УДК 621.8+541.6:678.02

Е.В. Овчинников, Т.Ф. Григорьева, Е.И. Эйсымонт, Т.А. Удалова
УМЦ «Промагромаш» ОАО «Белкард», УО ГрГУ им. Янки Купалы
Тел./Факс: +375 (152) 48 44 21; *E-mail: ovchin_1967@mail.ru*

НАНОДИСПЕРСНЫЕ ИНКАПСУЛИРОВАННЫЕ ИНГИБИТОРЫ ИЗНАШИВАНИЯ

Рассмотрены аспекты, связанные с образованием нанодисперсных инкапсулированных композитов на базе кремня. Изучена структура и зарядовая активность механоактивированных наноразмерных силикатных частиц. Установлено образование активных центров основного и кислотного характера, выражающееся в увеличении значений термостимулированного тока механоактивированных композиций.
Ключевые слова: *кремень, зарядовое состояние, ТСТ-спектроскопия, ингибитор изнашивания, нанодисперсные композиционные материалы.*

Введение. Триботехнические материалы на базе термопластичных матриц находят широкое применение в узлах трения машин, механизмов и технологического оборудования [1]. Определяющую роль в процессе трения на механизмы трения и изнашивания, как показали системные исследования, оказывают контактные процессы между компонентами трибосистемы [1]. При определенных условиях фрикционного взаимодействия в трибосистеме формируются т.н. ингибиторы изнашивания, способствующие увеличению ее ресурса [1]. Существенное влияние на контактные процессы в трибосистемах оказывают функциональные компоненты, введенные в состав материала полимерного подшипника, изменяющие механизмы и кинетику физико-химических взаимодействий в поверхностных слоях элементов [1]. При этом важное значение имеет не только состав этих компонентов, но и их дисперсность и активность [2].

В номенклатуре полимерных трибокомпозитов особое место занимают силикатсодержащие полимеры, включающие в составе наноразмерные частицы силикатов различной природы и технологии получения, оказывающие комплексное влияние на структуру и триботехнические характеристики [3]. Силикатсодержащие нанокомпозиты по комплексу служебных характеристик существенно превосходят традиционные триботехнические материалы на основе полимерных и олигомерных матриц, однако их применение в машиностроении в настоящее время ограничено, что обусловлено недостаточной изученностью особенностей механизмов формирования структуры силикатсодержащих полимеров и ее превращений в трибосистемах различной конструкции.

Одним из таких силикатных модификаторов, обладающий уникальными характеристиками является кремень. Интерес к данному веществу был обусловлен тем, что при контакте с водой изменялась активность последней, замедлялись процессы биологической активности микроорганизмов в водной среде, так же установлено влияние кремня на гемостатическую функцию крови. В более поздних работах было исследовано влияние дисперсных частиц кремня на промышленно выпускаемые полимеры [4]. Установлен эффект увеличения параметров физико-механических характеристик полимерных материалов, модифицированных кремнем [4]. Проведенные работы по изучению структуры, морфологии и свойств частиц кремня не дали достаточных результатов для прогнозирования триботехнических характеристик получаемых нанофазных композиционных материалов. Другим модификатором, представляющим интерес с точки зрения его распространенности, при производстве композиций на базе высокомолекулярных со-

единений (краски, смазки, резинотехнических изделий, клеев) является высокодисперсный аморфный SiO_2 с удельной поверхностью 175-380 $м^2/г$ (т.н. аэросил).

Для увеличения активности силикатсодержащих соединений обычно используют различные методы активационного воздействия (механическое, физическое, химическое, физико-механическое и т.д.). Одним из распространенных методов получения активированных частиц является механоактивация [5].

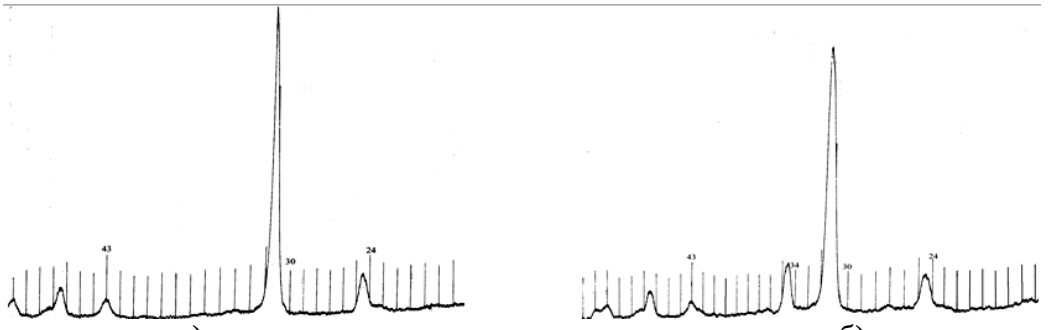
Применение технологии механоактивации для изменения формы и строения слоистых силикатов применяется достаточно давно [5]. В работах [5- 6] рассмотрены вопросы тонкой диспергации слоистых силикатов при сохранении определенной морфологии частиц. При проведении механической активации слоистых силикатов (каолинита, лепидолита, хлорита) в газообразной или жидкой средах, вследствие глубокого разрушения структуры возможно извлечение алюминия [5-6]. Механохимическая активация талька приводит к аморфизации структуры данного минерала [5-6].

Цель настоящей работы состояла в изучении структуры и зарядовой активности механоактивированных наноразмерных силикатных частиц, которые могут являться ингибиторами изнашивания в металлополимерных трибосистемах.

Основное содержание и результаты работы. В качестве объекта исследования были взяты кремень и высокодисперсный SiO_2 (аэросил). Для определения структурных изменений при термообработке кремня рассчитаны рентгенограммы, полученные на рентгеновском дифрактометре общего назначения Дрон-2.0. Излучение Co K_α фильтрованное. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Шеррера. Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности сколов и частиц кремня. Термическую стойкость минерала оценивали методами дериватографии. Механическую активацию (МА) реакционных смесей осуществляли в шаровой мельнице планетарного типа марки АГО-2 [7] согласно методике разработанной Институтом химии твердого тела и механохимии СО РАН. Зарядовую активность механоактивированных нанодисперсных силикатных частиц оценивали методом термостимулированной токовой спектроскопии на приборе ST-1 (ОДО «Микротестмашины», г. Гомель).

Методом ренгеноструктурного анализа установлено, что преобладающей минеральной фазой является α-кварц, а также α-тридимит. Согласно имеющихся литературных данных в кремнях может содержатся Al_2O_3 до 1,6%; Fe_2O_3 до 0,6%; CaO до 1%; Ni-11г/т, Cu-7,7г/т, Ti до 120 г/т, Mn-51г/т, Ba-65г/т, Zr-12г/т, B-97г/т [8].

Рентгенограмма блочного образца кремня приведена на рис.1. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Так дифракционные максимумы при $2\theta=24^o3'$, $32^o3'$, 43^o, $46^o3'$ соответствуют α-кварцу; а при $2\theta=34^o3',50^o$-оксиду алюминия [9]. Анализ ИК-спектров поглощения в области волновых чисел 567 и 619 $см^{-1}$, подтверждает наличие в кремнях мелового периода α-тридимита. Появление дополнительных рефлексов в порошкообразном образце кремня объясняется наличием текстуры в кристаллах кремня. Исследования термической стабильности кремня, проведенные авторами [10] показали, что физических превращений или химических реакций, связанных изменением энтальпии, которые сопровождаются заметным поглощением или выделением тепла, в интервале температур от 20 до 600°C не наблюдается.



а) б)

Рис. 1. Рентгенограммы кремня
а) блочный образец, б) порошкообразный образец. Угол дифракции 2θ

Анализ данных потерь массы и исследуемых проб показывает, что потери массы лежат в пределах 0,5-0,6%, при этом, чем меньше размеры частиц, тем больше для заданной температуры потеря массы, что связано с большей удельной поверхностью частиц. Заметная потеря массы образца наблюдается начиная с 300°С. Интервал разложения составляет ~ΔТ=300°С. Такой интервал связан не с широким диапазоном разложения каких-то фракций, находящихся в кремне, а скорее всего с медленными диффузионными процессами, которые определяют выход летучих фракций из глубины частичек кремня. В области 575°С наблюдается переход α-кварца, содержащегося в кремне в β-кварц, температура плавления которого лежит в области 1610°С. В работе [10] температура плавления кремня составляла 1671±20°С. Исходя из того, что в кремне содержится большое количество легирующих соединений в малом процентном содержании [10] , можно предположить, что они представляют собой низкоразмерные системы, которые могут обладать собственным зарядом. Эксперименты по изучению диэлектрической проницаемости скола кремня методом электроразрядного фотографирования показали, что кремень является диэлектрически неоднородным по площади образца, наблюдаются области с высокой диэлектрической проницаемостью, области с низкой диэлектрической проницаемостью, по границам образца наблюдается свечение. Таким образом, данный эксперимент косвенно подтверждает наличие собственного заряда у кремневых желваков, что и обусловливает их активные свойства [8]. Топография поверхностных слоев сколов геомодификатора представляет сглаженную и однородную поверхность. Переход на микроуровень показывает, что морфология поверхности скола геомодификатора является развитой. Наблюдается наличие «чешуеподобной» структуры размером от 4 до 6 мкм и мелкодисперсных включений со средним размером от 0,01 мкм до 0,1 мкм. Данные образования располагаются по границам «чешуйчатых» образований (рис.2).

Данные микрочастицы имеют пирамидальную форму и чем-то напоминают форму нанодисперсных частиц алмаза. Такая морфология скола кристалла на микроуровне объясняет активность геомодификатора, т.е. как и в случае с нанодисперсными частицами (УДАГ, сиалоны, оксиды металлов), так и в случае кремня определяющим фактором, объясняющим их активность, является высокое значение удельной поверхности. Вследствие незавершенности кристаллического строения данные кристаллы обладают собственным зарядом.

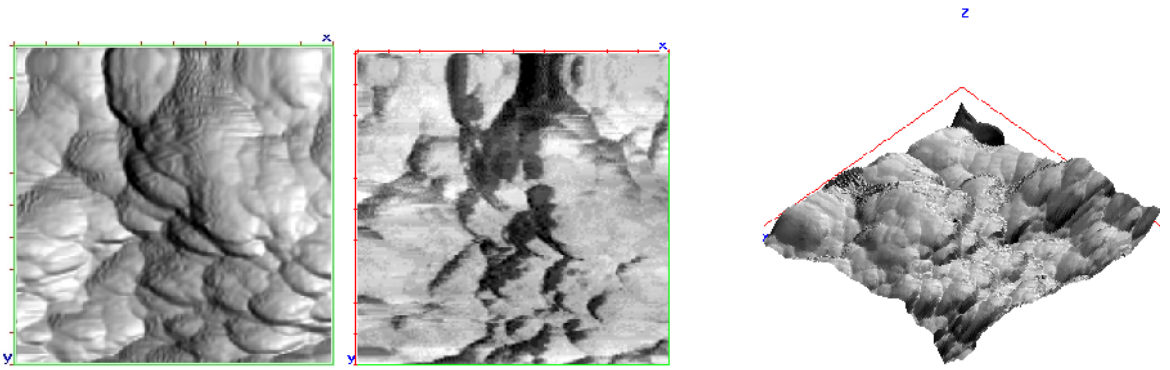


Рис. 2. АСМ снимки поверхности скола кристалла кремня. (25х25 мкм)

На рис.3 представлены снимки частиц кремня размером более 20 мкм (рис. 3 а, б) и менее 20 мкм (рис. 3 в, г), полученные на растровом электронном микроскопе. Видно, что кристаллы кремня после размола в мельнице имеют оскольчатую форму. Кристаллы размером более 20 мкм (рис.3 а) в большинстве случаев имеют вытянутую форму с острыми гранями, поверхность скола гладкая, однако при увеличении разрешения за счет уменьшения площади сканирования электронным лучом по площади образца выявляются мелкие глобулярные фрагменты на поверхности дисперсной частицы кремня. Морфология частиц кремня дисперсностью менее 20 мкм отличается от крупных частиц, форма частиц становится округлой с развитой поверхностью (рис. 3б). Данные растровой микроскопии хорошо согласуются с результатами исследований оптической микроскопии (рис.4).

Установлено, что основной структурной составляющей кремня является α-кварц. В области 575°С наблюдается переход α-кварца в β-кварц. Большое значение удельной поверхности и наличие широкого спектра легирующих допинговых элементов в кремне обуславливает наличие нескомпенсированного собственного заряда, что влияет на активность частиц кремня в различных средах.

В работе проведена оценка зарядовой активности кремня, в том числе и после проведения предварительной термической обработки [11].

В данной работе отмечено, что для модификаторов природного происхождения характерным признаком является повышенная активность в области температур 15 – 50°С, вероятно, обусловленная движением молекул адсорбированных продуктов из окружающей среды – влаги, газов и др., а также низкомолекулярных компонентов, входящих в структуру полуфабрикатов [11]. Проведение термообработки приводит к существенным разбросам в значениях величин нанотоков при сохранении выраженных общих закономерностей [11]. Однако, проведенные исследования по изучения зарядовой акивности кремня хотя и приводит к приближенно одинаковым результатам, однако имеет существенные различия от результатов, полученных в работе [11]. Это выражается в различии наблюдаемых токовых пиков (рис. 5), так для исходного кремня наблюдается дублет пиков: пик I ~ 30 ^{o}С, пик II – 39^{o}С (рис. 6), согласно данных работы [11] наблюдается один пик в области ~ 32^{o}С. Проведение предварительной термической обработки приводит к вырождению дублета и образованию широкого пика в области 29-30^{o}С, однако величина термостимулированного примерно остается одинаковой 2,5пА для исходного кремня и 2,65пА для термообработанного. Проведение механоактивации дисперсных частиц кремня приводит к появлению широкого и интесивного токового пика.

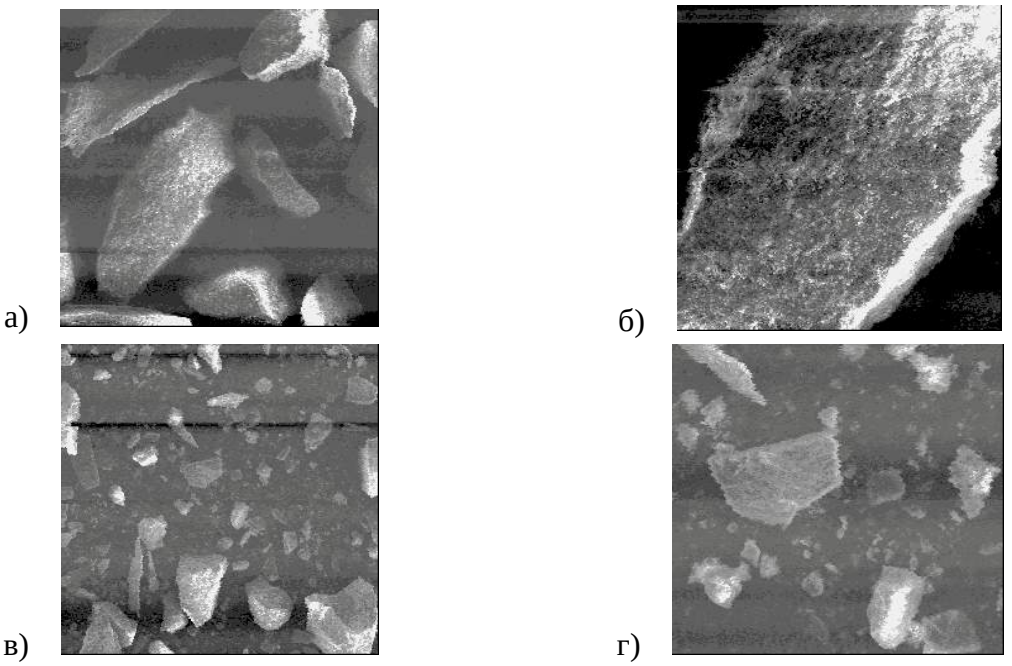


Рис. 3.Морфология частиц кремня. Фотографии получены методом растровой электронной микроскопии

а) частицы кремня d>20 мкм , х100 б) частицы кремня d>20 мкм , х300 в) частицы кремня d<20 мкм , х100 г) частицы кремня d<20 мкм , х300

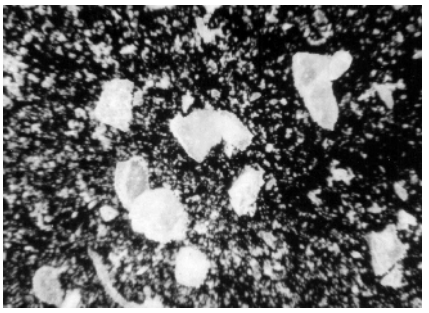


Рис. 4. Морфология частиц кремня. Фотографии частиц получены методом оптической микроскопии. х50

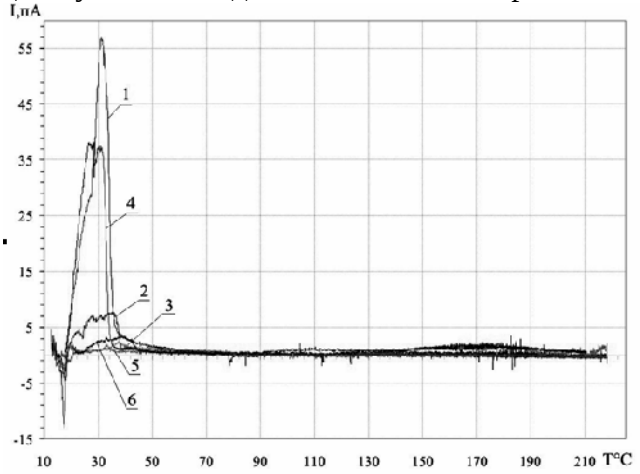


Рис. 5. ТСТ-спектр дисперсных частиц кремня исходного (1) и термообработанного при 100°С (2), 200°С (3), 300°С (4), 600°С (5), 800°С (6) [21]

Согласно существующих представлений при механоактивации силикатсодержащих материалов образуются кислотные и основные центры, которые определяют активность получаемых силикатсодержащих композиций [5-6].

На рис. 7 представлена морфология частиц механоактивированного кремня и композиций на его основе. Частицы механоактивированного кремня имеют больше вискерную форму, в то время как механоактивриованные композиции на базе SiO_2 и кремня - сферическую.

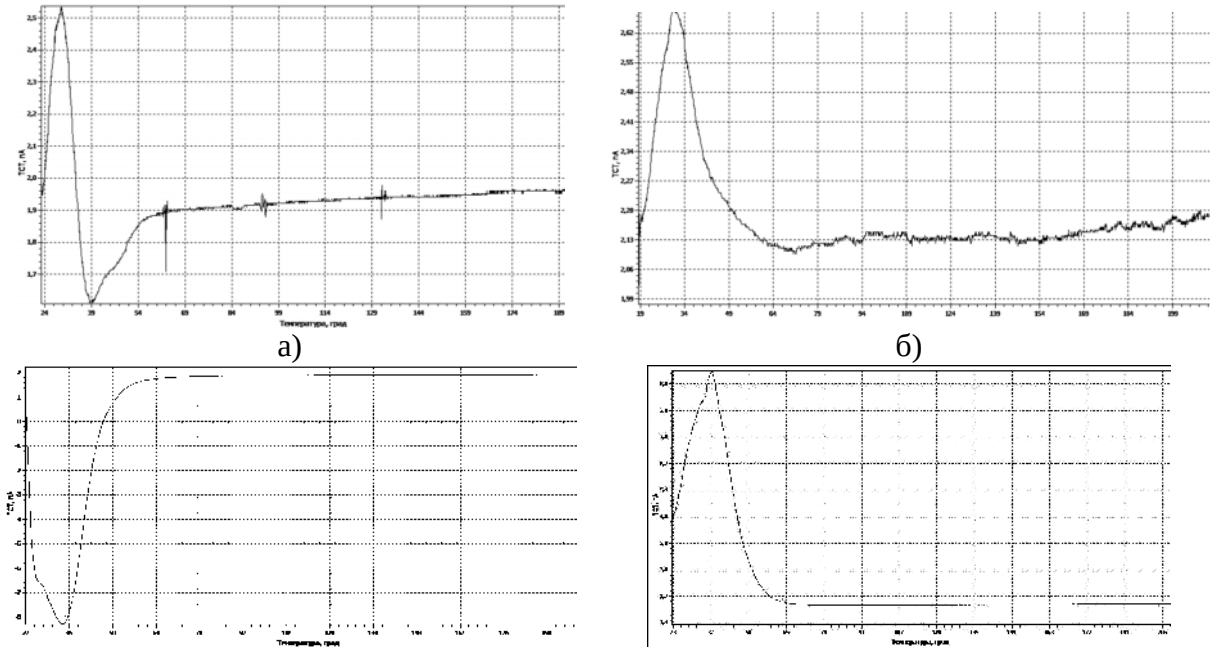
Заключение. Таким образом, рассмотрены аспекты, связанные с образованием нанодисперсных

инкапсулированных композитов на базе кремня. Проведенные исследования позволили установить следующее:

1. Образование активных центров основного и кислотного характера, выражающееся в увеличении значений термостимулированного тока механоактивированных композиций.

2. Наблюдается различие формы и размеров, исходных механоактивированных частиц по сравнению с частицами композиций на их основе.

3.Наличие нескомпенсированного заряда в получаемых механоактивированных частицах позволяет предположить их в качестве ингибиторов трения и изнашивания металлополимерныхх пар трения.



а) б) в) г)

Рис. 6. ТСТ-спектры кремня: а – кремень, б- кремень термообработанный, в- кремень механоактиврированный (τ_c=30с), г- SiO_2 инкапсулированный в кремень (τ_c=30с)

а) б)

Рис. 7. Морфология частиц механоактивированного кремня. а) кремень, б) SiO_2 инкапсулированный в кремень. х300

Список литературы:

1.Струк В.А. Трибохимическая концепция создания антифрикционных материалов на основе многотоннажно выпускаемых полимерных связующих: дисс. … докт. техн. наук:05.02.01 / В.А. Струк. – Минск: ИММС АН БССР, 1988. – 323с.

2.Рыскулов А.А. Разработка машиностроительных материалов на основе смесей металлополимеров: дисс. … канд. техн. наук: 05.02.01. ИММС АН БССР / А.А. Рыскулов. – Гомель, 1990. – 201 с.

3**.** Охлопкова А.А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе полимеров и ультрадисперсных керамик: дис. …. д-ра техн. наук: 05.02.01 / А.А. Охлопкова. – Якутск, 2000. – 269с.

4.Овчинников Е.В. Композиционные машиностроительные материалы на основе регенерированных термопластов, наполненных геомодификаторами / Е.В. Овчинников, И.Ю. Ларин, В.А. Струк // 2-ой Международный конгресс по управлению отходами. – М., 2001. – С. 211.

5.Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и высших карбоновых кислот / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Доклады Российской академии наук. − 1995. − Т. 341, № 1. − С. 66-68.

6. Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и ряда органических и неорганических кислот. Исследование методом ИК-спектроскопии / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Неорганические материалы. − 1996. − Т. 32, № 2. − С. 214-220.

7.Планетарная мельница: а. с. 975068 СССР, МКИ 4В02С 17318 / Е.Г. Авакумов, А.Р. Поткин, О.И. Самарин. – № 3310409/29-33; заявлено 26.06.81; опубл. 25.12.82, Бюл. изобр. – 1982. – № 43. – С. 23.

8.Махнач А.А. Кремни Беларуси / А.А. Махнач, Л.Ф. Гулис // Сб. трудов І-го Республ. Нуч.-практ. сем. «Феномен кремня:Реальность и перспективы». – Минск, 1993. – С. 10-16

9.Миркин И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / И. Миркин. – М.: Наука, 1964. – 860 с.

10.Шашко А.Г. К температуре плавления кремня и образованию структур на его основе / А.Г. Шашко, В.И. Тюкаев, В.Н. Станкевич // Сб. трудов І-го Республ. Нуч.-практ. Сем. «Феномен кремня: Реальность и перспективы». – Минск, 1993. – С.42-5.

11.Эйсымонт Е.И. Оценка бактерицидной активности дисперсных частиц природных модификаторов / Е.И. Эйсымонт // Веснік ГрДУ, Сер. 6. – 2011. – № 1 (116). – С. 56-61.

Надійшла до редколегії 20.02.2012.

Е.В. Овчинников, Т.Ф. Григорьева, Е.И. Эйсимонт, Т.А. Удалова

НАНОДИСПЕРСНІ ІНКАПСУЛЬОВАНІ ІНГІБІТОРИ ЗНОШУВАННЯ

Розглянуті аспекти, пов'язані з утворенням нанодисперсних інкапсульованих композитів на базі кременя. Вивчена структура і зарядова активність механоактивованых нанорозмірних силікатних частинок. Встановлено утворення активних центрів основного і кислотного характеру, що виражається в збільшенні значень струму механоактивованих композицій.

Ключевые слова: *кремінь, зарядовий стан, ТСТ-спектроскопія, інгібітор зношування, нанодисперсні композиційні матеріали*.

Y. Auchynnikau, T Grigorieva., Y. Eisymont, T. Udalova

NANODISPERSED ENCAPSULATED WEAR INHIBITORS

There were reviewed aspects related to the formation of nanosized encapsulated composites based on the flint. The structure and charge activity the of mechanically activated nanosized silica particles is studied. The formation of the active centers of basic and acidic character, reflected in increasing values of the thermally stimulated current of mechanically activated compositions was established.

Keywords: *flint, charge state, TSC spectroscopy, wear inhibitor, nanodispersed composite materials.*