
ТРИБОХІМІЯ

УДК 621.892.(082)

Н.І. Луцишин, Г.О. Сіренко

Антифрикційні властивості металічних поверхонь при мащенні перфторполіетерами, загущених твердими мікрочастинками комплексів металів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Розглянуто методи визначення протизношувальних та протизадірних властивостей мастильних композицій на основі перфторполіетерів, загущених комплексами металів при контакті поверхонь твердих тіл.

Ключові слова: комплекси металів, антифрикційність, мастильна плівка, металічна поверхня.

N.I. Lutsyshyn, H.A. Sirenko

Antifriction Properties of Metallic Surfaces at Painting of Perfluoropolyethers, Complexes of Metals Inter by Hard Microparticles

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The methods of determination of antifriction properties of lubricating compositions are considered on the basis of perfluoropolyethers metals inter by complexes at the contact of surfaces of solids.

Key words: complexes of metals, antifriction, oily film, metal surfaces.

Стаття поступила до редакції 06.02.2008; прийнята до друку 10.03.2008.

Вступ

Важливими компонентами мастильних матеріалів, які забезпечують трибохімічні процеси на поверхні сталі, є тверді загущуючі речовини. Для покращення властивостей мастил їх вводять до 5-10 % [1].

Загусники істотно покращують характеристики мастильних матеріалів: антиокислювальну стабільність, термостійкість, захисні та антифрикційні властивості, адгезію до металів, колоїдну стабільність тощо [1]. Традиційно в якості таких загущувачів застосовують компоненти тонкодисперсних твердих речовин [2,3]. Відомі мастильні матеріали на основі фторорганічних сполук, що загущені: металевими і безметалевими фталоціаніновими комплексами [3-5]. Такі мастильні матеріали характеризуються високими значеннями границі міцності і механічної стабільності при дії високих

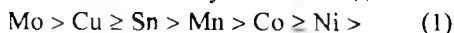
температур, а також володіють хорошою адгезією до металічних поверхонь, мають високу навантажувальну здатність та працюють в окиснювальній атмосфері [3-5].

Дисперсійне середовище – перфторполіетери (ПФПЕ), що використовуються для створення таких пластичних мастил, знаходять все ширше застосування [6], оскільки володіють термічною і хімічною стабільністю, не горючі, не утворюють твердих залишків у результаті термічних і термоокисних процесів [2] та характеризуються високими антифрикційними властивостями [3-5].

За даними [7-9] дослідження спрямовані на створення наукових основ підбору поліфункціональних присадок (загущувачів) на основі комплексів металів естерів пентаеритриту загальної формули $[CuL_2]$. У вищезгаданих роботах доводиться, що на протизношувальні властивості матеріалу впливають такі характеристики хелатних металокомплексів:

природа центрального атома при його лігандному оточенні, природа хелатного вузла, просторова будова і електронні властивості замісників у ліганді, природа і ступінь окиснення центрального атома [9].

Для комплексів металів з однаковим лігандним оточенням, але різною природою центрального атома, протизношувальна ефективність змінюється у такій послідовності:



У роботах [7,9] доведено, що залежність ефективності таких присадок від ступеня окиснення центрального атома виявляється в тому, що, чим вищий ступінь окиснення, тим вища протизносна ефективність металокомплексу. Очевидно, чим вищий дефіцит електронів біля центрального атома, тим легше він координується (хемосорбується) на ювенільній поверхні тертя пари метал-метал, створюючи захисну від зношування плівку [9].

Протизношувальні властивості комплексів великою мірою також залежать від природи координаційного вузла, а саме вмісту іонів сульфуру, селену і нітрогену у складі координаційної сфери.

Ефективними протизношувальними присадками комплексних сполук є такі, які мають мінімально плоский хелатний вузол ($\alpha \rightarrow 0$). Згідно даних [9], протизносна ефективність хелатних металокомплексів суттєво залежить від стеричних властивостей і електронної природи замісників: чим менші стеричні утруднення (просторовий об'єм), що охарактеризовані відомими стеричними константами Чартона V_R , і чим більші електроноакцепторні властивості замісників, що охарактеризовані відомими константами Гаммета σ [8], тим вища їх ефективність.

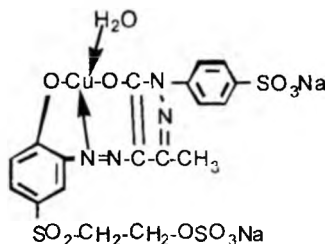
Оскільки фталоціаніни є представниками органічних пігментів класу металокомплексів, то природно припустити, що інші представники цього класу теж можна використати в якості твердих наповнювачів пластичних мастил.

Завдання дослідження полягало в тому, щоби перевірити ефективність впливу органічних пігментів класу металокомплексів (активного жовтого світлостійкого 2ЧТ, барвалану чорного М, аніонного коричневого 5⁴3^М) у порівнянні з відомими фталоціаніновими комплексами як твердими загусниками пластичних мастил на основі ПФПЕ на протизношувальні властивості сталі на чотирикульовій машині тертя (ЧКТМ).

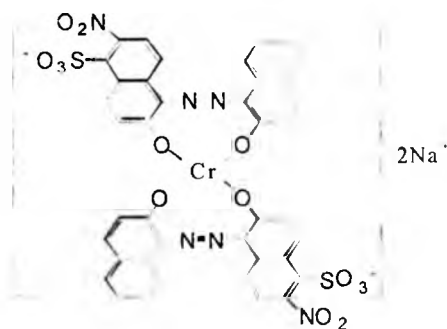
I. Експериментальна частина

У дослідженнях в якості базової оливи використали ПФПЕ вузької фракції марки ПЕФ-130/110 з густиною 1890 кг/м³, кінематичною

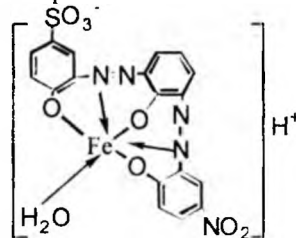
I Активний жовтий світлостійкий 2ЧТ



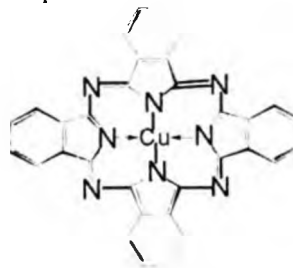
II Барвалан чорний М



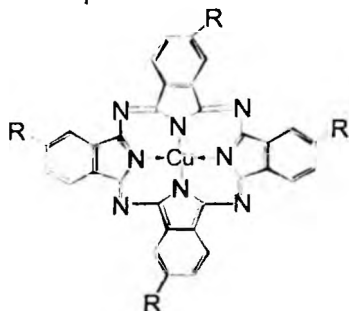
III Аніонний коричневий 5⁴3^М



IV Блакитний фталоціаніновий пігмент



V Активний яскраво-блакитний 5⁴3^Ш



Таблиця 1

Основні характеристики комплексів металів

№	Центральний атом	Наявність замісників	Вміст O, S, N, %	Кут, α , °
I	Cu ²⁺	-SO ₂ -CH ₂ - CH ₂ -OSO ₃ Na -SO ₃ Na	50	40
II	Cr ³⁺	-SO ₃ Na, -NO ₂	37,5	40
III	Fe ³⁺	-SO ₃ ⁻ , -NO ₂	48	80
IV	Cu ²⁺	-	19,5	0
V	Cu ²⁺	R: -SO ₃ H, -SO ₂ NHR ₃ , -NO ₂	37	80

в'язкістю при 293 К 40-70 сСт, ступенем полімеризації 10-20 та температурою кипіння $t_{\text{кип}} = 110-130^{\circ}\text{C}$ при 1 мм рт.ст. ПФПЕ мав лінійну структуру з розгалуженнями кінцевих груп із загальною формулою $R-(C_3F_6O)_p-R'$, де R' , R – $-CF_3$, $-CF(CF_3)_2$. Вибір ПФПЕ вузької фракції обумовлений варіюванням $t_{\text{кип}}$, а, отже, і молекулярної маси у вузьких межах, що відповідало би більш точному визначенню критичного навантаження на одну кульку [10-12], і тим самим сприяло би зменшенню похибки експерименту. Об'єкти дослідження: комплекси металів, відмінні від комплексів в роботах [7-9], ПЕФ-130/110 та пластичні мастила на основі ПЕФ-130/110, що загущені органічними пігментами (I-V) які відрізнялися хімічним складом і характеристиками (табл.1), де α – кут хелатного вузла:

Протизношувальні властивості пластичних мастил досліджували на ЧКМТ типу ХТІ-72 [10-12]: кульки зі сталі ШХ-15 (HRC 60-62) діаметром 12,7 мм при числі обертів верхньої кульки 1470 за хвилину. Протизношувальні властивості визначали за діаметром плями зносу за 5 хв. випробувань при осьовому навантаженні на три кульки (p) в теоретичній точці контакту при нормальному навантаженні на одну кульку (p_1) $p_1 = 123-920$ Н, а протизадирні властивості визначали за 5 хв. при різкому зростанні діаметра плями зносу сталі, що відповідало $p_1 = 940-1022$ Н.

II. Результати та обговорення

Були підібрані металокомплекси, які відрізнялися наступними характеристиками комплексних сполук як: природою і просторовою будовою центрального атома, хелатного вузла,

електронними властивостями замісників у ліганді, природою і ступенем окиснення центрального атома.

Для оптимізації вмісту наповнювача в пластичному мастилі на основі ПФПЕ були проведені дослідження протизношувальних властивостей дисперсійного середовища та пластичного мастила ПЕФ-130/110 + активний яскраво-блакитний 5“3”Ш. Для експерименту були створені мастила з вмістом наповнювача від 20 до 48% (мінімальний і максимальний вміст), при якому створюється пластичне мастило без розділу фаз. Результати досліджень приведені на рис. 1. Результати досліджень показали, що високий вміст наповнювача (48%) дає протизношувальний ефект лише при низьких навантаженнях, а саме $p_1 < 280$ Н ($d_1 < 0,68$ мм), а при більш високих навантаженнях спостерігається високий знос сталі ШХ-15 ($p_1 > 650$ Н, $d_1 > 1,8$ мм).

Пластичне мастило, в якому вміст наповнювача складає 20% виявляє ефективність при $p_1 = 280-750$ Н, що в 1,1-1,4 рази краще, ніж дисперсійне середовище, і в 1-1,3 рази, ніж при введенні 48% пігменту в пластичне мастило такого ж складу (рис. 1). Тому подальші дослідження проводили з пластичними мастилами на основі металокомплексів із вмістом загусника 20%.

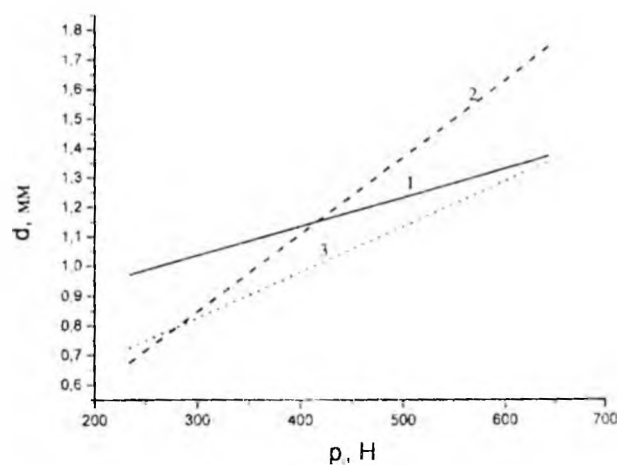


Рис. 1. Залежність діаметра плями зносу (d) сталі ШХ-15 від навантаження на одну кульку (p) в середовищі мастильних матеріалів на основі ПФПЕ: 1 – ПЕФ-130/110; 2 – ПЕФ-130/110 + активний яскраво-блакитний 5“3”Ш (48%); 3 – ПЕФ-130/110 + активний яскраво-блакитний 5“3”Ш (20%).

Для з'ясування впливу органічних пігментів класу металокомплексів як загусників пластичних мастил на основі ПФПЕ марки ПЕФ-130/110, у тому числі і мідних фталоціанінових комплексів для порівняння, дослідили антифрикційні властивості мастил на ЧКМТ. Результати

досліджень приведені в табл. 2 та на рис. 2.

За результатами досліджень (табл. 2, рис. 2) можна стверджувати, що створені пластичні мастила на основі перфторполіетерів марки ПЕФ-130/110 та загусників – органічних пігментів класу металокомплексів – зменшують зношуваність металічних поверхонь в порівнянні з індивідуальним ПЕФ-130/110.

Таблиця 2

Антифрикційні властивості мастильних композицій на основі ПФПЕ

Мастильна композиція (ПФПЕ + пігмент)	Діаметр плями зносу сталі ШХ-15, мм при осьовому навантаженні (р), Н					
	300	573	1080	2300	2400	2500
ПЕФ-130/110	0,80	0,97	1,24	2,50	3,50	3,60
ПЕФ-130/110 + I	0,35	0,48	1,05	1,29	1,89	3,50
ПЕФ-130/110 + II	0,43	0,60	1,01	1,12	1,65	3,01
ПЕФ-130/110 + III	0,36	0,55	1,11	1,40	2,00	3,40
ПЕФ-130/110 + IV	-	0,32	1,36	1,44	2,50	3,50
ПЕФ-130/110 + V	0,45	0,73	0,93	1,21	1,48	3,10

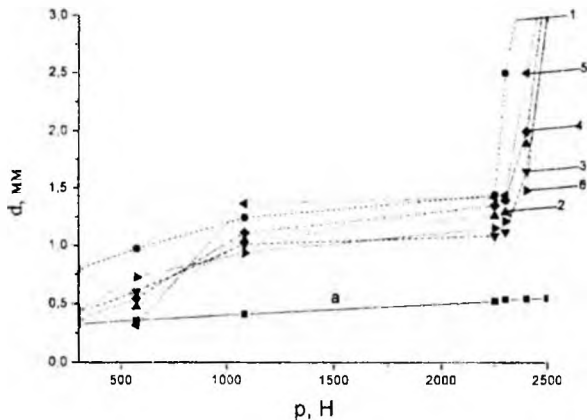


Рис. 2. Залежність плями зносу (d) сталі ШХ-15 від осьового навантаження (р) в середовищі мастильних матеріалів: 1 – ПЕФ-130/110 (●); 2 – ПЕФ-130/110 + I (▲); 3 – ПЕФ-130/110 + II (▼); 4 – ПЕФ-130/110 + III (◆); 5 – ПЕФ-130/110 + IV (◀); 6 – ПЕФ-130/110 + V (▶), а – лінія діаметрів пружної деформації за Герцем.

Практично всі загусувачі, які входять до складу пластичних мастил, зменшують зношення сталі ШХ-15 порівняно з дисперсійним середовищем – ПЕФ-130/110 при низьких навантаженнях (234 Н на 1 кульку) в 1,3-3,1 рази і при високих навантаженнях (981 і 1022 Н на 1 кульку) в 1,1-2,4 рази (табл. 2), при цьому критичне навантаження заїдання становить $P_{кр} = 2300-2400$ Н ($p_{кр} = 940-981$ Н).

За результатами експерименту ефективність впливу органічних металокомплексів при низьких навантаженнях на антифрикційні властивості проявляються за такою послідовністю за середніми значеннями двох стовпців (при осьових навантаженнях 300 і 573 Н):

$$IV > I > III > II > V$$

Отже, найкращі властивості на ЧКМТ проявив блакитний фталоціаніновий пігмент. У порівнянні з іншими комплексними сполуками характеристики блакитного фталоціанінового пігменту не є високі (ступінь окиснення центрального атома 3^+ , електроноакцепторні замінювачі відсутні, вміст S, O, N – 19,5%), окрім плоского хелатного вузла.

Отже, за результатами аналізу експериментальних даних рис. 2 та табл. 2 можна стверджувати, що найістотніший вплив – зниження зносу сталі при низьких навантаженнях – проявляє: при осьових навантаженнях 300 і 573 Н:

кут хелатного вузла > наявність в ліганді атомів S, O, N > вміст електроакцепторних груп > ступінь окиснення центрального атома.

Стосовно пігментів I, II, III в композиції з ПЕФ-130/110 займають проміжне положення у зносостійкості металічних поверхонь як при великих навантаженнях, так і при малих у порівнянні з двома іншими металокомплексами, а саме: діаметр плями зносу сталі ШХ-15 при використанні пластичного мастила, в якості загусника якого взятий пігмент I, становить 0,48 мм при нормальному навантаженні на одну кульку в теоретичній точці контакту 234 Н, що у 2 рази, II – 0,60 мм, що в 1,6 рази, III – 0,55 мм, що в 1,8 рази покращує зносостійкість в порівнянні з базовим ПЕФ-130/110. I, відповідно, при осьовому навантаженні на 1 кульку в теоретичній точці контакту 981 Н діаметр плями зносу при використанні пігментів I складає 1,89 мм, що на 46 % або в 1,85 рази, II – 1,65 мм, що на 52,9 % або в 2,12 рази, III – 2 мм, що на 42,9 % або 1,75 рази, IV – 2,5 мм, що на 28,6 %, або в 1,4 рази, V – 1,48 мм, що на 57,7 % або 2,36 рази покращує зносостійкість в порівнянні з базовим мастилом.

Отже, як бачимо при високих навантаженнях (за результатами середніх по двох колонках при осьових навантаженнях 1080 і 2300 Н) ефективність металокомплексів на протизносні властивості має дещо іншу послідовність, ніж при низьких навантаженнях:

$$V > II > I > III > IV$$

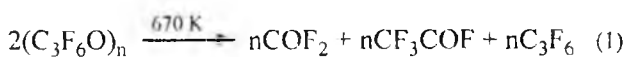
В результаті досліджень структури комплексних сполук, можна стверджувати, що активний яскраво-блакитний 5 "3" Ш проявляє найвищі протизносні властивості за рахунок найкращих параметрів структури, а саме високого ступеня окиснення комплексоутворювача, високого вмісту електроноакцепторних замісників, та вищого за середній вмісту іонів сульфуру, кисню та нітрогену (37 %).

Практично однакові параметри у барвалану чорного М та активного яскраво-блакитного 5 "3" Ш, і в результаті досліджень на протизносні властивості їх діаметр плями зносу практично однаковий як при високих, так і при низьких навантаженнях (табл. 2). Проте, як видно з рис. 2 і табл. 2, блакитний фталоціаніновий пігмент при збільшенні навантаження приводить до різкого зростання протизносних властивостей мастильної композиції і займає останнє положення відносно базового мастила. Це пояснюється тим, що за параметрами комплексних сполук цей пігмент має одним з найірших фізико-хімічних характеристик (окрім кута хелатного вузла) в ряду досліджених комплексів, що і відбивається на антифрикційних властивостях.

У результаті експерименту ефективність комплексних сполук при дослідженні на протизносні властивості при високих навантаженнях параметри змінюються за такою послідовністю (1080 і 2300 Н):

ступінь окиснення центрального атома > вміст електроакцепторних груп > наявність в ліганді атомів S, O, N > кут хелатного вузла.

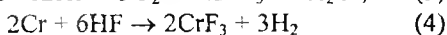
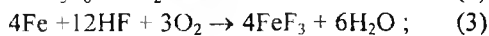
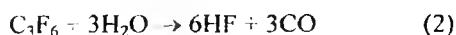
Такі результати пояснюються хемотрибологічними процесами, що протікають у контакті сталь-сталь, а саме тим фактом, що при температурах вище 673 К. які досяжні в точках



контакту сталь ШХ-15-сталь ШХ-15, ПФПЕ розкладається з виділенням газових продуктів, одним із яких є гексафторпропілен [13]:

При контакті з металевими поверхнями, такими як Ti, Fe, Mg, Cu, Al, Ag термоокислювальний розклад ПФПЕ знижується до 533 К, а Ni, Co до 643 К [13].

Високі протизношувальні і протизадирні властивості ПФПЕ пояснюються саме утворенням гексафторпропілену при терті в зоні контакту при термоокислювальній деструкції ПФПЕ, який, гідролізуючись до фтористоводневої кислоти, утворює на поверхні металічних поверхонь відповідну плівку із фториду металу, яка зменшує зношування і заїдання поверхонь, за схемами реакцій:



При використанні органічних пігментів (I-V),

можна стверджувати, що катіони, які містяться в металокомплексах Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} і які утворюють структуру безпосередньо з ПФПЕ в процесі тертя, будуть каталізувати процеси утворення плівки фторидів цих металів значно швидше, ніж плівки з фторидів заліза і хрому з базової сталі ШХ-15. Ця плівка зменшує зношування, при цьому досягається менші контактні температури. Стосовно протизадирних властивостей, то осьове навантаження, при якому виникає задир базового мастила ПФФ-130/110, становить 2300 Н, тоді як загушеного базового мастила III, IV комплексами виникає вже при 2400 Н, а загушеного I, II і V при 2500 Н. Отже, активний яскраво-блакитний 5"3"Ш і барвалан чорний М є найкращими протизадирними присадками в пластичних мастилах на основі перфторполієтерів при надвисоких критичних осьових навантаженнях (2300-2400 Н).

Таким чином, на поверхні сталі формується тришарова мастильна плівка з фторидів міді, хрому і заліза з органічних пігментів, фторидів заліза і хрому зі сталі ШХ-15 та безпосередньо шару із ПФПЕ (рис. 2, $p = 300 \div 1080$ Н). Перша плівка яка утворюється найшвидше з катіонів металокомплексу перешкоджає зносу при малих, а тришарова плівка – при високих навантаженнях [14]. Отже, можна стверджувати, що зношувальність металічних деталей буде залежати від швидкості утворення плівки із фториду металу для ПФПЕ, а її міцність буде залежати від товщини шару (шарів), та адгезії даної плівки до сталі.

Отже, органічні пігменти класу металокомплексів мають позитивний вплив як наповнювачі пластичних мастил на базові оливи – перфторполієтери з оптимальним вмістом 20 %, що підтверджено при випробуваннях на протизношувальні властивості на ЧКТМ. При використанні пігментів активного жовтого світлостійкого 2ЧТ, барвалану чорного М, аніонного коричневого 5"3"М, активного яскраво-блакитного 5"3"Ш та блакитного фталоціанінового пігменту як добавок до рідких олив можна стверджувати, що вони покращують антифрикційні властивості металічних поверхонь сталі ШХ-15 в 1,3-3,1 рази при нормальному навантаженні на 1 кульку $p_1 = 234$ Н і в 1,1-1,3 рази при $p_1 = 981$ Н.

Висновки

1. Створені нові пластичні мастильні матеріали. де в якості загущувачів використані мікрочастинки органічних пігментів, при машенні яких зносостійкість суміжних поверхонь сталі ШХ-15 покращуються відносно базової оливи ПФФ-130/110. При використанні мікрочастинок пігментів як добавок до рідких олив можна

стверджувати, що вони покращують протизношувальні властивості пари тертя сталь-сталь в 1,3-3,1 рази при нормальному навантаженні на 1 кульку $p_1 = 234 \text{ Н}$ і в 1,1-1,3 рази при $p_1 = 981 \text{ Н}$.

2. Найістотніший вплив при низьких навантаженнях на протизносні властивості мастил проявляють такі характеристики комплексів металів: кут хелатного вузла > наявність в ліганді

атомів S, O, N > вміст електроакцепторних груп > ступінь окиснення центрального атома

3. Комплекси металів активного яскраво-блакитного $5^{\text{d}}3^{\text{d}}\text{Ш}$ і барвалану чорного М є найкращими протизадирними присадками в пластичних мастилах на основі перфторполіетерів при надвисоких критичних осьових навантаженнях (2300-2400 Н).

Література

1. Синицын В.В. Подбор и применение пластичных смазок. – М.: Химия, 1969. - 376 с.
2. Зарубежные пластические смазки, стойкие к агрессивным средам / В.Г. Мельников, М.Б. Бакалейников, Т.В. Попкова, Р.Г. Платонова // Химия и технология топлив и масел. - 1991. - № 9. - С. 38-39.
3. Зарубежные высокотемпературные пластические смазки на основе перфторполиэфиров / В.Г. Мельников, Т.В. Попкова, М.Б. Бакалейников и др. // Химия и технология топлив и масел. - 1991. - № 11. - С. 34-37.
4. Новые высокотемпературные смазки на основе перфторполиэфиров и их работоспособность в подшипниках качения и скольжения / Р.И. Кобзова, Е.М. Никаноров, Т.К. Остовская, К.И. Климов // Химия и технология топлив и масел. - 1977. - № 8. - С. 31-33.
5. Пат. 3432432 (США). МКИ G 05 В 08 D.S. Pefluoropolyether greases thickened with metal – free phthalocyanine, John Dreher (США), 1967.
6. Луцишин Н.І. Перфторполієфіри – мастильні матеріали, що застосовуються в жорстких умовах тертя // Вісник Прикарпатського університету. Сер. Хімія. – 2004. – вип. 4. - С. 101-133.
7. Москаленко О.В. Органодитіофосфати металів: протизношувальні та біологічні властивості: Автореферат дис.... канд. хім. наук: 02.00.13. - К.: ІБОНХ НАНУ, 2000. - 20 с.
8. Ковтун Г.А. и др. Металосодержащие антиоксиданты к нефтепродуктам. – М.: Химия, 1978. - 50 с.
9. Ковтун Г.О., Суховеев В.В. Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю // Укр. хімічний журнал. - 2000. – т.66, № 9. - С. 22-26.
10. Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения // Сб. «Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдованьяскэ, 1975. - С. 33-36.
11. Сиренко Г.А., Смирнов А.С. Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // Вопросы трения, износа и смазки. - Новочерк. Политехн. Ин-т, 1969. - С. 38-42.
12. Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: залежність товщини плівки мінеральних олів від навантаження і температури // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – т. 7, № 3. - С. 593-600.
13. Перфторполиэфиры как основа смазочных материалов / В.Г. Мельников, Т.В. Попкова, Л.Б. Капустина, М.В. Диброва // Химия и технология топлив и масел. - 1990. - № 4. - С. 36-38.
14. Сіренко Г.О., Луцишин Н.І. Ефективність впливу органічних пігментів як загусників в пластичних мастилах на основі перфторполієфірів // Проблеми трибології. - 2004. - № 4. - С. 118-122.

Луцишин Н.І. – асистент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.