ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

В.И. Жорник

УДК 621.892.09

РЕФЕРАТ

ПЛАСТИЧНЫЙ СМАЗОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ, ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА, НАНОРАЗМЕРНАЯ ДОБАВКА, МЫЛЬНЫЙ ЗАГУСТИТЕЛЬ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, КОЛЛОИДНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, НАГРУЗОЧНАЯ СПОСОБНОСТЬ, РЕСУРС РАБОТОСПОСОБНОСТИ

Объект исследования – пластичные смазочные материалы на мыльном загустителе, модифицированные наноразмерными добавками. Предмет исследования – процессы структурообразования дисперсной фазы пластичных мыльных смазок, содержащих наноразмерные добавки, и их взаимосвязь с эксплуатационными свойствами смазки. Цель работы – разработка метода повышения эксплуатационных характеристик пластичных смазок, содержащих наноразмерные добавки.

В статье на примере литиевой пластичной смазки представлен механизм формирования структуры смазки с мыльным загустителем. Показано, что наноразмерные частицы добавки в зависимости от технологической схемы их введения в реакционную массу могут по-разному влиять на характер протекания процесса структурообразования дисперсной фазы пластичной смазки и свойства последней. Предложен новый метод введения наноразмерных добавок в реакционную массу, при котором частицы добавки выступают в качестве дополнительных центров структурообразования дисперсной фазы мыльной смазки и имплантируются во внутрь волокон из соли высокомолекулярной кислоты. В результате образуется разветвленная бинарная дисперсная фаза (наноразмерные частицы добавки и высокомолекулярная соль) с прочно зафиксированными и равномерно распределенными по всему объему смазки наноразмерными частицами добавки. Подобная структура дисперсной фазы пластичной смазки обусловливает ее улучшенную коллоидную стабильность и повышенную нагрузочную способность. Частицы наноразмерной добавки способствуют реализации эффекта трибомеханического модифицирования поверхности трения, увеличивая ресурс работоспособности смазки.

ABSTRACT

The mechanism of structure formation of soap thickener grease passing on the scheme sol-gel process is introduced. The influence of nanosized additive on the character of the structure formation of the dispersed phase of grease and its properties under the various technological schemes of the additive injection into the reaction mass is shown. The method of the nanosized additives injection in the reaction mass, wherein the particles of additive are as the additional centers of crystallization of the dispersed phase of soap grease and they are implanted inside the fibers of the salts of high molecular weight acid is developed. This provides the formation of ramified binary dispersed phase including the nanosized particles of the additive and high molecular weight salt. The nanosized particles of additive are uniformly dispersed in the grease and are fixed within the fibers of the dispersed phase. Such structure of the dispersed phase of the grease causes its improved colloidal stability, high load capacity and increased resource efficiency through the realization of effect of tribomechanical modification of friction surface.

Витебский государственный технологический университет

ВВЕДЕНИЕ

Свойства пластичного смазочного материала (ПСМ) зависят, в первую очередь, от основных его компонентов: дисперсионной среды (масла) и дисперсной фазы (загустителя). Двухфазная композиция – дисперсионная среда и дисперсная фаза – составляют так называемую базовую смазку, свойства которой могут улучшаться за счет применения функциональных присадок и добавок, вводимых обычно на стадии охлаждения смазочного материала. Наибольшее распространение в качестве загустителя получили соли высокомолекулярных кислот (мыла). Вводимые в состав ПСМ твердые, в том числе наноразмерные, добавки призваны выполнять роль противозадирых, противоизносных, антифрикционных, приработочных компонентов. Однако введение наноразмерных добавок в ПСМ представляет значительную технологическую сложность, что связано с характерной трехмерной структурой дисперсной фазы (ДФ) пластичных смазок и склонностью наноразмерных частиц к агрегированию. Формирование структуры пластичной смазки в общем случае проходит в две стадии: образование первичных мицелл (центров кристаллизации) с их дальнейшим ростом до макроассоциатов определенных размеров и взаимодействие образующихся дисперсных макроассоциатов друг с другом с образованием трехмерного структурного каркаса. При введении наноразмерной добавки в ПСМ после образования ДФ наночастицы остаются свободно мигрирующими в дисперсионной среде с возможностью соединяться в крупные агрегаты, а модифицированный подобным образом ПСМ характеризуется низкой коллоидной стабильностью и малым ресурсом работоспособности [1].

Цель настоящей работы состояла в разработке метода повышения эксплуатационных характеристик пластичных смазок, содержащих наноразмерные добавки. В задачи исследования входили анализ физико-химических процессов при формировании ДФ пластичных смазочных материалов на мыльных загустителях, исследование влияния наноразмерных добавок на структурообразование ДФ и разработка технологических приемов повышения коллоидной стабильности, нагрузочной способности и ресурса работоспособности ПСМ, модифицированных наночастицами.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Процесс формирования структуры дисперсной фазы пластичной смазки изучался на примере литиевой смазки Литол-24. В качестве наноразмерной добавки применялся наноалмаз, а именно: ультрадисперсная алмазно-графитовая шихта ША-А (ТУ РБ 100056180–2003). Модифицирование ПСМ наноразмерной добавкой осуществлялось по двум технологическим схемам: после окончания процесса кристаллизации ДФ и до начала кристаллизации ДФ. Изучение структурного каркаса смазок осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе Cam Scan фирмы «Oxford» (Великобритания) и сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Mira фирмы «Tescan» (Чехия). Отмывка дисперсной фазы смазок проводилась по методике [2]. Коллоидная стабильность оценивалась на приборе КСА по ГОСТ 7142–79, нагрузочная способность – на 4-шариковой машине трения по ГОСТ 9490–83. Триботехнические испытания проводились на машине трения, работающей по схеме возвратно-поступательного перемещения контактирующих тел, в соответствии с методикой, изложенной в работе [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

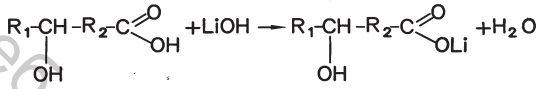
Технология получения пластичной литиевой смазки реализуется в реакционной камере и включает следующие основные стадии: нагрев определенной части масла, введение в него и расплавление высокомолекулярной 12-гидрооксистеариновой (12-St) кислоты, введение гидроокиси лития, нейтрализация, термообработка, охлаждение расплава введением оставшейся части масла, введение добавок и присадок, охлаждение до комнатной температуры, гомогенизация, фильтрация, деаэрация.

Рассмотрим подробнее золь-гель процессы, происходящие при получении пластичной литиевой смазки. Известно, что 12-St кислота представляет собой высокомолекулярную карбоксильную кислоту с гидроксильной группировкой у двенадцатого атома углерода. При комнатной температуре 12-St кислота представляет собой крупные белые гранулы с температурой плавления 85 – 90 °С. После введение кислоты в масло и нагрева до 90 °С она полностью расплавляется. При этом молекулы кислоты, представляющие собой поверхностно-активное вещество

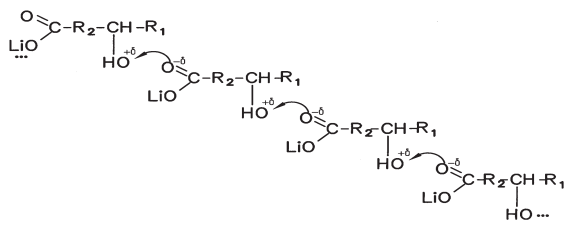
Витебский государственный технологический университет

(карбоксильная группировка и длинный углеводородный хвост), равномерно распределяются в объеме масла. Образуется изотропный расплав («истинный раствор») молекул кислоты в масле.

На следующем этапе процесса в реактор вводится водный раствор гидроокиси лития, и протекает реакция нейтрализации по схеме



При этом дипольные молекулы кислоты, реагируя со щелочью, образуют слабополярные молекулы литиевой соли 12-St кислоты, равномерно распределенные в объеме реакционный массы, формируются золи мыла в масле. При последующей термической обработке происходит удаление несвязанной воды из реакционной массы и повышается объемная концентрация дисперсной фазы в коллоидном растворе. При температуре в реакторе 205 – 210 °С появляется полный изотропный расплав, при этом молекулы соли приобретают возможность перемещаться и принимать более энергетически выгодное положение. Под воздействием ван-дер-ваальсовых сил, водородных связей, ионных и ковалентных взаимодействий происходит интенсивное образование контактов между частицами первичной структуры (золями) и формирование структуры второго типа – достаточно устойчивой трехмерной сетки (гелеобразование). Механизм образования структур такого вида предположительно можно объяснить следующим образом. При получении литиевой соли 12-St кислоты кислород ацила соли взаимодействует с водородом гидроксильной группы, расположенной у 12-го атома углерода углеводородного радикала соседней молекулы соли по следующей схеме:



Введение холодного масла путем резкого охлаждения «замораживает» сформировавшуюся пространственную структуру, и образуется устойчивый каркас пластичной смазки. В процессе дальнейшего медленного охлаждения масло проникает в структурный каркас и удерживается там за счет капиллярных и адгезионных сил, происходит «набухание» смазки. После охлаждения реакционной массы до 120 °С вводятся вязкостные присадки, а затем осуществляются гомогенизация, фильтрация и деаэрация ПСМ.

Характерная волокнистая структура пластичных смазок создает значительные сложности для равномерного распределения наночастиц добавки по всему объему смазочного материала. Применение для диспергирования наночастиц в пластичных смазках высокоэнергетических диспергирующих устройств невозможно, так как в процессе диспергирования будет происходить интенсивное механическое разрушение структуры ДФ смазки. Также значительное влияние оказывает тот факт, что наночастицы находятся в окружении молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ). Гидрофобные «хвосты» молекул ПАВ повернуты во внешнюю среду, и волокно образовано молекулами, у которых углеводородные гидрофобные «хвосты» также направлены в сторону периферии. Таким образом, при введении наночастиц в пластичную смазку происходит их адгезионное взаимодействие с волокном по гидрофобным поверхностям. Это взаимодействие отчасти связывает некоторую долю частиц нанодобавки с волокнами ДФ смазки, однако не препятствует их агломерирующему взаимодействию с другими частицами, свободно мигрирующими в дисперсионной среде. Схема взаимодействия наночастиц со структурным волокном дисперсной фазы и микроструктура дисперсной фазы литиевой смазки с наноразмерной добавкой, введенной в состав смазки после окончания процесса кристаллизации дисперсной фазы, показаны на рисунке 1.

На представленных иллюстрациях видны агломераты частиц наноалмаза с размерами 0,1 – 1 мкм, при этом различима их зернистая структура с зернами 10 – 30 нм (рис. 1, *г*). Отдельно расположенные агломераты наночастиц отсутствуют, все они контактируют с волокном дисперсной фазы, однако связь этих агломератов с волокнами высокомолекулярной соли, судя по внешнему виду структуры, непрочная.

Витебский государственный технологический университет

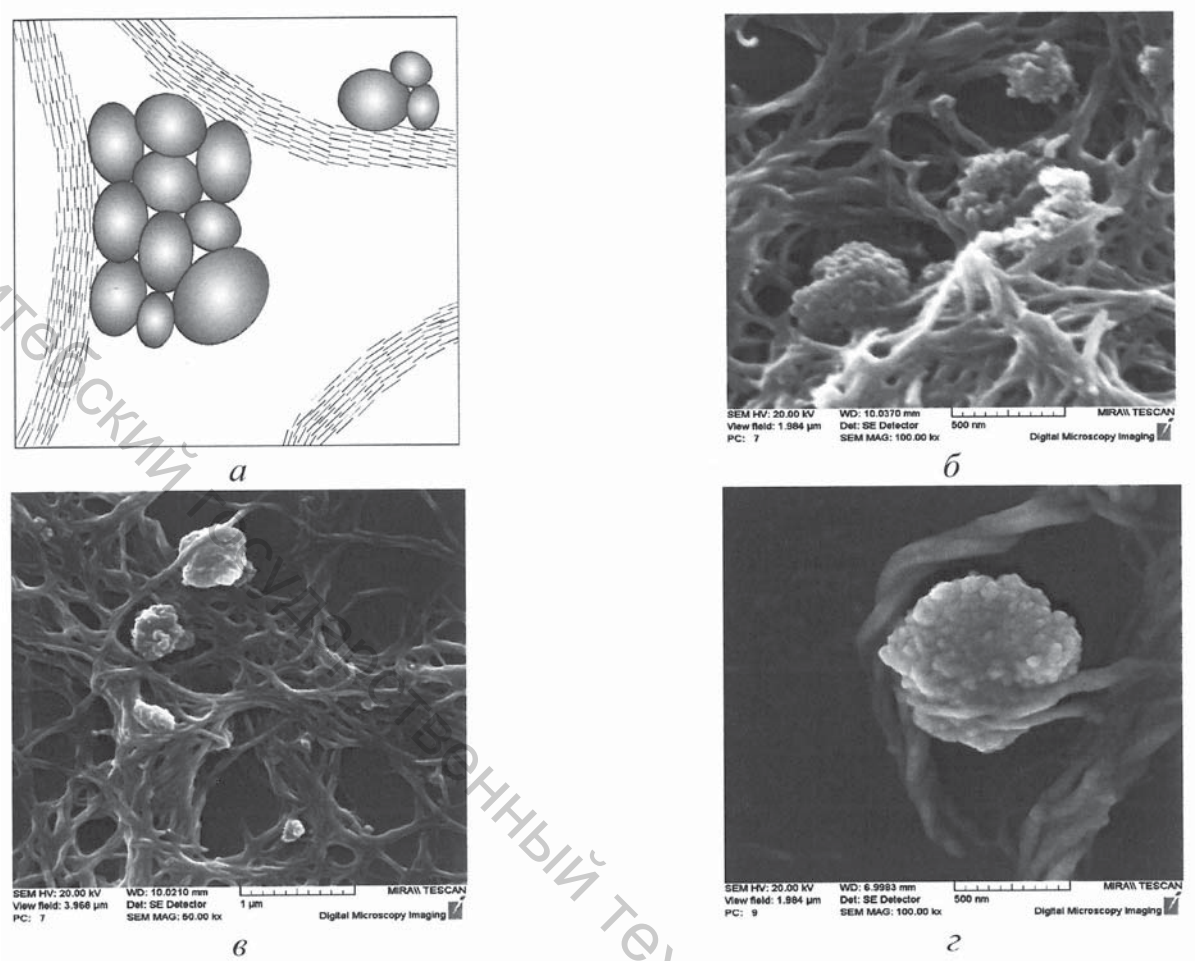


Рисунок 1 – Схема взаимодействия наночастиц с волокном ДФ (а) и микроструктура дисперсной фазы литиевой смазки с добавкой наноалмазов, введенной после окончаний процесса кристаллизации ДФ (б, в, г)

При введении наночастиц добавки в реакционную массу до начала кристаллизации ДФ процесс структурообразования ПСМ идет по несколько иному механизму. Вначале, вводя в масло и энергично диспергируя добавку, добиваются равномерного распределения наноразмерной фракции в дисперсионной среде. После введения и расплавления 12-St кислоты происходит осаждение молекул кислоты на частицах нанодобавки за счет сложных физико-химических и сорбционных процессов, протекающих на поверхности наночастиц. При этом происходит образование изотропного расплава («истинного раствора») в виде частиц нанодобавки с присоединенными к ним молекулами кислоты, а также несвязанных молекул 12-St кислоты. В процессе омыления реакция нейтрализации идет как с несвязанными молекулами кислоты, так и на поверхности наночастиц. Реакция гелеобразования происходит уже не только между отдельными молекулами мыла (золями), но и между наночастицами или агломератами наночастиц добавки, благодаря связанным с ними молекулам мыла. Наночастицы покрываются оболочкой структурированных солей высокомолекулярных кислот, и дальнейший рост волокон ДФ идет от поверхности частиц. Происходит пространственная сшивка волокон структурного каркаса узловыми образованиями, содержащими наночастицы добавки (рис. 2, *а*). Наноразмерные частицы содержатся в загустителе полученного смазочного материала, образуя при этом бинарную дисперсную фазу (связанные адсорбционными силами наноразмерные частицы добавки и высокомолекулярная соль), которая отличается от дисперсной фазы простых

Витебский государственный технологический университет

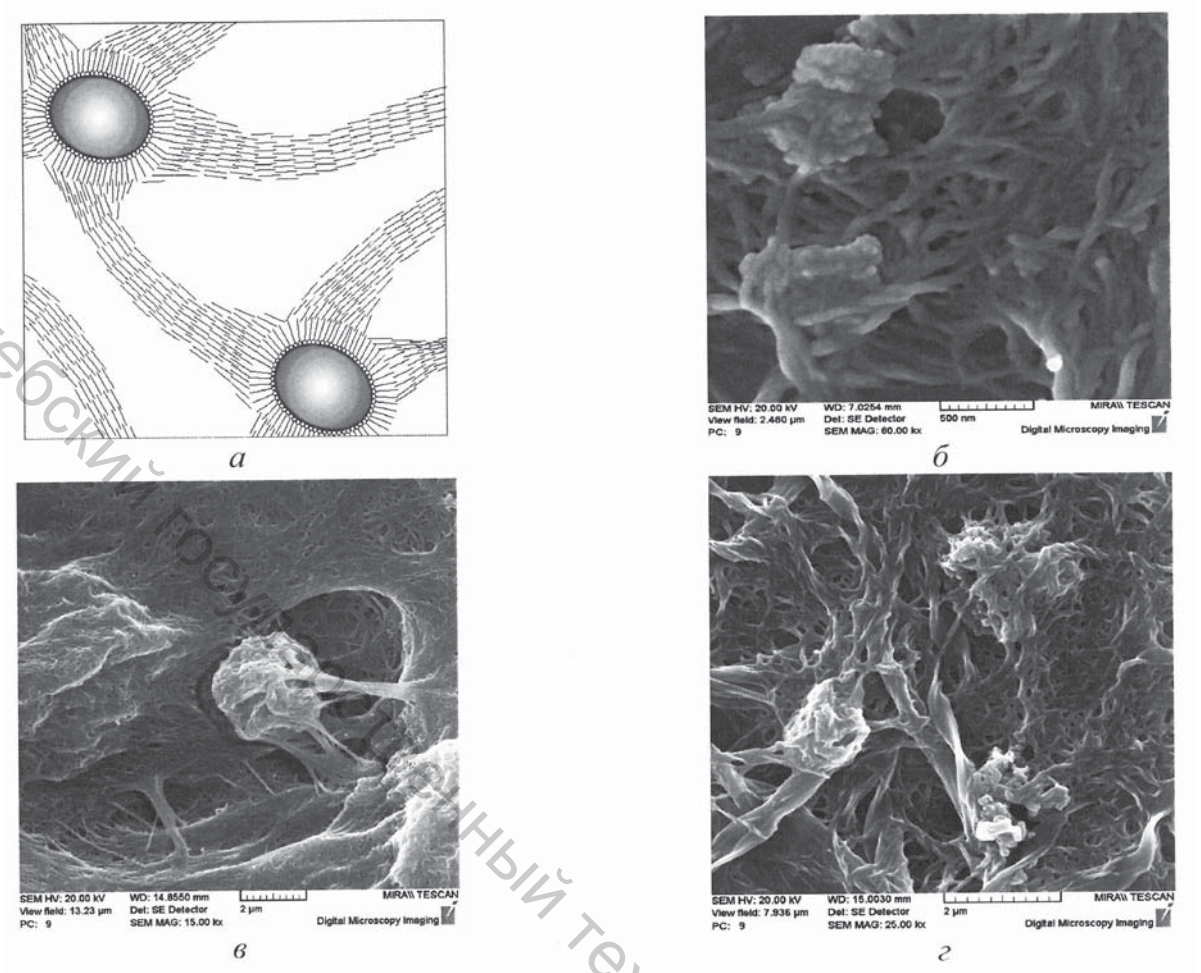


Рисунок 2 – Схема взаимодействия наночастиц с волокном ДФ (а) и микроструктура ДФ литиевой смазки с добавками наночастиц, введенными в реакционную массу до начала кристаллизации ДФ (б,в,г)

мыльных загустителей. При этом образуется разветвленный коротковолокнистый каркас ДФ с прочно зафиксированными в нем и равномерно распределенными по всему объему смазочного материала наноразмерными частицами (рис. 2 *б, в, г*). В данном случае наноразмерные твердые частицы выступают не только в качестве функциональной (противозадирной, антифрикционной или противоизносной) добавки, но и являются неорганическим загустителем.

Различие в структуре дисперсной фазы ПСМ, модифицированных наноразмерными добавками по разным технологическим схемам, предопределяет отличие и в их свойствах. В частности, коллоидная стабильность смазки Литол-24, модифицированной по варианту 1 (введение наночастиц добавки после формирования ДФ), составила 7,8 %, а для смазки Литол-24, модифицированной по варианту 2 (введение наночастиц добавки до начала кристаллизации ДФ), этот показатель соответствовал 4,5 %. Нагрузка сваривания смазки Литол-24, модифицированной по варианту 1, составила 1520 Н, а для смазки Литол-24, модифицированной по варианту 2, – 1950 Н.

На рисунках 3 и 4 представлено изменение коэффициента трения пар «отожженная сталь 45 – закаленная сталь 45» и «закаленная сталь 45 – закаленная сталь 45» в присутствии смазки Литол-24+ША-А, приготовленной по двум вышеуказанным технологическим вариантам. Из представленных данных видно, что применение технологической схемы создания пластичной смазки с наноразмерными добавками по варианту 1 без их прочного закрепления в структурном каркасе ДФ не обеспечивает длительного

Витебский государственный технологический университет

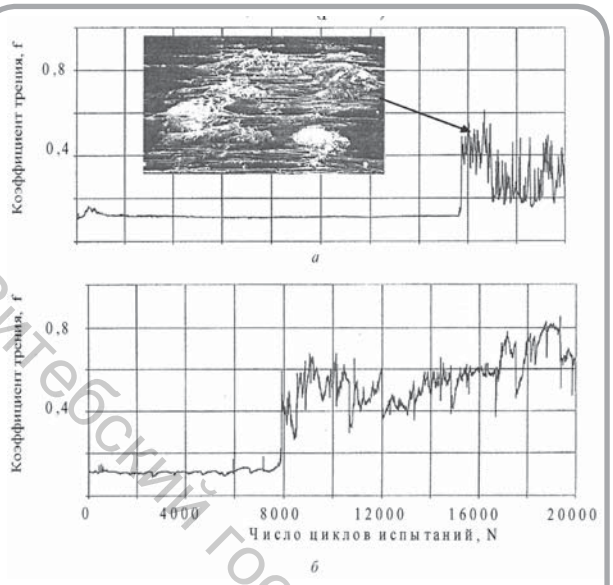


Рисунок 3 – Изменение коэффициента трения в процессе испытаний при давлении p = 20 МПа отожженной стали 45 (НВ 250-270) (а) и закаленной стали 45 (HRC 42-45) (б) в присутствии смазки Литол-24+ША-А, изготовленной по варианту 1 (контртело – закаленная сталь 60Г твердостью HRC 58-60)

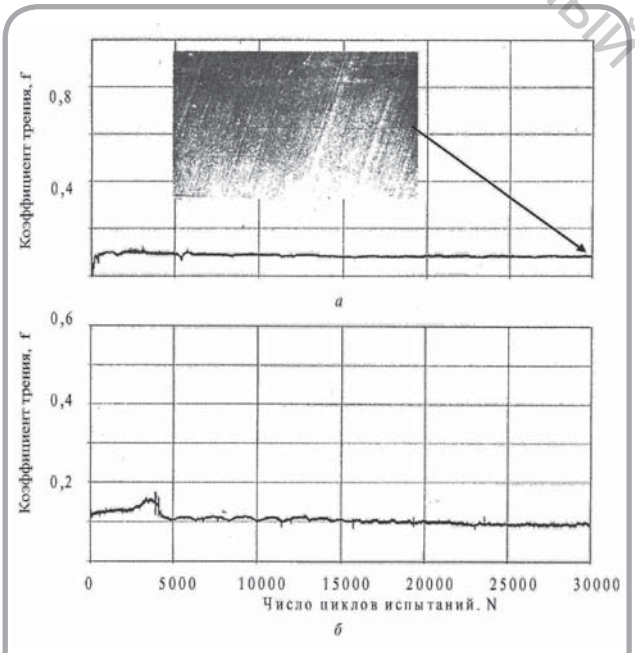


Рисунок 4 – Изменение коэффициента трения в процессе испытаний при давлении p = 20МПа отожженной стали 45 (НВ 250-270) (а) и закаленной стали 45 (HRC 42-45) (б) в присутствии смазки Литол-24+ША-А, изготовленной по варианту 2 (контртело – закаленная сталь 60Г твердостью HRC 58-60)

сохранения высоких антифрикционных свойств смазки, и резкое возрастание коэффициента трения наступает уже после 8000 циклов для закаленной и 16000 циклов для отожженной стали 45 (рис. 3), в то время как имплантация наноразмерных алмазосодержащих частиц в структуру дисперсной фазы позволяет сохранить высокие триботехнические свойства смазки на протяжении всего периода испытаний, соответствовавшего 30000 циклов (рис. 4).

Причина непродолжительного ресурса работоспособности ПСМ, модифицированного по варианту 1, обусловлена тем, что при работе пары трения дисперсная фаза смазки испытывает в зоне трения интенсивное деструктирующее воздействие, в результате которого происходит разрушение ее длинноволокнистой структуры. При этом агрегаты наночастиц алмаза, прочно не закрепленные в структурном каркасе, попадая в зону трибоконтакта, в которой развиваются высокие температуры, склонны к коалесценции с образованием крупных твердых частиц, оказывающих абразивное действие на трущиеся поверхности с повышением коэффициента трения и интенсивности изнашивания.

При получении пластичной смазки, модифицированной по варианту 2, более продолжительный ресурс работоспособности ПСМ предопределен, во-первых, тем, что в этом случае формируется более разветвленная коротковолокнистая структура дисперсной фазы, обеспечивающая большую маслоудерживающую способность и, следовательно, большую нагрузочную способность смазочного материала. Во-вторых, при разрушении структурного каркаса наноразмерные частицы алмаза, закрепленные в волокнах ДФ, высвобождаются и попадают в зону трения в активном состоянии, сохранив свои сверхмалые размеры, что предопределяет отсутствие абразивного действия со стороны алмазосодержащих частиц добавки.

При этом они способны оказывать модифицирующее действие на поверхность трения через протекание процессов интенсивного пластического деформирования вершин микронеровностей с реализацией эффекта трибомеханического модифицирования [4, 5]. Это определяет повышенные противозадирные и противоизносные свойства ПСМ, модифицированной наноразмерными добавками по вариан-

Витебский государственный технологический университет

ту 2. При этом также следует иметь в виду, что большая разветвленность ДФ обусловливает повышенную вязкость смазочного материала, что снижает его прокачиваемость через каналы системы смазки узла трения. В связи с чем выбор того или иного варианта реализации технологии получения модифицированной наноразмерными добавками пластичной смазки следует осуществлять с учетом особенностей функционирования узла трения.

ВЫВОДЫ

В работе на примере литиевой пластичной смазки представлен механизм формирования структуры ПСМ с мыльным загустителем, протекающий по схеме золь-гель процесса, с образованием устойчивого трехмерного структурного волокнистого каркаса дисперсной фазы из литиевой соли высокомолекулярной 12-гидрооксистеариновой кислоты. Показано, что наноразмерные частицы добавки в зависимости от технологической схемы их введения в реакционную массу могут по-разному влиять на характер протекания процесса структурообразования дисперсной фазы ПСМ и свойства последней. Различие в структуре дисперсной фазы ПСМ, модифицированных наноразмерными добавками по разным технологическим схемам, предопределяет отличие и в их свойствах. В частности, коллоидная стабильность смазки Литол-24, модифицированной по варианту введения наночастиц добавки после формирования ДФ, составила 7,8 %, а для смазки Литол-24, модифицированной по варианту введения наночастиц добавки до начала кристаллизации ДФ, этот показатель соответствовал 4,5 %. Нагрузка сваривания для этих вариантов смазки Литол-24 равнялась соответственно 1520 Н и 1950 Н. При введении наноразмерных алмазно-графитовых частиц в реакционную массу после завершения процесса кристаллизации дисперсной фазы агрегаты наночастиц добавки остаются в составе дисперсионной среды (масло), будучи слабо связанными с волокнами ДФ (соль высокомолекулярной кислоты). В результате в процессе триботконтактирования пары трения в присутствии такой смазки может наблюдаться образование крупных абразивных частиц из агломератов наночастиц добавки, снижающих ресурс работоспособности ПСМ. При введении наноразмерных алмазосодержащих добавок в реакционную массу до начала процесса формирования структурного каркаса ДФ наночастицы добавки выступают в качестве активных центров структурообразования ДФ и имплантируются во внутрь волокон из соли высокомолекулярной кислоты. В результате образуется разветвленная бинарная ДФ (наноразмерные частицы добавки и высокомолекулярная соль) с прочно зафиксированными и равномерно распределенными по всему объему ПСМ наноразмерными частицами добавки, обусловливающая повышенную коллоидную стабильность смазки. Масляная пленка подобного ПСМ характеризуется повышенной нагрузочной способностью. В процессе трибовзаимодействия входящие в состав волокон дисперсной фазы наночастицы высвобождаются и попадают в зону трения в активном состоянии, сохранив свои сверхмалые размеры и реализуя эффект трибомеханического модифицирования поверхности трения, что обусловливает увеличенный ресурс работоспособности ПСМ с бинарной дисперсной фазой. Пластичные смазки с бинарной ДФ, содержащей наноразмерные алмазосодержащие частицы, могут эффективно применяться в тяжелонагруженных узлах трения мобильных машин и технологического оборудования, работающих при повышенных температурах.

Витебский государственный технологический университет

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Комаров А.И., Сенють В.Т. (2011). Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. Минск: Беларус. навука, 527 с.

2. Чекан В.А., Маркова Л.В., Пинчук Т.И., Ивахник А.В. (2005). Разработка методики препарирования пластичных смазок для исследования их структурного каркаса методом сканирующей электронной микроскопии. Заводская лаборатория, (10), с. 19–21.

3. Караваев М.Г., Кукареко В.А. (2001). Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением. Надежность машин и технических систем (1), с. 37–39.

4. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Камко А.И. (2006). Формирование износостойких поверхностных структур и механизм фрикционного разрушения при трении в среде смазочного материала, модифицированного ультрадисперсными алмазографитовыми добавками. Ч. 1. Триботехнические свойства. Трение и износ, (1), с. 61–68.

5. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Камко А.И. (2006). Формирование износостойких поверхностных структур и механизм фрикционного разрушения при трении в среде смазочного материала, модифицированного ультрадисперсными алмазографитовыми добавками. Ч. 2. Модель разрушения. Трение и износ. (2), с. 196–200.

Витебский государственный технологический университет

Статья поступила в редакцию 05.11.2013 г.