

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ-СЕРПЕНТИНОВ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

С.В. Цыганок, аспирант, Н.М.Лихтерова, профессор

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н.

Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: olgaomelchenk@yandex.ru

Изучено влияние серпентинов на противоизносные, противозадирные и смазывающие свойства пластичных смазок общего назначения. Показана эффективность лизардита технического в составе многоцелевой смазки ЦИАТИМ-201.

The effect of serpentinites on the antiwear, antiwelding and lubricating properties of general-purpose lubricants was investigated. The efficiency of the industrial lizardite as a component of a multipurpose lubricant was proved.

Ключевые слова: присадки, смазки, композиции, трибологические свойства.

Key words: additives, lubricants, compositions, tribological properties.

Для уменьшения трения и износа различных узлов и трущихся поверхностей широко используют пластичные смазки с антифрикционными наполнителями. Антифрикционные пластичные смазки составляют около 80% от общего объема производства смазок и используются преимущественно в подшипниках качения, шарнирах, направляющих и других трущихся узлах машин и механизмов, при этом рабочие температуры смазок находятся в пределах от -60 до $+350^{\circ}\text{C}$. Смазки общего назначения и многоцелевые готовят в основном на нефтяных, а термо- и химостойкие – на синтетических маслах (кремнийорганические жидкости, фторуглероды и др.). В качестве загустителей в таких смазках используют мыла – преимущественно кальциевые, литиевые и натриевые.

Характерной тенденцией последних лет являются расширение температурно-нагрузочного диапазона применения и улучшение трибологических свойств антифрикционных смазок. В качестве антифрикционных добавок чаще всего используют MoS_2 и графит [1–3]. В качестве твердых добавок рекомендованы сотни веществ. Практическое применение нашли графит, дисульфид молибдена, порошки мягких металлов и полимеров. В отдельных случаях используют слюду и ее разновидности – вермикулит и титан железистый, а также асбест, нитрид бора, сульфиды и селениды ряда металлов (WS_2 , TiS_2 , CdS , PbS , WSe_2 , TiSe_2 и др.), неорганические соли, в том числе молибдат свинца, сульфид олова и др. [1–2].

Был проведен анализ патентного фонда РФ за период 1999–2008 гг. по следующим классам: C10M141/02; C10N30/06; C10M161/100; C10M125/10; C10M125/26; C10M145/22; F16C19/00; F16C33/14; C23C23/00; C23C26/00. В основном, патенты касаются применения в составе композиций серпентинов, способных в трущихся частях машин и механизмов создавать сервоитные пленки, надежно защищающие металлические поверхности от износа, благодаря взаимосвязи между

применением твердых природных и синтетических силикатов в качестве лакирующих добавок, в том числе серпентинов [4–7].

Целью данной работы являлось изучение влияния серпентинов на противоизносные, противозадирные и смазывающие свойства пластичных смазок общего назначения.

В качестве исходных пластичных смазок для проведения исследований выбраны смазки марок ЦИАТИМ-201 и Литол-24, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1.

Смазка ЦИАТИМ-201 выбрана для проведения исследований как наиболее дешевая и востребованная на отечественном рынке смазок. Она относится к низкотемпературным смазкам и применяется при температурах от -60 до $+90^{\circ}\text{C}$ при остаточном давлении 665.5 Па в узлах трения машин и механизмов, эксплуатируемых под открытым небом. В состав смазки ЦИАТИМ-201 входит индустриальное маловязкое масло, загущенное стеаратом лития, а также антиокислительная присадка на основе 4-метил-2,6-трет-бутилфенола.

Смазка Литол-24 является многоцелевой смазкой и применяется во всех типах подшипников качения и скольжения, в шарнирах, зубчатых и иных передачах, а также в трущихся поверхностях колесных и гусеничных транспортных средств, индустриальных механизмов, электромашин, т.е. широко используется при эксплуатации различного рода техники городского хозяйства. Смазка Литол-24 характеризуется высокой коллоидной и механической стабильностью (табл. 1). Она водостойка и не упрочняется при нагревании даже в кипящей воде. Работоспособна при температурах от -40 до $+120^{\circ}\text{C}$. В состав смазки входит индустриальное масло И-50 с вязкостью $60\text{--}75 \text{ мм}^2/\text{с}$ при температуре 50°C , литиевое мыло 12-гидроксистеариновой кислоты, антиокислительная присадка Борин и вязкостная присадка.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходных пластичных смазок.

Наименование показателей	Буксол		Литол-24		ЦИАТИМ-201	
	ТУ	Фактические данные	ГОСТ	Фактические данные	стандарт	Фактические данные
Температура каплепадения, °С	≥180	185	≥185	190	≥175	180
Пенетрация при 25°С, x10 ⁻¹ мм, в пределах	230-290	230	220-250	245	265-310	290
Предел прочности, Па						
- при 20°С	-	-	500-1000	600	250-500	300
- при 50°С	300-	300	-	-	-	-
- при 80°С	700	-	≥200	250	-	-
	-					
Коллоидная стабильность, %	≤18	16	≥12	10	≤26	24
Вязкость динамическая, Па·С						
градиент скорости 10 С ⁻¹						
- при -30°С	≤1300	1200	-	-	≤1100	1000
Трибологические характеристики на 4ШМ при 20°С, не менее						
- критическая нагрузка (Р _к), Н	≥784	900	≥630	650	-	-
- индекс задира (н), Н	-	-	≥28	30	-	-
- нагрузка сваривания (Р _с), Н	-	-	≥1410	1500	-	-
- диаметр пятна износа, мм при нагрузке 196 Н за 1 г	≤0.5	0.4	-	-	-	-
Массовая доля воды, %	отсутствует		отсутствует		-	

Следует отметить, что смазки Литол-24 и ЦИАТИМ-201 не содержат в своем составе антифрикционных присадок.

Исходный природный серпентин, взятый для этих исследований, предварительно изучали с целью определения морфологии его структуры и химического состава.

В ходе исследований, выполненных с использованием электронного сканирующего микроскопа и электронно-зондового анализатора САМТВАХ, было установлено, что образец серпентина относится к политу типу с общей формулой Mg₃[Si₂O₅](OH)₄ – лизардиту. Для него характерна полигональная ступенчатая структура. Анализ электронных микрофотографий показал преобладание очень мелких частиц и тонких чешуек лизардита при полном отсутствии других политипов серпентинов.

Для образцов технического лизардита свойственна высокая степень агрегации (флокуляция), приводящая к образованию крупных агломератов «пухлой» формы. Флокуляция частиц и чешуек технического лизардита связана с высокой электризуемостью материала, о чем свидетельствует интенсивное свечение их поверхности под действием пучка электронов в микроскопе и неравномерного стекания заряда статического электричества после облучения.

Химический состав технического лизардита включает: оксид магния 40-42(% масс.); оксид кремния 41.0-44.5(% масс.); оксид алюминия 0.3-0.5(% масс.); оксид железа 1.5-1.9(% масс.);

оксид никеля 0.05-0.25(% масс.); оксид хрома менее 0.05(% масс.). Специфические особенности микроструктуры технического лизардита, по видимому, придают ему свойства, позволяющие улучшать триботехнические характеристики смазочных материалов.

Гранулометрический состав определяли с помощью лазерного анализатора LS-POP(6)ОМЕС.

Изучение влияния гранулометрического состава порошка лизардита (технического серпентина) на противоизносные и противозадирные свойства смазок Литол-24 и ЦИАТИМ-201 проводили с двумя образцами порошков разного гранулометрического состава: образец 1 (обр.1-Л) имел частицы размером 1.5-20 мкм; образец 2 (обр.2-Л) – 0.55-21 мкм.

В обр.1-Л содержание фракций образцов лизардита от 1.5 до 5.0 мкм составило 45%. В обр.2-Л содержание фракции от 0.6 до 5.0 мкм не превышало 52%. При этом для обр.2-Л выявлена высокая степень флокуляции (слипание под действием заряда статического электричества). Комкование и слипание мелких (до 3 мкм) частиц порошка отрицательно сказывается на технологии его введения в пластическую смазку и на физической однородности полученной композиции.

В ходе проведения опытов было исследовано влияние концентрации порошка лизардита на трибологические свойства смазок Литол-24 и ЦИАТИМ-210. Образцы обр. 1-Л и

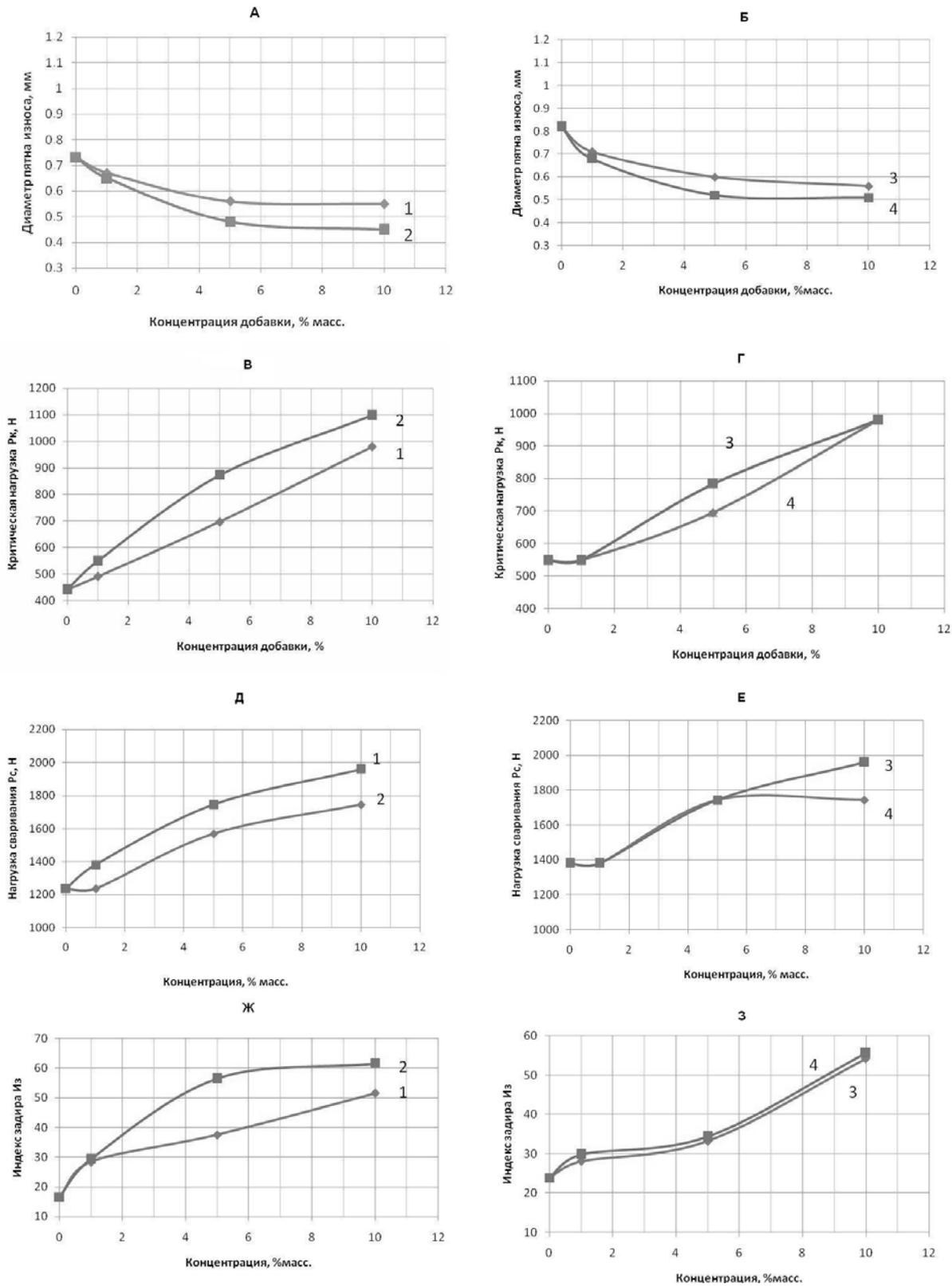


Рис. 1. Влияние концентрации добавки лизардита для смазок ЦИАТИМ-201 и Литол-24 на изменение диаметра пятна износа (а, б); изменение критической нагрузки (в, г); противозадирные свойства (д, е); индекс задира (ж, з): 1 – ЦИАТИМ-201 + обр.2-Л; 2 – ЦИАТИМ-201 + обр.1-Л; 3 – Литол-24 + обр.2-Л; 4 – Литол-24 + обр.1-Л.

обр.2-Л вводили в смазки в концентрациях 1; 5; 10% масс. Оценку трибологических характеристик исходных образцов смазок и опытных композиций проводили в объеме ГОСТ 9440 на

четырёхшариковой машине трения по показателям: диаметр пятна износа критическая нагрузка, нагрузка сваривания, индекс задира (рис. 1 а–з).

Для оценки эффективности добавки порошков лизардита были изготовлены эталонные композиции смазки ЦИАТИМ-201 с 10% масс. добавок порошков дисульфида молибдена и тефлона. Дисульфид молибдена (DIN51807T1) имеет следующие технические характеристики: порошок черного цвета, размер частиц 0.65-0.75 мкм, плотность при 20°C 4.8 кг/м³, рабочая температура от -185 до +450°C, в водородной среде до +700°C, в вакууме до +1100°C, в среде инертного газа до +1. 1-300°C, коэффициент трения 0.06, водостоек. Физико-химические характеристики противоизносной тефлоновой добавки УПТФЭ (ТУ 2229-004-02698192-2002): порошок белого цвета, состав 99.9% масс. С₂F₄, размер частиц 0.2-1 мкм (95%), 1-2 мкм (5%), плотность 1.9-2.0 г/см³, температура начала возгонки 60°C, температура начала плавления 290°C, температура полной возгонки 590°C, термостабильность при 320°C (потеря веса) 25% отн.

Кроме того, исходные смазки и композиции, содержащие 10% масс. обр.2-Л, исследовали по основным показателям качества, характеризующим реологические свойства смазок (динамическая вязкость при -50°C; -20°C; +50°C); термические свойства смазок (температура каплепадения, °C); механические свойства смазок (предел прочности при 20°C, 50°C, 80°C); коллоидную стабильность смазок (табл. 2).

Результаты исследований трибологических характеристик исходных смазок и опытных композиций представлены на рис. 1 а-г. Как следует из представленных данных, увеличение концентрации добавки лизардита с 1 до 10% масс. существенно улучшает противоизносные и противоизносные свойства смазок Литол-24 и ЦИАТИМ-201. Анализ данных, приведенных на рис. 1а, показывает, что с ростом концентрации добавки с 1 до 10% масс. в составе смазки резко снижается диаметр пятна износа. Градиент повышения противоизносных свойств композиции ЦИАТИМ-201, содержащей лизардит двукратного помола обр.2-Л (кривая а), в интервале концентраций 0-1% масс. составляет 9% отн.; в интервале 0-5% масс. - 23.5% отн.; в интервале 0-10% масс. - 24.7% отн. Образцы, содержащие лизардит однократного помола обр.1-Л (кривая б), характеризуются большим изменением этого показателя: 10.9; 33.0; 37.0% отн. Эффективность лизардита в смазке ЦИАТИМ-201 выше, чем в смазке Литол-24 (кривые в, г). Это связано с компонентным составом исходных композиций смазок. Совместимость компонентов пластичных смазок связана с химической природой загустителей и присадок и обычно определяется

экспериментально. Несовместимость компонентов проявляется в структурных изменениях, особенно после кратковременного умеренного нагрева смеси, влияющего на пенетрацию, синерезис, температуру каплепадения. Меньшая эффективность добавок лизардита в составе смазки Литол-24 обусловлена наличием вязкостной присадки.

Противоизносные свойства смазки ЦИАТИМ-201 с лизардитом линейно улучшаются с ростом концентрации. При этом эффективность образца лизардита двукратного помола обр.2-Л (кривые а, б) ниже эффективности образца обр.1-Л (кривые в, г), как и в случае с противоизносными свойствами. Величина критической нагрузки для обр.2-Л при 5% масс. возрастает на 57% отн. против 97% отн. для обр.1-Л. Аналогичные зависимости получены для нагрузки сваривания и индекса задира.

Плохая совместимость добавки лизардита обр.2-Л с компонентами смазки Литол-24 проявляется в отсутствии изменения критической нагрузки (0-1% масс.), нагрузки сваривания (0-1% масс. и 5-10% масс.) с ростом содержания добавок (кривые д, е).

На основании результатов испытаний композиций, содержащих 10% масс. добавки обр.2-Л (табл. 2), установлен незначительный рост температуры каплепадения, эффективной динамической вязкости при отрицательных и положительных температурах. Отмечается также увеличение предела прочности композиций и снижение коллоидной стабильности. Однако, изменение этих показателей не ухудшает уровня их качества. Обе композиции соответствуют требованиям стандартов по вышеперечисленным показателям.

Сравнительные испытания опытных образцов смазки ЦИАТИМ-201 с лизардитом и эталонных образцов этой смазки с дисульфидом молибдена (MoS₂) и тефлоном (УПТФЭ) позволяют в полном объеме оценить трибологические свойства природного лизардита. При проведении сравнительных испытаний концентрация наполнителей в составе композиций составляла 10% масс. (рис. 2-5). Оценка противоизносных свойств испытанных композиций показала, что композиция, содержащая обр.1-Л, превосходит композицию смазки с 10% масс. дисульфида молибдена и тефлона: 137% отн. против 130 и 129% отн. (рис. 2). Уровень противоизносных свойств композиций, содержащих MoS₂, значительно выше, чем для лизардита и тефлона (рис. 3-5). Тефлон, в свою очередь, значительно уступает лизардиту по степени изменения критической нагрузки, нагрузки сваривания и индекса задира.

Таблица 2. Результаты испытаний исходных смазок и опытных композиций по основным эксплуатационным показателям.

Наименование показателей	Литол-24 исходная	Литол-24 + 10% добавки обр.2-Л	ЦИАТИМ-201 исходная	ЦИАТИМ 201 + 10% добавки обр.2-Л
Температура каплепадения, °С	194	196	198	200
Динамическая вязкость, Па·с средний градиент скорости деформации 10 с ⁻¹				
- при -50°С	-	-		
- при -20°С	480	580	740	760
- при +50°С	12.5	14.5		
Предел прочности, Па				
- при 20°С	400	560	-	-
- при 50°С	-	-	240	360
- при 80°С	160	280	-	-
Коллоидная стабильность, % выдел. масла	10.5	8.9	16.0	14.4

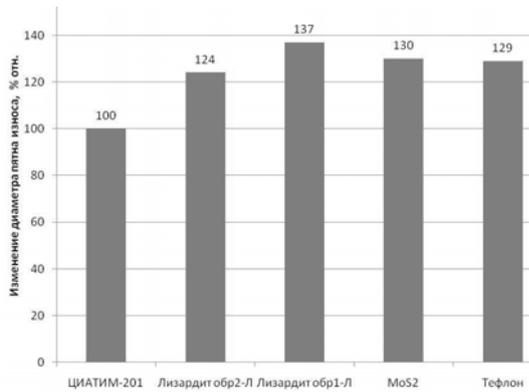


Рис. 2. Диаграмма изменения противоизносных свойств пластичной смазки ЦИАТИМ-201 в зависимости от природы добавки (содержание добавки – 10% масс.).

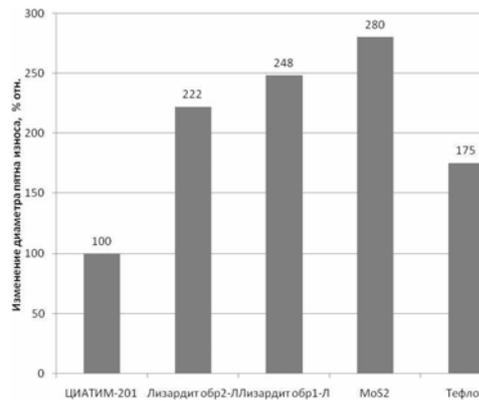


Рис. 3. Диаграмма изменения критической нагрузки пластичной смазки ЦИАТИМ-201 в зависимости от природы добавки (содержание добавки – 10% масс.).

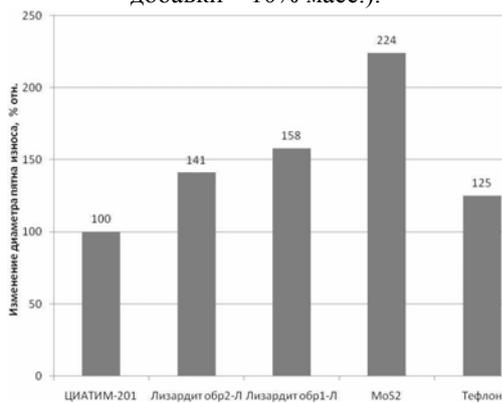


Рис. 4. Диаграмма изменения нагрузки сваривания пластичной смазки ЦИАТИМ-201 в зависимости от природы добавки (содержание добавки – 10% масс.).

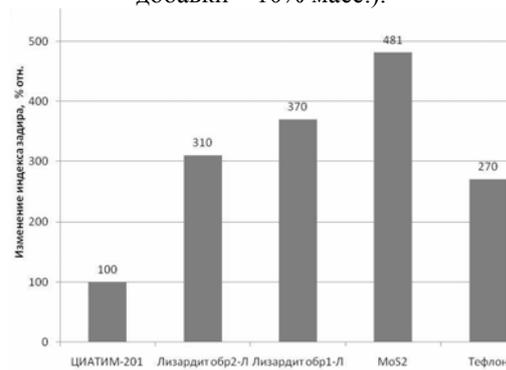


Рис. 5. Диаграмма изменения индекса задира пластичной смазки ЦИАТИМ-201 в зависимости от природы добавки (содержание добавки – 10% масс.).

Это связано со структурой этих добавок и различными механизмами образования защитных пленок на трущихся поверхностях. Слоистая структура лизардита не препятствует скольжению октаэдрического слоя с катионом

Mg по тетраэдрическому слою, содержащему кремний. При этом протоны гидроксильной группы октаэдрической сетки, связанные водородными связями с атомами кислорода, позволяют пластинкам свободно перемещаться

относительно друг друга. В результате этого резко снижается коэффициент трения. С другой стороны, ионные взаимодействия внутри слоев придают им высокую прочность. Важное условие эффективности смазочного действия – хорошая адгезия к материалу, т.е. прочные связи дисперсных частиц наполнителя с металлом обеспечивают их высокую смазочную способность. Одной из важнейших характеристик лизардитов является способность к ионному обмену, что приводит к химическому модифицированию поверхности металла.

Высокий уровень противоизносных и противозадирных свойств композиций смазки ЦИАТИМ-201 с лизардитом обр.1-Л проявляется при сравнении значений интегрального показателя износа (рис. 5). Этот показатель учитывает нагрузки истирания, задира и сваривания одновременно. Он представляет собой среднее отношение осевых нагрузок к соответствующим показателям износа в области 20-ти последовательных нагрузок, предшествующих нагрузке сваривания.

Интегральный показатель износа опреде-

ляют по формуле:

$$ИПИ = \frac{\sum_{n=1}^{n=20} \frac{P_0}{d_u / d_n}}{20},$$

где: P – переменная осевая нагрузка от 6 до 1260 кг; d_u – диаметр пятна износа при нагрузке, мм; $d_n = 0,0873\sqrt[3]{F_0}$ – диаметр площадки упругой деформации стальных шаров по Герцу при той же переменной нагрузке.

Из представленных данных (рис. 5) следует, что по значению индекса задира лизардит обр.1-Л и обр.2-Л уступает только дисульфиду молибдена и превосходит тефлон (УПТФЭ).

Таким образом, проведенные исследования показали высокую эффективность лизардита технического в составе многоцелевой смазки ЦИАТИМ-201. Природный слоистый силикат из класса серпентинов может быть рекомендован в качестве наполнителя для пластичных литиевых смазок, не имеющих в своем составе противоизносных, противозадирных и вязкостных присадок.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Фукс, И. Г. Добавки к пластичным смазкам / И. Г. Фукс. – М. : Химия, 1982. – 248 с.
2. Кламанн, Д. Смазки и родственные продукты / Д. Кламанн. – М. : Химия, 1988. – 488 с.
3. Трансмиссионные масла. Пластические смазки / Р. Балтенас, С. А. Сафонов, А. И. Ушаков, В. Шаргалис. – СПб. : Издательство ДНК, 2001. – 208 с.
4. Пат. 2247768 РФ (2004), МПК С10М141/02, С10М141/02, С10М125:26, С10М129:06, С10М133:16, С10М125:28, С10М129:40, С10М137:10, С10М30:06. Плакирующий концентрат / В. Н. Кузьмин, Л. И. Погодаев. – № 2004102069/04; заявлено 23.01.04; опубл. 10.03.05, Бюл. № 7.
5. Пат. 2286400 РФ (2006), МПК С23С26/00. Способ получения вещества для защитного покрытия и способ создания защитного покрытия на поверхности / Г. М. Яковлев, Лю Ею Цой. – № 2005111006/02; заявлено 07.04.05; опубл. 27.10.06, Бюл. № 30.
6. Пат. 2293892 РФ (2006), МПК F16C33/14. Способ формирования износостойкого антифрикционного покрытия металлических поверхностей узлов трения / В. М. Калуженов, В. Д. Воронков, Л. А. Воробьева, А. А. Яковлев. – № 2006105289/11; заявлено 20.02.06; опубл. 20.02.07, Бюл. № 5.