

Разработка новых типов функциональных присадок к смазочным материалам для повышения их трибологических характеристик

К.И. Карпенко, Н.А. Мясникова, Е.С. Новиков

Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону

Аннотация: В статье приведены результаты применения присадок на основе нестехиометрических соединений Mo и W для повышения железнодорожных пластичных смазок ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201. В ходе работы был проведен сравнительный анализ теплофизических и трибологических свойств данных смазочных материалов с присадками. А так же установлено, что введение в дисперсионную среду смазок данного типа присадок повышает трибологические свойства без ухудшения эксплуатационных параметров данных смазок.

Ключевые слова: пластичный смазочный материал, ЛЗ-ЦНИИ, ЦИАТИМ 201, трение, износостойкость, смазочная пленка, антифрикционная присадка, нестехиометрическое соединение.

Введение

В настоящее время одной из актуальных проблем является повышение износостойкости и увеличение ресурса железнодорожной техники при минимальных затратах на эксплуатационные мероприятия. Износ трущихся элементов приводит к их преждевременному выходу из строя. За счет применения модифицированных смазочных материалов можно обеспечить повышенную надежность пар трения. Поэтому возникает необходимость создания новых антифрикционных материалов на основе пластичных смазок, которые будут отвечать заданным свойствам. Качество смазочной композиции (СК) и ее работоспособность в значительной степени зависит от химической природы и физико-химических свойств, вводимых в нее присадок. Для СК, используемых в тяжело нагруженных узлах трения, целесообразно использовать присадки неорганической природы, которым присуща термическая стабильность и затрудненная окисляемость.

Данная работа посвящена получению и исследованию антифрикционных [1-4] присадок, предназначенных для модификации [7] пластичных смазочных материалов. В качестве матрицы были выбраны

используемые по сети РЖД смазочные материалы ЛЗ-ЦНИИ [5] и ЦИАТИМ 201, которые активно применяются для смазывания узлов трения железнодорожной техники, несмотря на ряд недостатков: разрушение смазочного состава при длительном механическом воздействии, высыхание на открытом воздухе с потерей смазочных свойств, недостаточная стабильность, невысокая максимальная температура эксплуатации и т.д.

Известно, что хорошими антифрикционными свойствами обладают такие модифицирующие присадки как: графит, дисульфид молибдена, полифосфаты [6], молибдаты некоторых металлов, сульфаты, фосфоромолибдаты [7-8] и т.д. Во многом их химические и физические (в частности антифрикционные свойства) обусловлены их слоистой структурой в зоне трения. Так же известно, что подобными слоистыми структурами обладают многие производные кислородсодержащих соединений W и Mo [9] в промежуточных степенях окисления. В данной работе были испытаны в качестве таких присадок нестехиометрические соединения W и Mo.

Экспериментальная часть

Нестехиометрические соединения W и Mo [8] получали методом восстановления водородом в водном солянокислом растворе вольфрамовых и молибденовых кислот, как по отдельности, так и совместно. Далее эти продукты из растворов адсорбировали поверхностно-активными веществами.

Была произведена попытка идентификации образовавшихся твердых фаз методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Восстановленные производные молибденовой кислоты идентифицировать не удалось по причине высокой дисперсности образующейся твердой фазы (практически коллоидной). Однако исходя из литературных данных, полученные таким образом производные молибденовой кислоты соответствуют составу $H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ [10]. Производное вольфрамовой кислоты наиболее

удовлетворительно идентифицируется как соединение состава $\text{H}_{0.1}\text{WO}_3 \cdot 1.06\text{H}_2\text{O}$, т.е гидрат водородовольфрамовой бронзы, что так же согласуется с литературными данными [10]. Из-за наличия на дифрактограмме посторонних дифракционных максимумов возможно это соединение не является единственным продуктом восстановления. Рентгеновская дифрактометрия проводилась на установке ARL-X'trA, на $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучении в режиме 40 кВ, 30 мА.

Для определения величины и знака тепловых эффектов использовали термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) с использованием высокочувствительного дериватографа STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch.

Принцип работы устройства STA 449 F3 Jupiter состоит в измерении массы и тепловых эффектов при нагреве с постоянной скоростью через фиксированные промежутки времени. Обработка экспериментальных данных была реализована с использованием программного обеспечения «Netzsch Proteus Analyses». Синхронный термический анализ проводили для продуктов восстановления W и Mo. Все испытания проводились в платиновых тиглях в инертной атмосфере азота, в температурном интервале от 30 до 600°C, с постоянным потоком азота 20 мл/мин.

На начальных участках кривых возникают резкие колебания, которые связаны с неравномерным нагревом платиновых тиглей в самом начале цикла измерения из-за относительно быстрой (10°C/ми) скорости повышения температуры

Данные кривых ДСК и ТГ представлены на рис. 1,2.

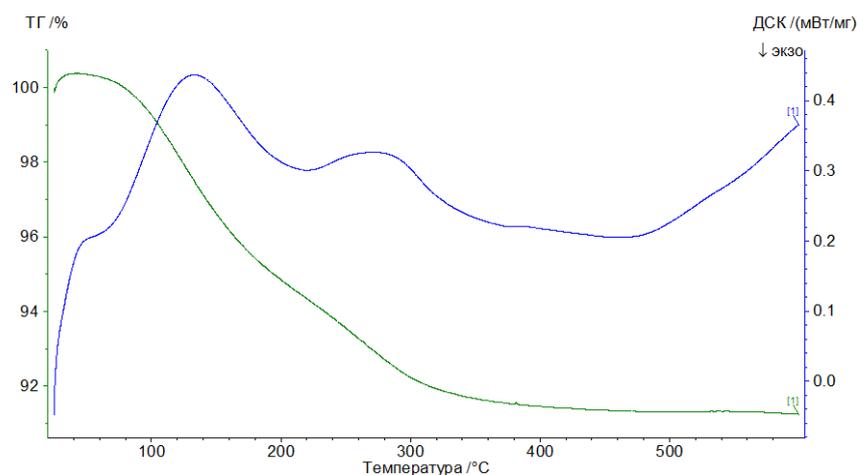


Рис. 1. – Кривые ДСК и ТГ для $H_{0.1}WO_3 \cdot 1.06H_2O$

В интервале температур от 70 до 380°C наблюдаются два эндотермических эффекта, коррелирующие с двухстадийной потерей массы. Это позволяет предполагать двухступенчатую дегидратацию.

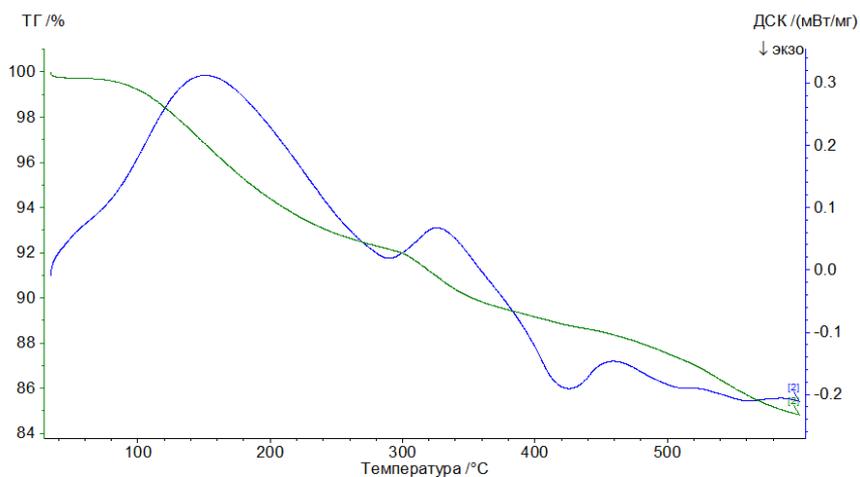


Рис. 2. – Кривые ДСК и ТГ для $H_{1.0}MoO_3 \cdot 2H_2O$

Аналогичные процессы наблюдаются и для восстановленных производных молибденовой кислоты.

Для проверки эффективности полученных веществ в качестве присадок, они смешивались со смазочными материалами (ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201) в разных процентных соотношениях.

Для оценки эффективности данных присадок и износостойкости подвижных соединений проводились испытания на различных машинах трения.

Исследования износных свойств проводилось на четырехшариковой машине трения (ЧМТ-1) [5], со скоростью вращения 1400 об/мин, при нагрузке 196 Н, в течение 60 минут по показателю «диаметр пятна износа». Результаты исследования износных свойств разработанных смазочных композиций с присадками приведены в таблицах №1, 2, 3.

В таблице №1 уменьшение диаметра пятна износа наблюдается при вводе 3 мас.% присадки $H_{0.1}WO_3 \cdot 1.06H_2O$ как для ЛЗ-ЦНИИ, так для ЦИАТИМ 201. Уменьшение пятна износа составляет от 30-40 % в зависимости от содержания присадки и основы смазочного материала.

Таблица № 1

Исследования износных свойств на ЧМТ-1

Присадка $H_{0.1}WO_3 \cdot 1.06H_2O$	Основа ЛЗ-ЦНИИ d, мм	Основа ЦИАТИМ 201 d, мм
–	0,460	0,580
0,5 мас.%	0,460	0,580
1 мас.%	0,440	0,560
1,5 мас.%	0,410	0,540
2 мас.%	0,360	0,500
2,5 мас.%	0,320	0,460
3 мас.%	0,290	0,340
3.5 мас.%	0,310	0,340
4 мас.%	0,340	0,360
4,5 мас.%	0,350	0,380
5 мас.%	0,400	0,410

В таблице №2 уменьшение диаметра пятна износа наблюдается при вводе 3-4 мас.% присадки $H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ в пластичные смазки (ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201). Уменьшение пятна износа составляет от 30-40 % в зависимости от содержания присадки и основы смазочного материала. Зависимость полученного эффекта от концентрации вводимых присадок в диапазоне 0,5-5% имеет максимум при концентрации 4% для ЛЗ-ЦНИИ и при концентрации 3% для ЦИАТИМ 201.

Таблица №2

Исследования износных свойств $H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ на ЧМТ-1

Присадка $H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$	Основа ЛЗ-ЦНИИ d, мм	Основа ЦИАТИМ 201 d, мм
–	0,460	0,580
0,5 мас.%	0,450	0,570
1 мас.%	0,440	0,550
1,5 мас.%	0,400	0,520
2 мас.%	0,320	0,480
2,5 мас.%	0,300	0,440
3 мас.%	0,260	0,390
3.5 мас.%	0,260	0,390
4 мас.%	0,250	0,400
4,5 мас.%	0,270	0,430
5 мас.%	0,310	0,450

В таблице №3 уменьшение диаметра пятна износа наблюдается при вводе 4-5 мас.% смеси присадок $H_{0,1}WO_3 \cdot 1.06H_2O + H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ в пластичные основы ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201. Уменьшение пятна износа составляет от 40-50% в зависимости от содержания присадки и основы

смазочного материала. Зависимость полученного эффекта от концентрации вводимых присадок в диапазоне 0,5-5% имеет максимум при концентрации 5% для смазочных композиций ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201.

Существенное уменьшение диаметра пятна износа при трибологических испытаниях на ЧМТ-1 присадок нестехиометрических соединений $H_{0,1}WO_3 \cdot 1,06H_2O$ и $H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ в пластичные смазки ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 свидетельствует об их способности образовывать на металлических поверхностях трибосопряжений защитные антифрикционные пленки вторичных структур, обеспечивающие смазочное действие.

Таблица №3

Исследования износных свойств $H_{0,1}WO_3 \cdot 1,06H_2O$ и $H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ на ЧМТ-1

Смесь присадок $H_{0,1}WO_3 \cdot 1,06H_2O$ и $H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$	Основа ЛЗ-ЦНИИ d, мм	Основа ЦИАТИМ 201 d, мм
–	0,460	0,580
0,5 мас. %	0,460	0,570
1 мас. %	0,430	0,560
1,5 мас. %	0,420	0,540
2 мас. %	0,350	0,480
2,5 мас. %	0,340	0,400
3 мас. %	0,310	0,340
3,5 мас. %	0,300	0,310
4 мас. %	0,280	0,310
4,5 мас. %	0,270	0,300
5 мас. %	0,240	0,290

После испытаний на ЧМТ-1, смазочные композиции с наилучшими показателями, испытывались на комплексе оборудования для проведения трибологических испытаний – машине трения типа Амслера – ИИ5018 по схеме «ролик-ролик», причём нижний вращается с заданной скоростью, а верхний ролик зафиксирован. Таким образом, реализуется метод оценки степени влияния различных пластичных смазочных материалов на износ при фрикционном взаимодействии в условиях 100% проскальзывания (метод «лунок»). К верхнему ролику прикладывается нагрузка 500 Н, нижний образец приводится во вращение с заранее заданной частотой 243 об/мин. Износ верхнего ролика за определённое время (длина хорды лунки износа) измеряется с помощью поверенного окулярного микрометра (табл. №4, 5).

Таблица №4

Результаты измерений износа для смазочных композиций на основе
ЛЗЦНИИ

№	Наименование/ обороты	Длина лунки, мм	Длина пути, м	Удельная интенсивность изнашивания E^5
1	ЛЗЦНИИ (0,0305 г)			
	500	5,563	63	0,614
2	ЛЗЦНИИ + 3% $H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ (0,0323 г)			
	500	1,32	63	0,035
	1000	3,021	126	0,091
3	ЛЗЦНИИ + 4% $H_{1,0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ (0,0341 г)			
	500	1,265	63	0,032
	1000	2,998	126	0,089
	1500	3,463	189	0,079
4	ЛЗЦНИИ + 3% $H_{0,1}WO_3 \cdot 1.06H_2O$ (0,0223 г)			
	500	0,91	63	0,016
	1000	1,955	126	0,038
	1500	4,474	189	0,132

№	Наименование/ обороты	Длина лунки, мм	Длина пути, м	Удельная интенсивность изнашивания E ⁵
5	ЛЗЦНИИ + 4% H _{0,1} WO ₃ *1.06H ₂ O + H _{1,0} MoO ₃ *2H ₂ O (0,0302 г)			
	500	1,2	63	0,029
	1000	2,364	126	0,055
	1500	2,704	189	0,048
	2000	2,8	252	0,039
	2500	2,977	315	0,035
	3000	3,099	378	0,032
6	ЛЗЦНИИ + 5% H _{0,1} WO ₃ *1.06H ₂ O + MoW H _{1,0} MoO ₃ *2H ₂ O (0,0346 г)			
	500	1,344	63	0,036
	1000	3,397	126	0,114
	1500	3,563	189	0,084

Таблица №5

Результаты измерений износа для смазочных композиций на основе
ЦИАТИМ 201

№	Наименование/ обороты	Длина лунки, мм	Длина пути, м	Удельная интенсивность изнашивания E ⁵
1	Циатим (0,0358 г)			
	500	3,409	63	0,231
	1000	3,177	126	0,1
	1500	3,443	189	0,078
	2000	3,911	189	0,101
2	Циатим + 3% H _{1,0} MoO ₃ *2H ₂ O (0,0384 г)			
	500	3,623	63	0,26
3	Циатим + 4% Mo (0,0304 г)			
	500	3,319	63	0,219
	1000	3,751	126	0,14
	1500	4,052	189	0,109
4	Циатим + 3% H _{0,1} WO ₃ *1.06H ₂ O (0,0384 г)			
	500	3,895	63	0,301
5	Циатим + 4% H _{0,1} WO ₃ *1.06H ₂ O + H _{1,0} MoO ₃ *2H ₂ O (0,0363 г)			
	500	2,786	63	0,154
	1000	2,908	126	0,084
	1500	2,953	189	0,058

№	Наименование/ обороты	Длина лунки, мм	Длина пути, м	Удельная интенсивность изнашивания E^5
6	Циатим + 5% $H_{0.1}WO_3 \cdot 1.06H_2O + H_{1.0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ (0,0364 г)			
	500	1,743	63	0,06
	1000	1,895	126	0,036
	1500	1,946	189	0,025
	2000	1,856	252	0,017
	2500	1,976	315	0,015
	3000	2,021	378	0,014

Выводы

Результаты испытаний показали, что введение в пластичные смазки ЛЗ-ЦНИИ и ЦИАТИМ 201 даже небольшого количества присадок $H_{0.1}WO_3 \cdot 1.06H_2O$ и $H_{1.0}MoO_3 \cdot 2H_2O$ как вместе, так и по отдельности, приводит к существенному улучшению трибологических характеристик по сравнению с аналогичными результатами испытания базовой среды. Это позволяет разработать широкий спектр высокоэффективных смазочных материалов с нанодобавками для трибосистем.

Проведенные исследования позволяют осуществить целенаправленный выбор компонентов СК и уменьшить изнашивание поверхности трибоконтакта подбором специфичных комплексных наноразмерных присадок.

Это будет способствовать расширению существующей номенклатуры целевых присадок, созданию материалов с комплексом уникальных свойств, способных удовлетворить требования современного производства, решить проблему импортозамещения разрабатываемых СК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-58-00026 и № 17-20-03176.

Литература

1. Косогова Ю.П., Бурлакова В.Э., Томилин С.А. Получение наноразмерных частиц металлов и их влияние на триботехнические характеристики смазочных композиций // Инженерный вестник Дона, 2016, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2016/3497.

2. Косогова Ю.П., Бурлакова В.Э. Сравнение триботехнической эффективности смазочных композиций, содержащих наночастицы меди, свинца и палладия // Инженерный вестник Дона, 2016, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3607.

3. Гаркунов Д.Н., Мельников Э.Л. Безызносное трение и водородное изнашивание металлов в решении основных трибологических проблем качества механизмов и машин // Известия МГТУ «МАМИ». 2014. №1(19). С. 205-214.

4. Фришберг И.В., Золотухина Л.В., Харламов В.В., Батурина О.К., Панкратов А.А., Кишкопаров Н.В. Восстановление поврежденной поверхности при работе пары трения в присутствии ультрадисперсного порошка медного сплава // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. №7. С. 21-23.

5. Долгополов К.Н., Мясникова Н.А., Мантуров Д.С., Лебединский К.С. Применение модификаторов полиизобутилена для повышения эффективности эксплуатации пластичных смазок // Инженерный вестник Дона, 2018, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4812.

6. Kolesnikov V.I., Ermakov S.F., Daniel F., Savenkova M.A. Synthesis and study of triboengineering characteristics of a new nanosize ceramic nickel phosphoromolybdate additive to greases // Journal of Friction and Wear. – 2010. – Vol. 31. – №6. – pp. 426–432.

7. Kolesnikov V.I., Migal Yu.F, Solodovnikova D.N., M. A. Savenkova M.A. The creation of environmentally friendly lubricants with multifunctional



additives // Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation. – 2014. №3. – pp. 38–44.

8. Karpenko, K. I., Novikov, E. S., Danilchenko, S. A., & Avilov, V. V. The Study of the Tribological, Thermal and Physical Properties of Phenylone C-2 Based Composites Containing Nonstoichiometric Molybdenum and Tungsten Oxides // MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 226. pp. 03016. URL: doi.org/10.1051/mateconf/201822603016.

9. Kolesnikov V. I., Savenkova M. A., Migal Yu. F., Myasnikova N. A., and Shishiyanu D. N. Mechanism of Lubricating Action of Polyphosphate and Heteropolyphosphate Additives in Tribosystems // Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, Vol. 90, №5, pp. 743–753.

10. Dickens P.G., Kay S.A., Crouch-Baker S., Claridge D.A. Thermochemistry of the hydrogen insertion compounds formed by the molybdic // Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford, South Parks Rd., Oxford OX1 3QR, UK, –1987. №23. – pp. 9–14.

References

1. Kosogova Yu.P., Burlakova V.Eh., Tomilin S.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2016, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2016/3497.

2. Kosogova Yu.P., Burlakova V.Eh. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2016, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3607.

3. Garkunov D.N., Mel'nikov Eh.L. Izvestiya MGTU «MAMI». 2014. №1 (19). pp. 205-214.

4. Frishberg I.V., Zolotuhina L.V., Harlamov V.V., Baturina O.K., Pankratov A.A., Kishkoparov N.V. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. 2000. №7. pp. 21-23.

5. Dolgopolov K.N., Myasnikova N.A., Manturov D.S., Lebedinskij K.S. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4812.



6. Kolesnikov V.I., Ermakov S.F., Daniel F., Savenkova M.A. Journal of Friction and Wear. 2010. Vol. 31. №6. pp. 426-432.

7. Kolesnikov V.I., Migal Yu.F., Solodovnikova D.N., Savenkova M. A. Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation. 2014. №3. pp. 38-44.

8. Karpenko, K. I., Novikov, E. S., Danilchenko, S. A., & Avilov, V. V. In MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 226. pp. 03016. URL: doi.org/10.1051/mateconf/201822603016.

9. Kolesnikov V. I., Savenkova M. A., Migal Yu. F., Myasnikova N. A., and Shishiyanu D. N. Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 90. №5. pp. 743-753.

10. Dickens P.G., Kay S.A., Crouch-Baker S., Claridge D.A. Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford, South Parks Rd., Oxford OX1 3QR. UK. 1987. №23. pp. 9-14.