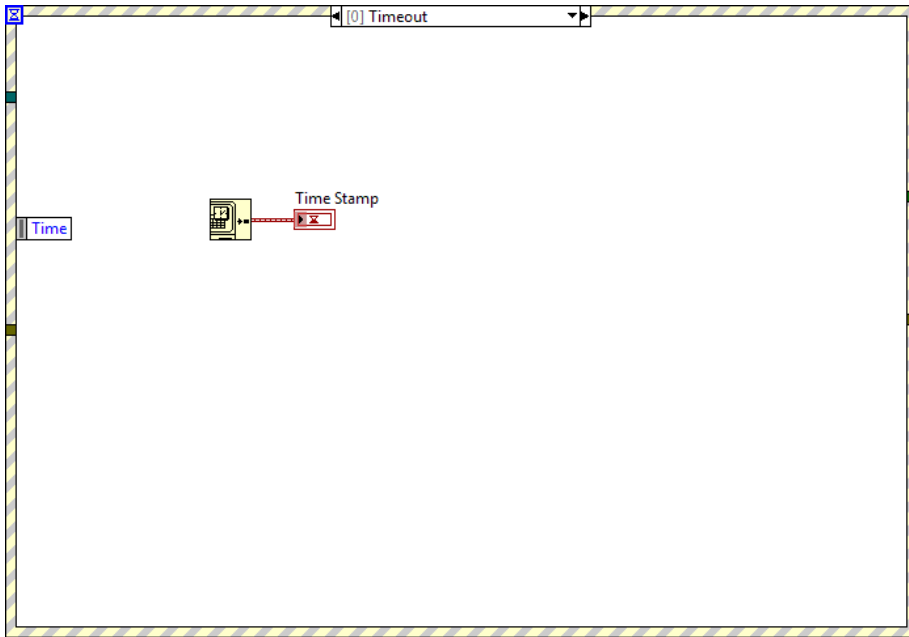


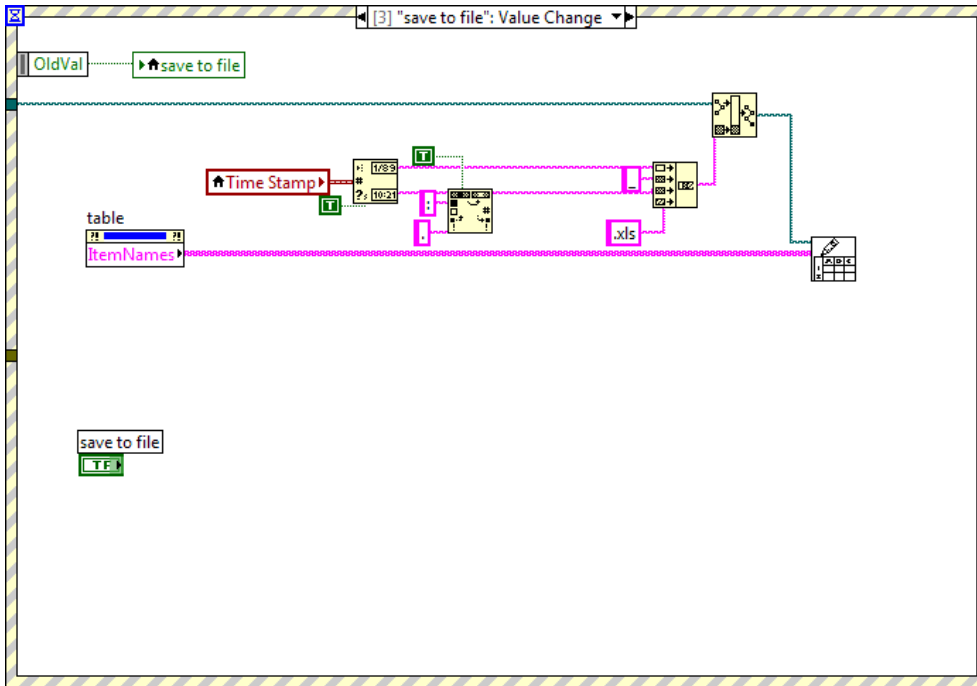












base path

00:00:00 YYYY.MM.DD

Измеренные и расчетные значения

Напряжение, В
0

Нулевое значение напряжения, В
0 Записать

Коэффициент пересчета k1, r/B
592

Усилие, г
0

Настройки

Выберите N
1

d
0

Ftr
0

f
0

Схема подключения

1/2 Dev2/ai0

GND	1	P0.0
AI 0 (AI 0+)	2	P0.1
AI 4 (AI 0-)	3	P0.2
GND	4	P0.3
AI 1 (AI 1+)	5	P0.4
AI 5 (AI 1-)	6	P0.5
GND	7	P0.6
AI 2 (AI 2+)	8	P0.7
AI 6 (AI 2-)	9	P1.0
GND	10	P1.1
AI 3 (AI 3+)	11	P1.2
AI 7 (AI 3-)	12	P1.3
GND	13	PFI 0
AO 0	14	+2.5 V
AO 1	15	+5 V
GND	16	GND

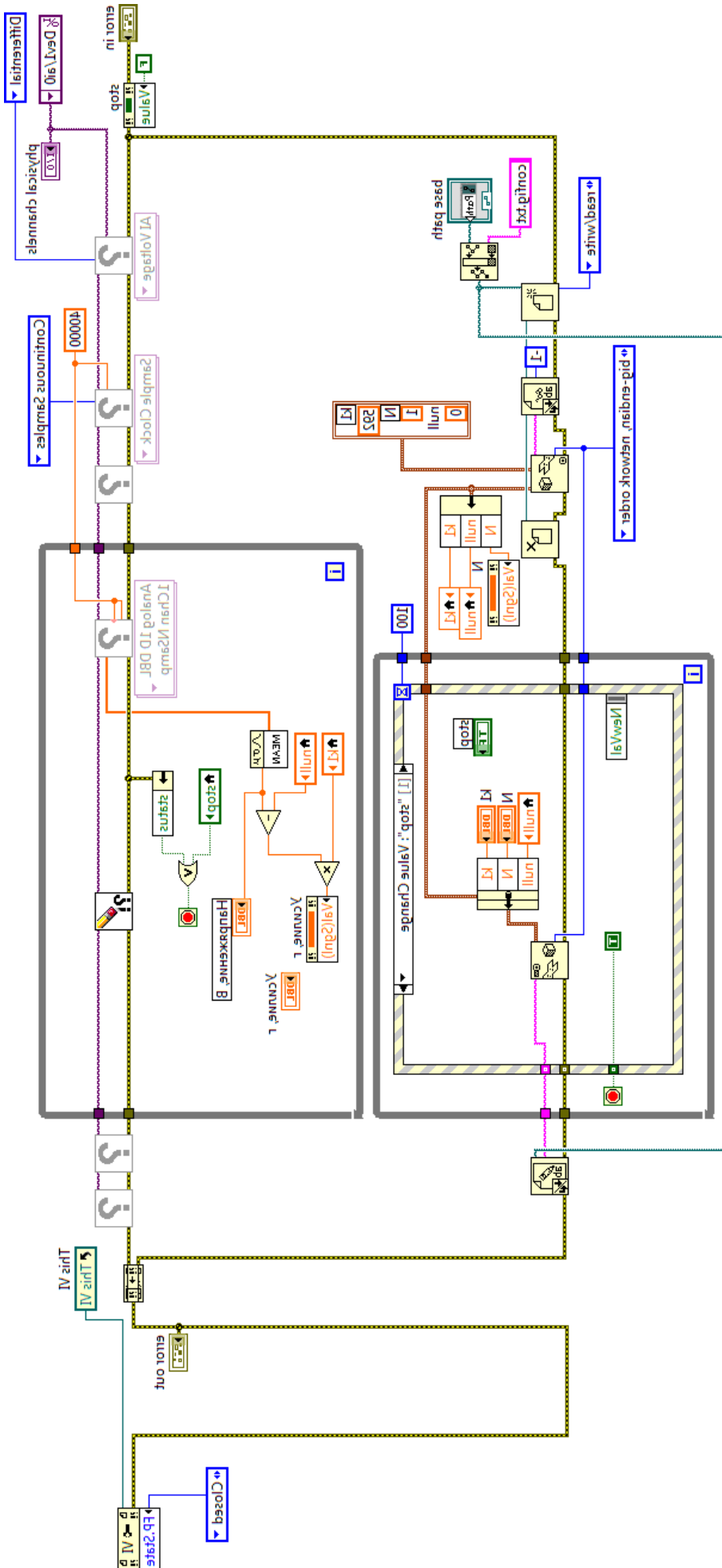
МЕЖО

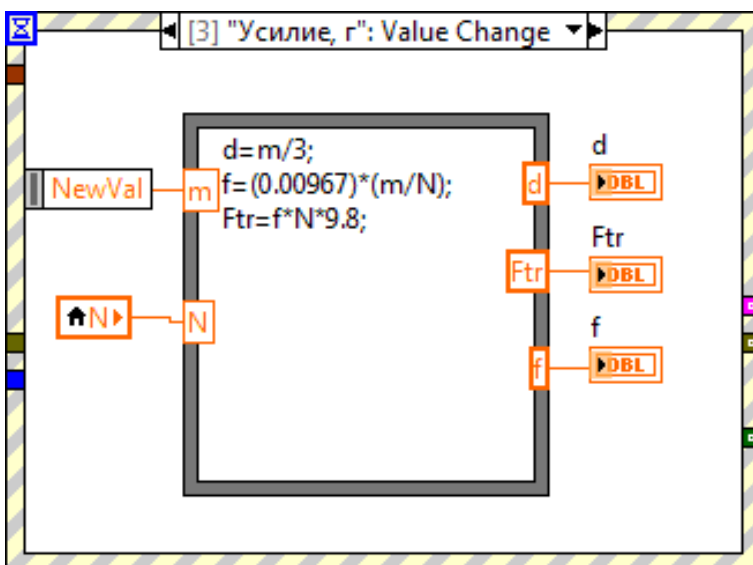
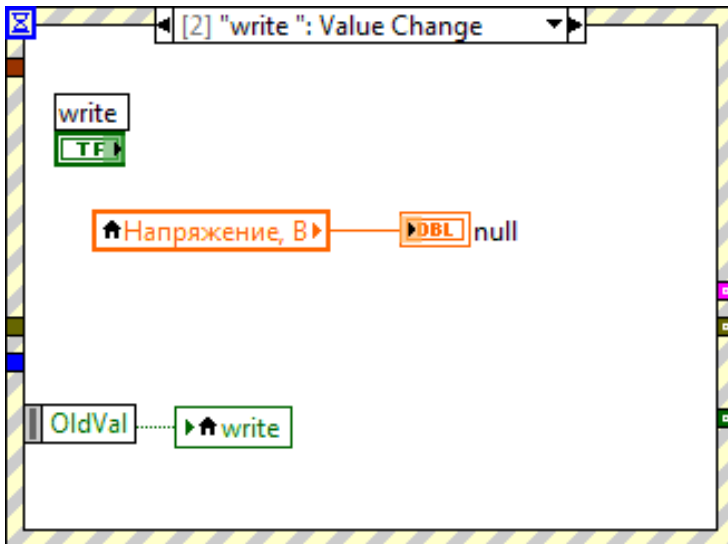
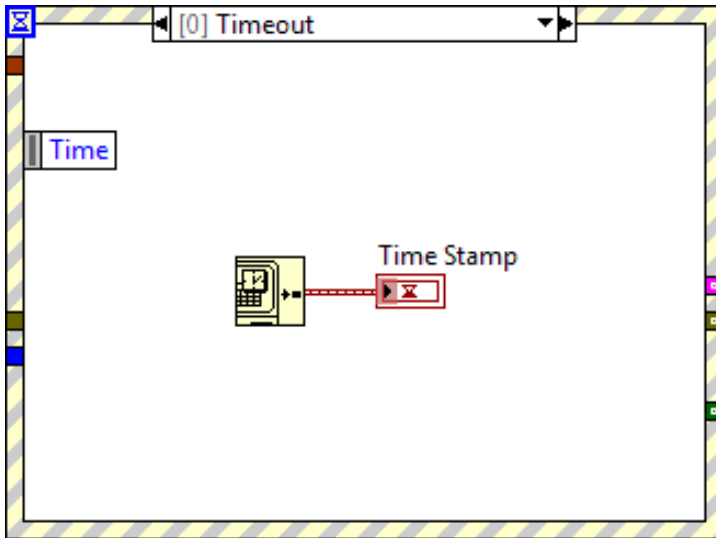
error in

status	code
✔	0
source	

error out

status	code
✔	0
source	







СЕРТИФИКАТ

НАСТОЯЩИЙ СЕРТИФИКАТ ПОДТВЕРЖДАЕТ, ЧТО

ВИНОГРАДОВА

Ф.И.О.

АННА

И.О.

АЛЕКСАНДРОВНА

С.И.П.

участвовал(а) в семинаре

**«Контроль качества сталей,
сплавов, руд и других материалов с использованием
современных методов анализа»**

г. Санкт-Петербург

13-15 мая 2015 г.

Генеральный директор

И.О. Ачевский

Примеры получения уравнений $D=D(a)$ в Math Cad [37, 47]

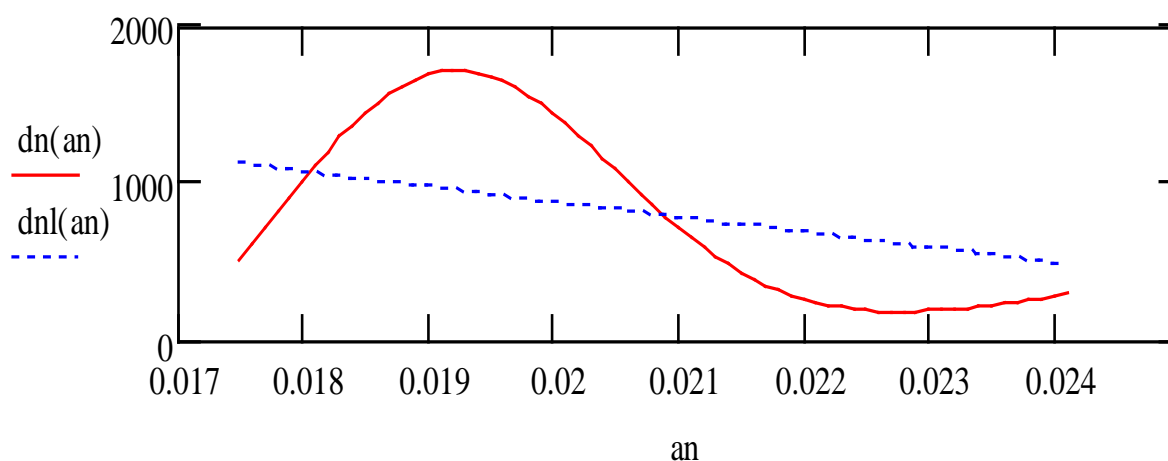
$$dn(an) := -2941 + 134000 \cdot an + 2091 \cdot e^{-250000 \cdot (an - 0.0191)^2}$$

$$dnl(an) := 2819 - 96740 \cdot an$$

$$an := 0.0175, 0.0176.. 0.0241$$

$$nan := 0.0241 - 0.0175$$

$$nan = 6.6 \times 10^{-3}$$



$D(a)$ – никель, пунктир – чисто линейная зависимость, **корр=0.421**

$|DDa(AH_i) - DCU(AH_i)|$ - **разница между нашей и линейной в эксп точках**

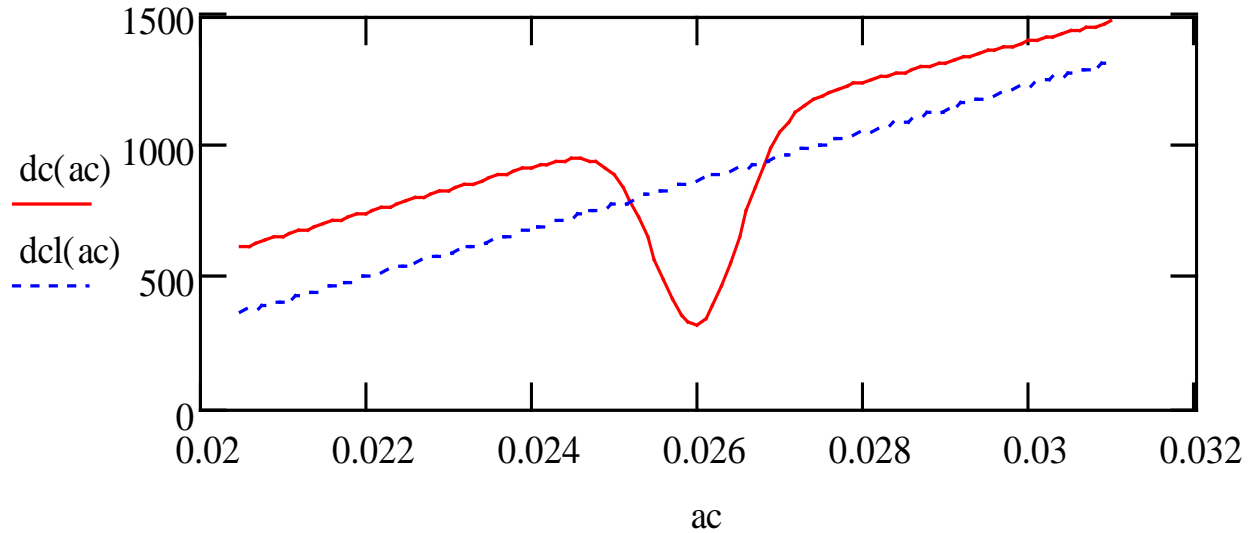
619.552
738.081
251.048
174.184
195.393

$$dc(ac) := -3142 + 26230 \cdot \sqrt{ac} - 765.714 \cdot e^{-[1380 \cdot (ac - 0.026)]^2}$$

$$dcl(ac) := -1511 + 91560 \cdot ac$$

$$ac := 0.0205, 0.0206 \dots 0.031$$

$$dac := 0.031 - 0.0205$$



D(a) –медь, пунктир – чисто линейная зависимость, **корр=0.743**

$|DD1(AH_i) - DAL(AH_i)|$ - разница между нашей и линейной в эксп точках

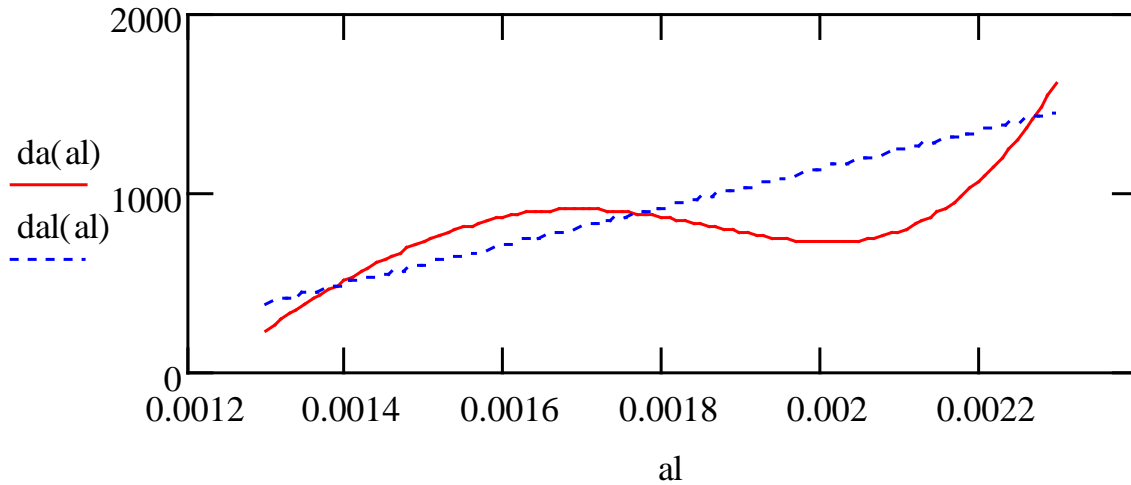
247.858
547.521
16.806
167.253
149.217

$$da(al) := -2.222 \cdot 10^3 + 1.554 \cdot 10^9 \cdot al^2 - 4.382 \cdot 10^3 \cdot e^{-[1800 \cdot (al - 0.0023)]^2}$$

$$dal(al) := -1003 + 1.066 \cdot 10^6 \cdot al$$

$$al := 0.0013, 0.00131.. 0.0023$$

$$nal := 0.0023 - 0.0013$$

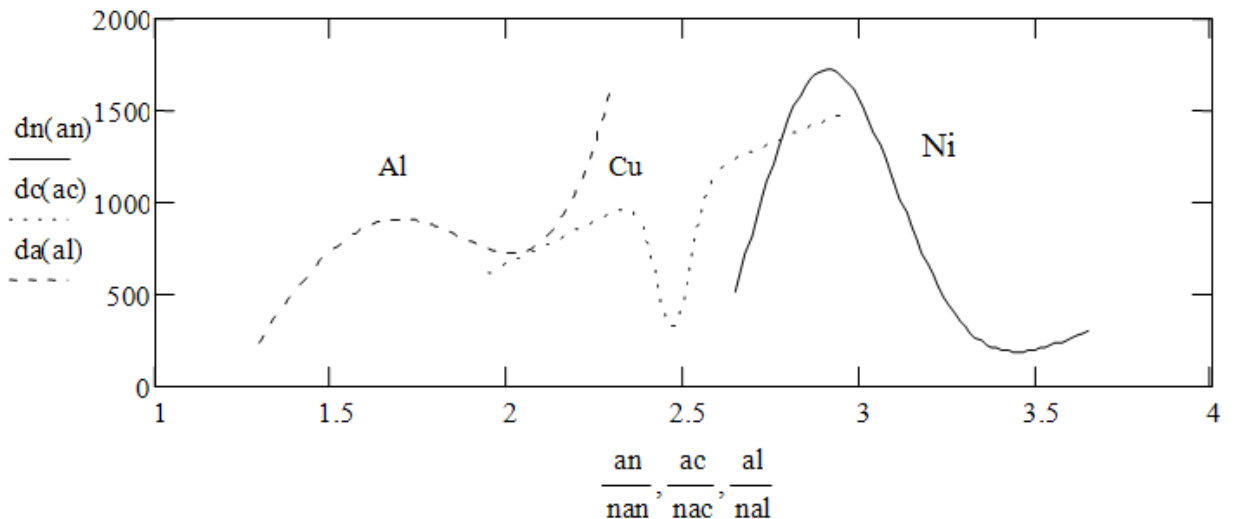


D(a) –алюминий, пунктир – чисто линейная зависимость, **корр=0.896**

$|DD1(AH_i) - DDL(AH_i)|$ - разница между нашей и линейной в эксп точках

148.461
160.194
97.467
281.237
172.037

Общий график (от нормированной переменной $\frac{a}{a_{\max} - a_{\min}}$) для показателя D



SoftSorbi-II ver.1.0, прибор №2624

Распечатано 10.06.2013 11:29

**Отчет по проведенному измерению
полной удельной поверхности с помощью многоточечного метода ВЕТ**

Дата	Время	Оператор
04.06.09	15:10 - 16:19 всего: 01:08	Ищенко

Образец	
Наименование	ПАП-2
Масса	2.0321 г
Влажность	0.00 %
Сухая масса	2.0321 г
Термотренировка	не проводилась в приборе

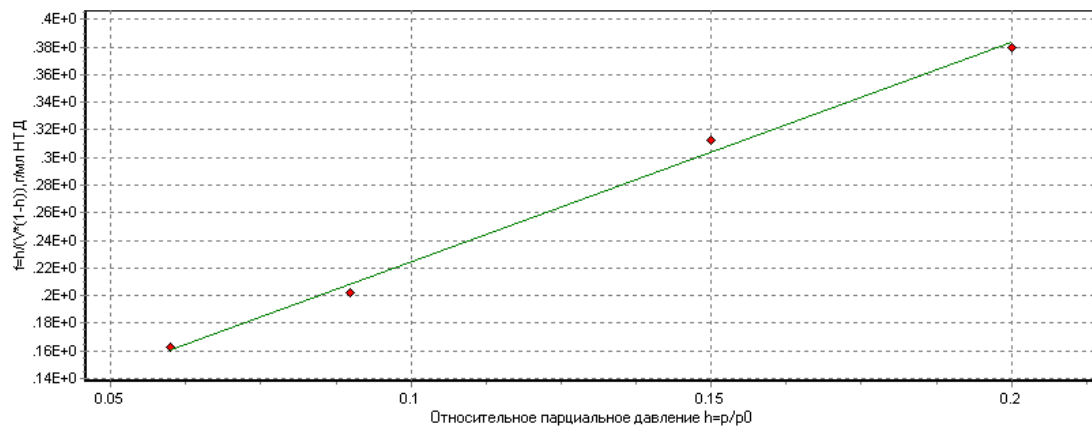
Использованная градуировка	
Наименование	081008_152320 гсо 2.82
Вид градуировки	относительная
Аттестованная Ауд	2.82 м2/г

Адсорбат	Азот
----------	------

Атмосферное давление	738.0 мм рт.ст.
Давление насыщ. пара	760.0 мм рт.ст.

Полная удельная поверхность (модель ВЕТ, многоточечное измерение)	
Полная удельная поверхность	2.62 ± 0.10 м2/г
Удельный объем монослоя	0.6018 мл НТД/г
Константа БЭТ	25.76
Наклон к прямой $f=k*h+b$	1.597E+0±6.017E-2 г/мл НТД
Отсекаемый отрезок b прямой $f=k*h+b$	6.451E-2±8.195E-3 г/мл НТД
Козффициент корреляции	0.9979

$h=p/p_0$	V, мл НТД/г	S, B*c	K,(мл НТД)/(B*c)
0.09	0.49	89.787	0.0111
0.06	0.39	78.055	0.0102
0.15	0.57	81.617	0.0141
0.20	0.66	78.233	0.0171



Оценка удельной поверхности порошка никеля (ПАП-2)

**Отчет по проведенному измерению
полной удельной поверхности с помощью многоточечного метода BET**

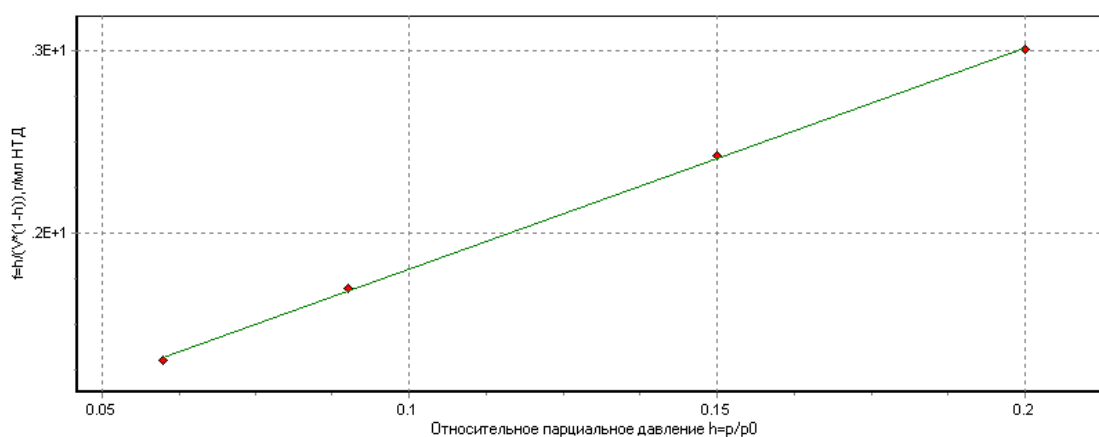
Дата	Время	Оператор
09.06.09	14:20 - 15:51 всего: 01:31	Ищенко

Образец		Используемая градуировка	
Наименование	Cu	Наименование	081008_152320 гсо 2.82
Масса	5.7539 г	Вид градуировки	относительная
Влажность	0.00 %	Аттестованная Ауд	2.82 м2/г
Сухая масса	5.7539 г		
Термотренировка	не проводилась в приборе		

Адсорбат	Азот	Атмосферное давление	763.0 мм рт.ст.
		Давление насыщ. пара	760.0 мм рт.ст.

Полная удельная поверхность (модель BET, многоточечное измерение)	
Полная удельная поверхность	0.56 ±0.09 м2/г
Удельный объем монослоя	0.0787 мл НТД/г
Константа БЭТ	21.33
Наклон k прямой f=k*h+b	1.211E+1±1.585E-1 г/мл НТД
Отсекаемый отрезок b прямой f=k*h+b	5.959E-1±2.158E-2 г/мл НТД
Кoeffициент корреляции	0.9997

$h=p/p_0$	V, мл НТД/г	S, B*c	K,(мл НТД)/(B*c)
0.09	0.06	30.196	0.0111
0.06	0.05	27.480	0.0102
0.15	0.07	29.734	0.0141
0.20	0.08	28.009	0.0171



Оценка удельной поверхности порошка меди (ПМ-1)

**Отчет по проведенному измерению
полной удельной поверхности с помощью многоточечного метода ВЕТ**

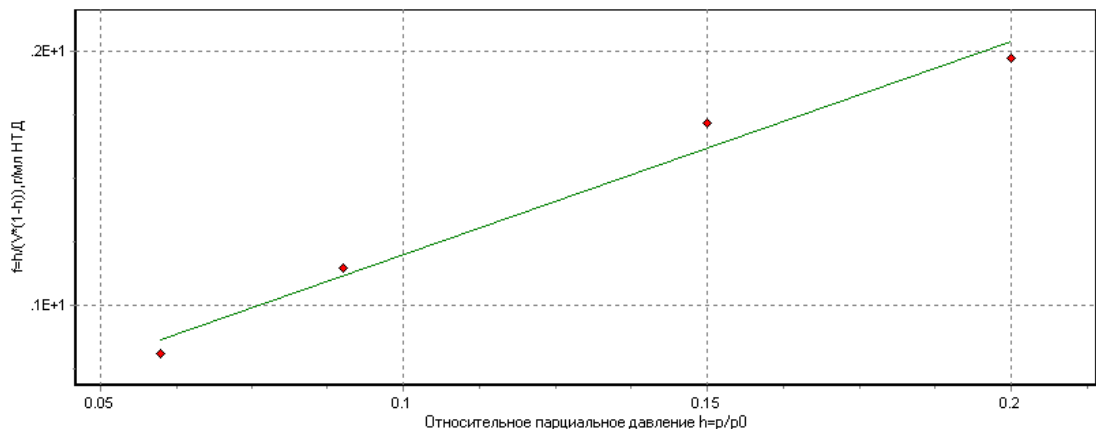
Дата	Время	Оператор
09.06.09	13:07 - 14:14 всего: 01:07	Ищенко

Образец		Использованная градуировка	
Наименование	Ni	Наименование	081008_152320 гсо 2.82
Масса	5.3989 г	Вид градуировки	относительная
Влажность	0.00 %	Аттестованная Ауд	2.82 м2/г
Сухая масса	5.3989 г		
Термотренировка	не проводилась в приборе		

Адсорбат	Азот	Атмосферное давление	763.0 мм рт.ст.
		Давление насыщ. пара	760.0 мм рт.ст.

Полная удельная поверхность (модель ВЕТ, многоточечное измерение)	
Полная удельная поверхность	0.44 ± 0.12 м2/г
Удельный объем монослоя	0.1143 мл НТД/г
Константа БЭТ	24.18
Наклон к прямой $f=k \cdot h+b$	8.386E+0±7.213E-1 г/мл НТД
Отсекаемый отрезок в прямой $f=k \cdot h+b$	3.618E-1±9.825E-2 г/мл НТД
Коэффициент корреляции	0.9891

$h=p/p_0$	V, мл НТД/г	S, В*с	K,(мл НТД)/(В*с)
0.09	0.09	42.007	0.0111
0.06	0.08	41.729	0.0102
0.15	0.10	39.464	0.0141
0.20	0.13	40.078	0.0171



Оценка удельной поверхности порошка никеля (ПНК-УТЗ).

Расчет ошибки измерения [53]

1. Относительную ошибку измерения определяли по формуле:

$$\delta_x = \frac{\sqrt{\sum d_i^2}}{\bar{x}}, \text{ где } d_i - \text{ абсолютное отклонение,}$$

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad \bar{x} - \text{ среднее значение измеряемой величины}$$

Среднее значение измеряемой величины: $\bar{x} = \sum \frac{x_i}{n}$, где x_i - значение одного измерения.

Пример расчета: при определении массы адсорбированной воды в пяти параллельных опытах для образца на основе алюминий – пудры марки ПАП-2, модифицированной алкамоном (Alⁿ/A) было найдено:

$$m(\text{Al}^n/\text{A})_1 = 0,2406 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}^n/\text{A})_2 = 0,2407 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}^n/\text{A})_3 = 0,2406 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}^n/\text{A})_4 = 0,2407 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}^n/\text{A})_5 = 0,2406 \text{ г}$$

$\bar{m}(\text{Al}^n/\text{A}) = 0,2406 \text{ г}$, где m – масса образца с адсорбированной водой
после недели выдержки над парами воды

$$\delta_m = \frac{\sqrt{0 + (0,0001)^2 + 0 + (0,0001)^2 + 0}}{0,2406} = 6 \cdot 10^{-4}$$

Среднеквадратичную ошибку определяли по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i)^2}{n-1}}$$

Пример расчета: в процессе высокотемпературного (1173 К) окисления в пяти параллельных опытах при определении реакционной способности для образца Alⁿ/Г конечные массы после окисления имели следующие значения:

$$m(\text{Al}^n/\text{Г})_1 = 0,2923 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}^n/\text{Г})_2 = 0,2922 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}^n/\text{Г})_3 = 0,2924 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}^{\text{II}}/\text{T})_4=0,2923 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}^{\text{II}}/\text{T})_5=0,2922 \text{ г}$$

$$\bar{m}(\text{Al}^{\text{II}}/\text{T})=0,2923 \text{ г, где } m \text{ – масса образца после высокотемпературного}$$

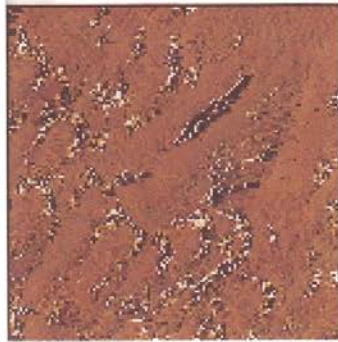
окисления

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 0 + (-0,0001)^2 + (0,0001)^2 + 0 + (-0,0001)^2}{4}} = 0,0001 \text{ г}$$

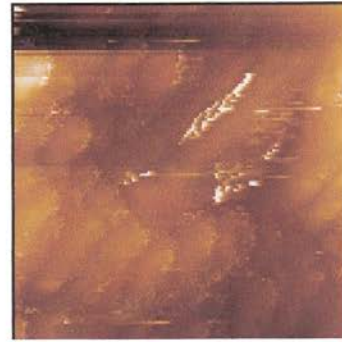
Конечный результат определения массы в пяти параллельных опытах:

$$m(\text{Al}^{\text{II}}/\text{T})=0,2923 \pm 0,0001 \text{ г}$$

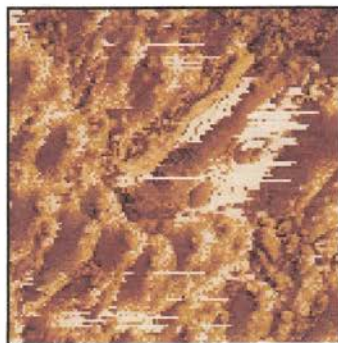
АСМ-снимки для Al-пудры



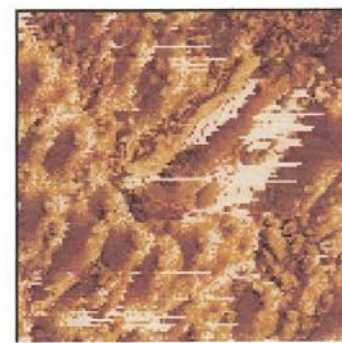
ACD1 амплитудн



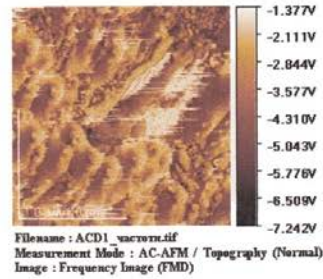
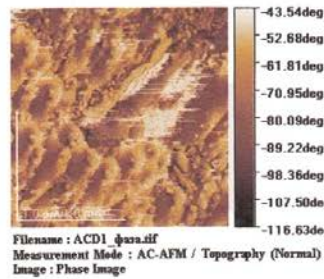
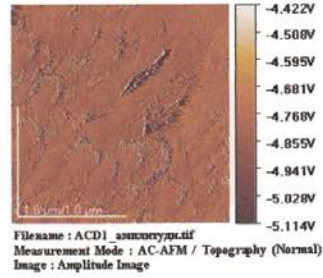
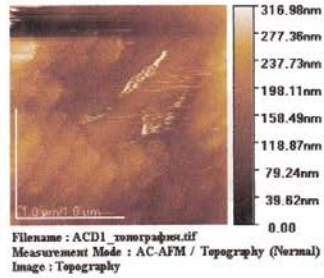
ACD1 топография



ACD1 фаза



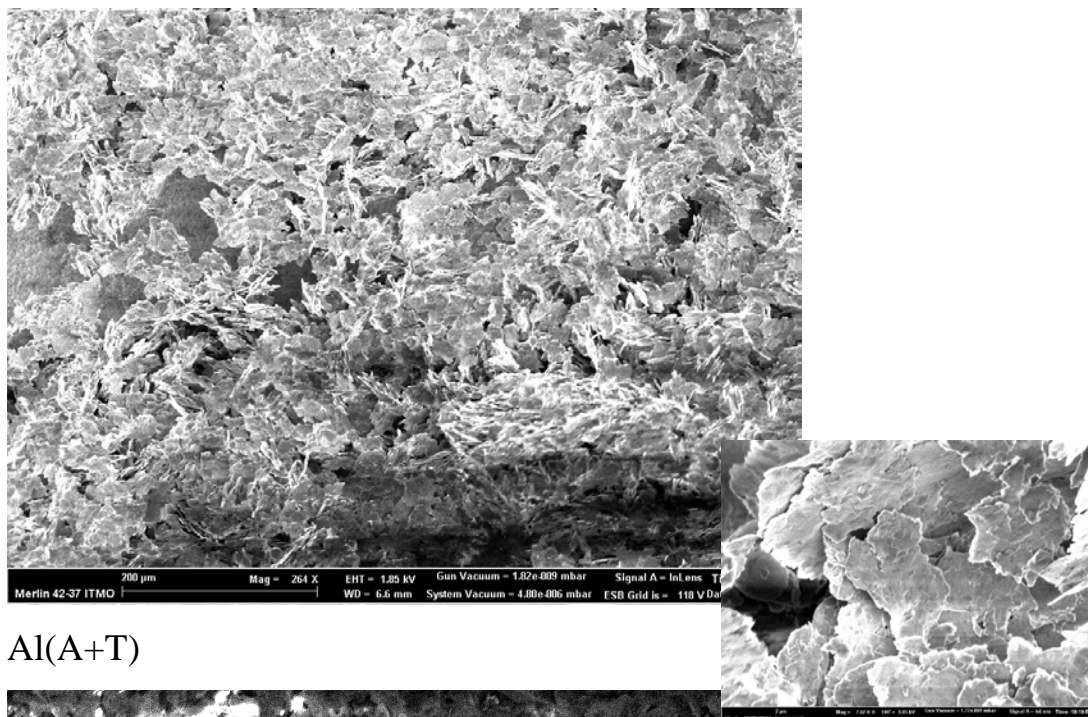
ACD1 частотн



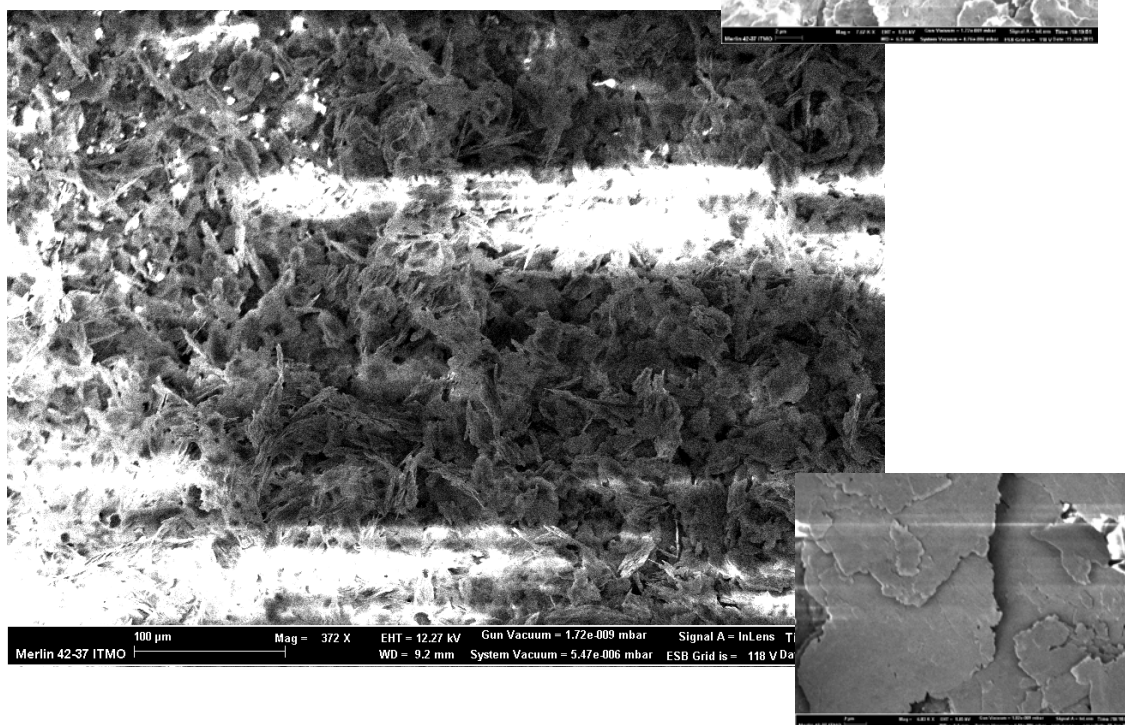
JEOL

ACD1 2 мкм

Al (ПАП-2, исходный)

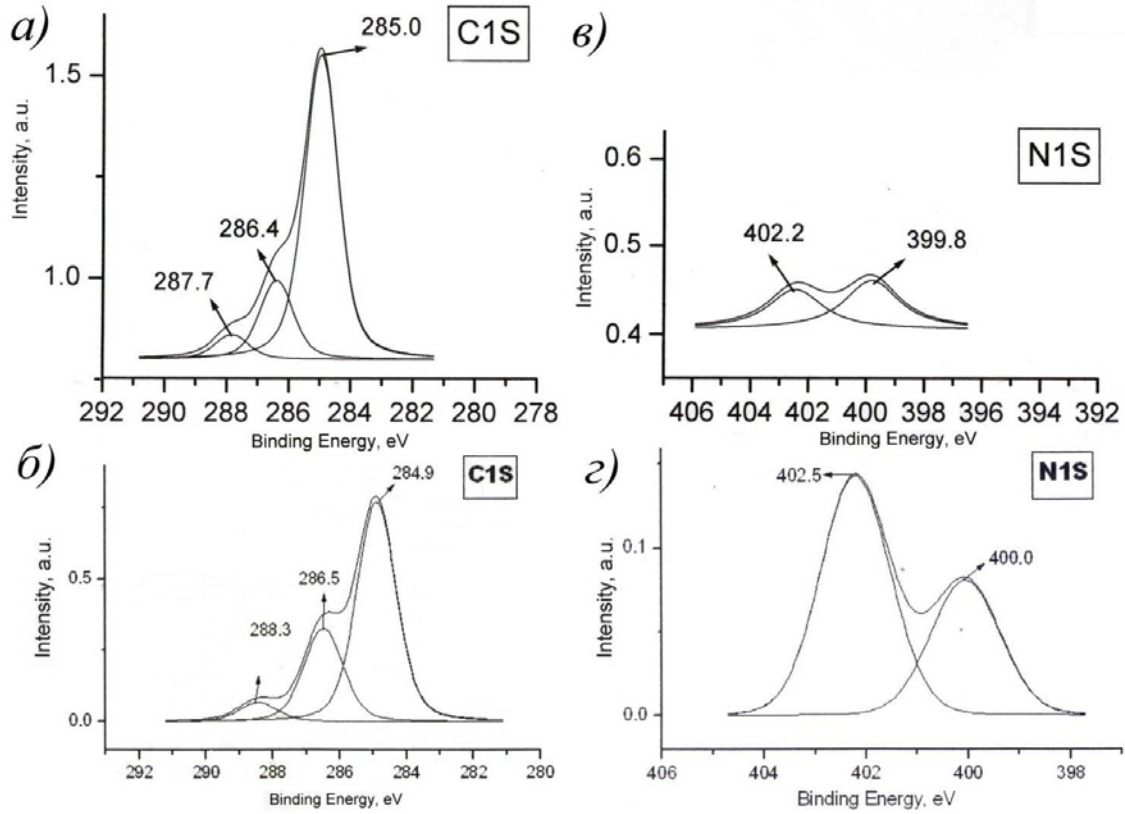


Al(A+T)



Снимки на электронном микроскопе [39, 47]

РФЭ-спектры уровней C1S для образцов а) Cu/A, б) Cu/T и уровней N1S для образцов в) Cu/A, г) Cu/T [40, 53]



Состав поверхностного слоя и структуре металла (ПМ1) после хемосорбции ЧСА
(EDX-спектроскопия, режим 6 кВ)

Образец	Содержание элементов, ат. %					Уд. поверхность м ² /г
	М	О	С	Н	S	
Cu _{исх.}	91,6	3,1	4,7	-	-	0,34
Cu/T/A	90,1	3,1	6,3	0,7	0,8	0,36
Cu/(A+T)	87,4	3,9	7,3	0,8	0,7	0,36
Cu/T	90,3	3,7	5,0	0,4	0,4	0,32
Cu/A	89,8	3,7	5,8	0,2	0,3	0,35

Содержание химических элементов (ат. %) в состав полученных образцов по данным EDX – спектроскопии при разных энергиях луча [39, 53]

	Образцы							
	Al ^{III} /T/A				Al ^{III} /(A+T)			
	Al	O	C	N	Al	O	C	N
6 кВ	89,6	7,06	2,76	0,55	92,1	4,88	2,72	0,32
20 кВ	55,9	6,21	37,9	0	82,6	7,41	10,0	0