

УДК 669.018.95

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНОЙ СМАЗКИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНАТА КАЛЬЦИЯ

*д-р техн. наук, доц. В.И. ЖОРНИК; канд. техн. наук А.В. ИВАХИН
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск);
канд. техн. наук, доц. А.В. ДУДАН; А.А. ГУЩА
(Полоцкий государственный университет)*

Исследуются особенности структуры дисперсной фазы и свойства комплексной сульфонат кальциевой смазки, полученной на основе химически синтезированных наноразмерных частиц кристаллической модификации карбоната кальция (кальцита). Разработанная смазка является универсальной смазкой для подшипников качения и скольжения машин и оборудования, работающих при низких и средних скоростях в условиях повышенной влажности. Показаны перспективные области применения разработанной смазки.

Введение. Модифицирование пластичных смазок введением в их состав функциональных добавок – один из эффективных способов улучшения свойств пластичных смазочных материалов. В настоящее время все большую актуальность приобретает использование в качестве подобных добавок наноразмерных компонентов различной природы. При этом наноразмерные частицы добавки вводятся в состав смазочного материала в виде агрегатов наночастиц, которые необходимо диспергировать для активации их структурообразующих качеств и улучшения реологических и трибологических свойств смазки [1–3]. Подобный подход относится к физическим принципам модифицирования смазочных материалов наноконпонентами [1].

Однако для случая использования физического принципа модифицирования смазочных материалов наноразмерными компонентами следует учитывать ряд негативных аспектов, к числу которых относятся необходимость проведения сложной и трудоемкой операции по диспергированию агрегатов наночастиц и равномерному распределению последних по объему реакционной массы, а также разрушение волокнистой структуры дисперсной фазы при длительной эксплуатации узла трения. Наряду с проблемами, обусловленными агрегированием наночастиц добавки, необходимо также соблюдать ряд требований, связанных с обеспечением химической чистоты вещества нанодобавки. Повысить степень управляемости процессом структурообразования смазочного материала, модифицированного наночастицами, можно в случае использования химического принципа модифицирования, при котором наночастицы добавки химически синтезируются в реакционной массе непосредственно в процессе получения смазочного материала [4].

Высокощелочные сульфонаты кальция, являющиеся основой для получения сульфонатных смазок, широко используются в качестве моющих и диспергирующих присадок к моторным маслам, а также ингибиторов коррозии. В сульфонатных присадках аморфные частицы карбоната кальция с размером 2...15 нм стабилизированы в масле сульфонатом кальция, образуя светлые и чистые дисперсии малой вязкости. Простейшим способом получения пластичных смазочных материалов (ПСМ) из сульфонатных соединений является их обработка при определенных условиях активными агентами, преобразующими аморфный карбонат кальция в одну из кристаллических его модификаций (кальцит), размеры частиц которого составляют 15...50 нм, без образования волокнистой структуры дисперсной фазы. Подобные ПСМ обладают хорошими антикоррозионными, противозадирными и противоизносными свойствами при высокой температуре каплепадения, однако характеризуются низкой механической стабильностью, плохой прокачиваемостью при низких температурах, что ограничивает область их применения [5].

Эффективным направлением повышения реологических свойств сульфонат кальциевых ПСМ выступает формирование их дисперсной фазы на основе комплексных солей с образованием тиксотропных высокоструктурированных коллоидных дисперсий.

Методика проведения исследований. Изучение инфракрасных спектров образцов смазки проводилось на ИК-спектрометре M2000 Series фирмы MIDA (США) с обработкой спектров с помощью программы GRAMS/32 фирмы Galactic (США). Критическая нагрузка и нагрузка сваривания для смазочного материала определялись на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75. Механическая стабильность смазочного материала оценивалась по изменению пенетрации после 10000, 50000 и 100000 циклов нагружения в соответствии с методикой DIN ISO 2137. Температура каплепадения определялась по ГОСТ 6793-74. Исследование структуры дисперсной фазы ПСМ осуществлялось с использованием средств сканирующей электронной микроскопии по методике [6].

Результаты исследований и их обсуждение. Строение высокощелочных сульфонатных присадок в углеводородной среде представляет мицеллы, внутренняя часть которых состоит из полярных групп, а внешняя – из ориентированных наружу углеводородных радикалов. Такое мицеллообразование в неводной среде является результатом действия сил притяжения между полярными группами поверхностно-активных веществ и взаимодействия радикалов с растворителем. Размеры частиц карбоната CaCO_3 в большинстве присадок обычно не превышают ~5 нм. Изучение структуры CaCO_3 в коллоидных частицах

с помощью ИК-спектроскопии показывает, что существует четыре формы CaCO_3 : аморфная и три кристаллических (кальцит, фатерит и арагонит). В природе CaCO_3 чаще всего встречается двух типов: кальцит и арагонит, фатерит – менее стойкая форма и в обычных условиях легко переходит в кальцит. Карбонат кальция поглощает инфракрасное излучение в областях $699\text{--}745$, $842\text{--}874$ и $1070\text{--}1084\text{ cm}^{-1}$. Каждой полиморфной модификации карбида кальция соответствует свой пик максимальной адсорбции, в частности, у аморфного CaCO_3 пик поглощения наблюдается при 860 cm^{-1} , у фатерита – 745 , 859 и 1070 cm^{-1} , у кальцита – при 713 , 874 cm^{-1} (сильная полоса) и обертона при 1084 cm^{-1} . Ядра CaCO_3 в частичках сульфата кальция (присадки) имеют некристаллическую (аморфную) структуру, что подтверждается широкоугольными рентгеновскими снимками, в которых присутствует сильный пик поглощения приблизительно при 860 cm^{-1} , характерный для аморфного CaCO_3 [7].

Полученные ИК-спектры сульфатных присадок С-150 (щелочное число 150) производства ОАО «Нафтан» (Республика Беларусь) и К-314 (щелочное число 314) производства НПП «Квалитет» (Российская Федерация) представлены на рисунках 1, а, б соответственно.

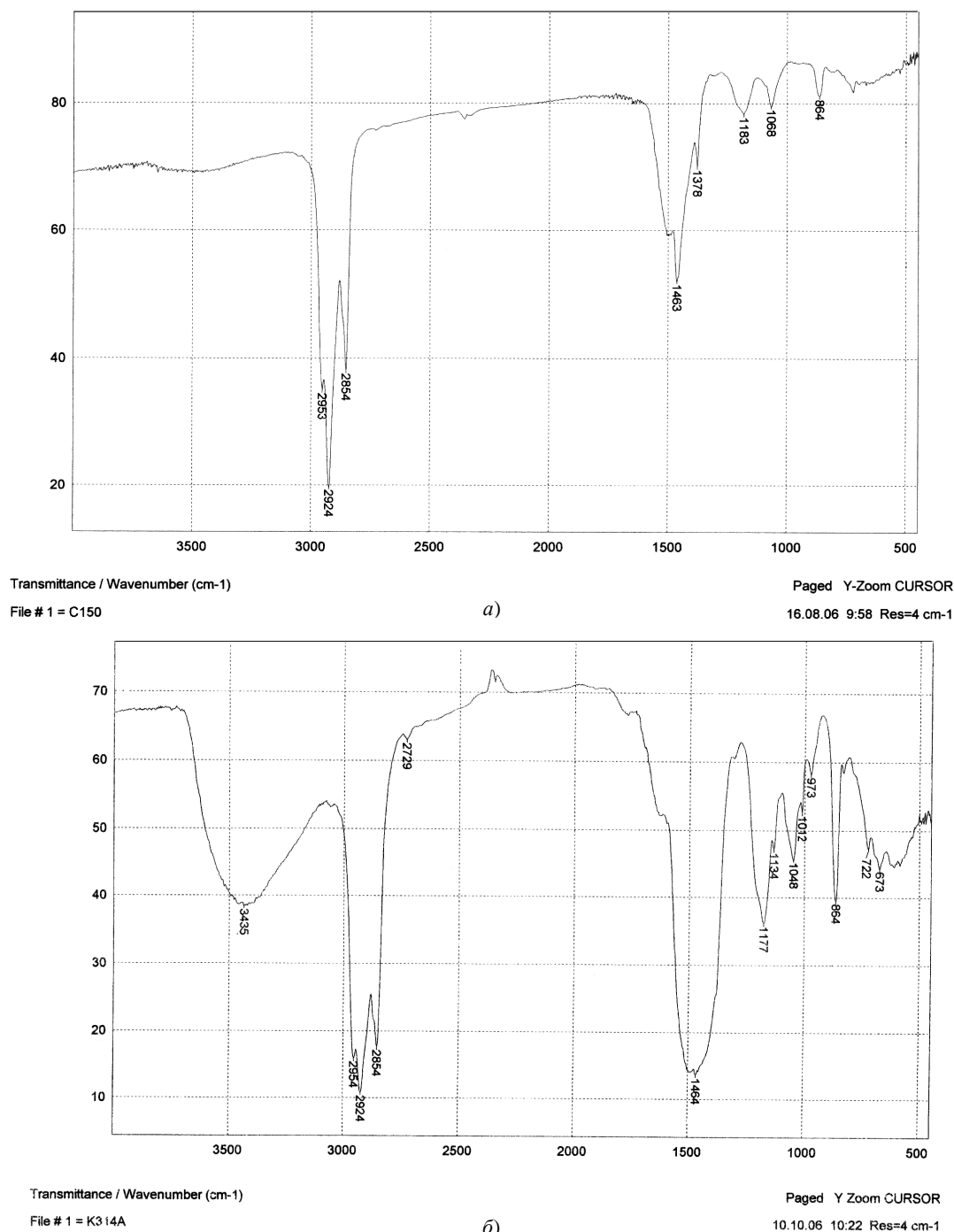


Рис. 1. ИК-спектры сульфатных присадок С-150 (а) и К-314 (б)

Инфракрасные спектры сульфонатных присадок (см. рис. 1) свидетельствуют о наличии полосы поглощения 864 см^{-1} и отсутствии других полос, характерных для остальных модификаций CaCO_3 , что подтверждает наличие в присадках С-150 и К-314 карбоната кальция в аморфном состоянии.

В комплексных сульфонат кальциевых дисперсиях отдельные микромицеллы с индивидуальным наноразмерным ядром в составе нескольких солей и стабилизирующей оболочкой из сульфоната кальция и кальциевой соли 12-гидрооксистеариновой кислоты образуют макромицелярную трехмерную структуру, то есть непосредственно дисперсную фазу, которая может быть использована для приготовления пластичных смазок.

Для получения комплексных сульфонат кальциевых (kSulCa) ПСМ характерен химический принцип модифицирования наночастицами дисперсной фазы, в соответствии с которым сначала синтезируются центры кристаллизации в виде аморфноподобных частиц карбоната кальция (фатерита), затем они покрываются высокомолекулярной оболочкой, происходит переход аморфного центра в кристаллическую модификацию карбоната кальция (кальцит) (на рисунке 2 это отражает снижение пика $2\theta = 18^\circ$ и синхронное повышение пика $2\theta = 29^\circ$), рост волокон и формирование трехмерной структуры дисперсной фазы.

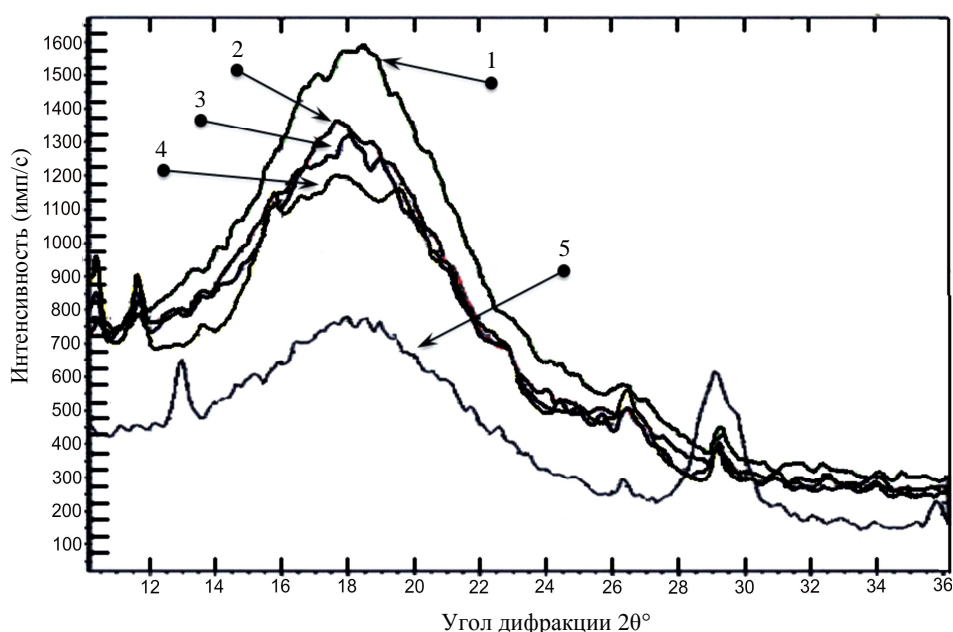


Рис. 2. Рентгенограммы kSulCa смазки на различных стадиях получения:
1 – 90 °C; 2 – 130 °C; 3 – 180 °C; 4 – 235 °C; 5 – готовая смазка

Для получения комплексной сульфонат кальциевой смазки с повышенными свойствами необходимо добиваться степени перехода аморфного карбоната кальция CaCO_3 в его кристаллическую кальцитную модификацию, характеризующуюся полосой поглощения ИК-спектра при 874 см^{-1} , до уровня более 60...70 %.

Структура единичного элемента дисперсной фазы kSulCa пластичной смазки представляет собой микромицеллу в виде нанокальцитного ядра (размером до 200 нм) и тонких игольчатых кристаллов кальция толщиной порядка 100 нм и длиной 1...5 мкм (рис. 3).

Единичные элементы дисперсной фазы скрепляются остатками фатерита и аморфноподобной модификации карбоната кальция в отдельные конгломераты микронных размеров (рис. 4, а). Они представляют собой макромицелярную трехмерную структуру и за счет сил различного межмолекулярного взаимодействия, в свою очередь, образуют в совокупности дисперсную фазу смазки (рис. 4, б).

Уникальное строение дисперсной фазы kSulCa ПСМ обеспечивает значительно более высокий уровень ее механической стабильности (испытания по ГОСТ 19295-73) по сравнению с комплексной литиевой (kLi) и комплексной кальциевой (kCa) смазками.

Механическая стабильность пластичных смазок различного состава проиллюстрирована в таблице.

Микроструктура дисперсной фазы kSulCa ПСМ до и после испытаний, показанная на рисунке 5, свидетельствует о том, что ее изменения в процессе испытаний незначительны.

Определение противозносных и противозадирных свойств ПСМ проводилось на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75, нагрузочные кривые представлены на рисунке 6.

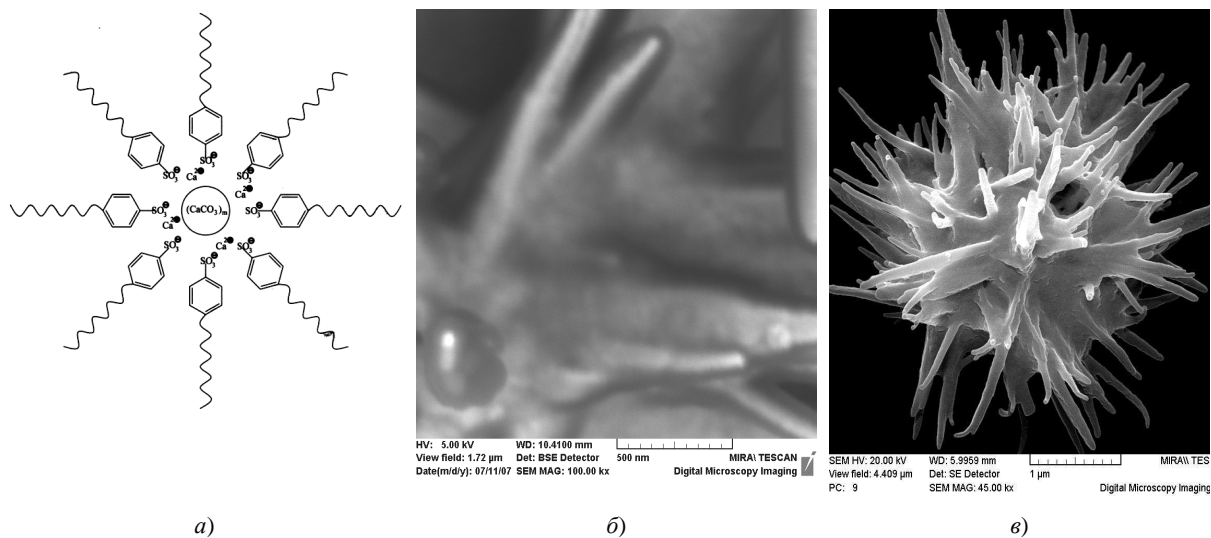


Рис. 3. Модель (а) и микроструктура мицеллы kSulCa смазки (б, в)

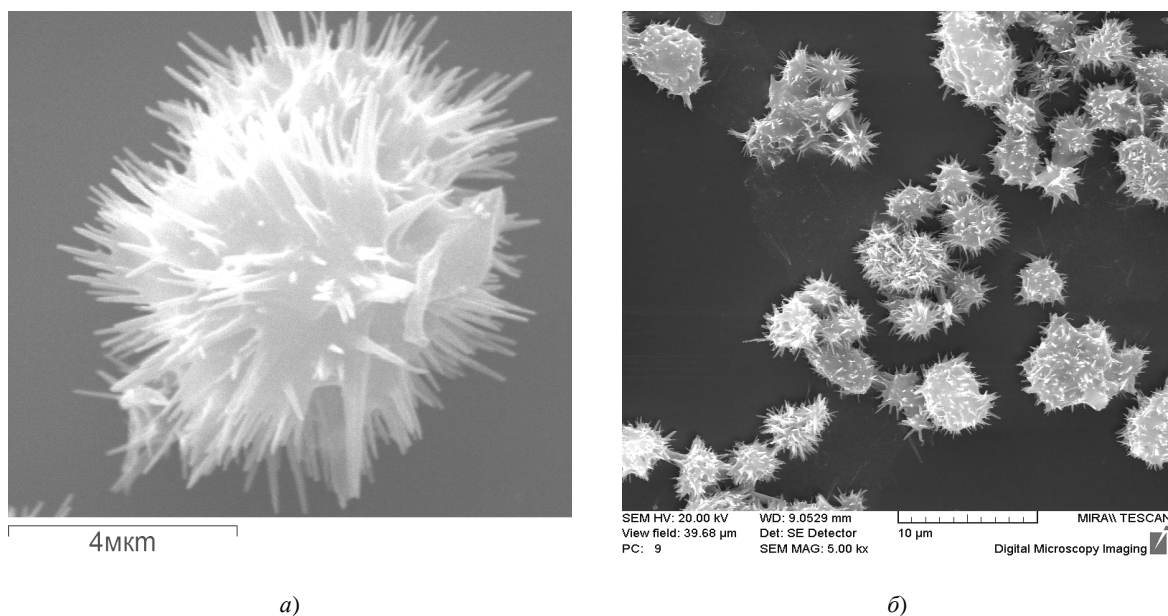


Рис. 4. Макромицелла (а) и структурированный подвижный каркас (б) дисперсной фазы kSulCa смазки

Механическая стабильность пластичных смазок различного состава

Количество циклов нагружения	Изменение пенетрации за период испытаний, 10^{-1} мм		
	kLi ПСМ с пакетом добавок	kCa ПСМ с пакетом добавок	kSulCa ПСМ
10 000	62	145	5
50 000	70	180	5
100 000	95	193	8

Из представленных данных видно, что kSulCa ПСМ обладает наиболее высоким уровнем противоизносных и противозадирных свойств. Так, критическая нагрузка составляет 2520 Н, а нагрузка сваривания – 6200 Н. Нагрузочная кривая kSulCa ПСМ практически не имеет скачков, носит равномерно возрастающий характер, что свидетельствует об отсутствии задиrow и равномерном изнашивании шаров.

Полученный по разработанной технологии kSulCa ПСМ обладает высокой термостойкостью, температура его каплепадения составляет 320 °С.

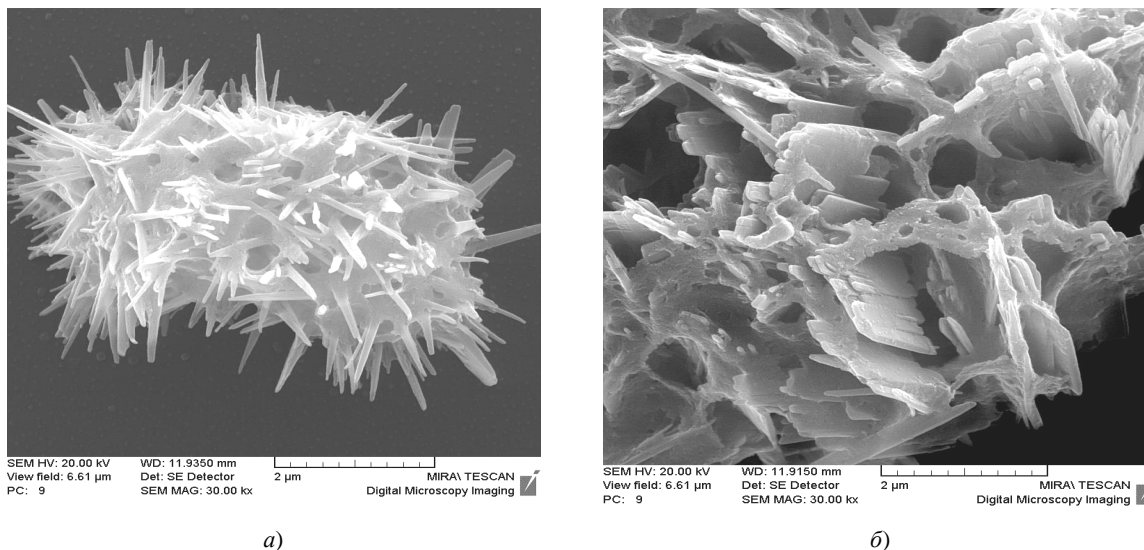


Рис. 5. Микроструктура дисперсной фазы kSulCa ПСМ до испытаний (а) и после (б)

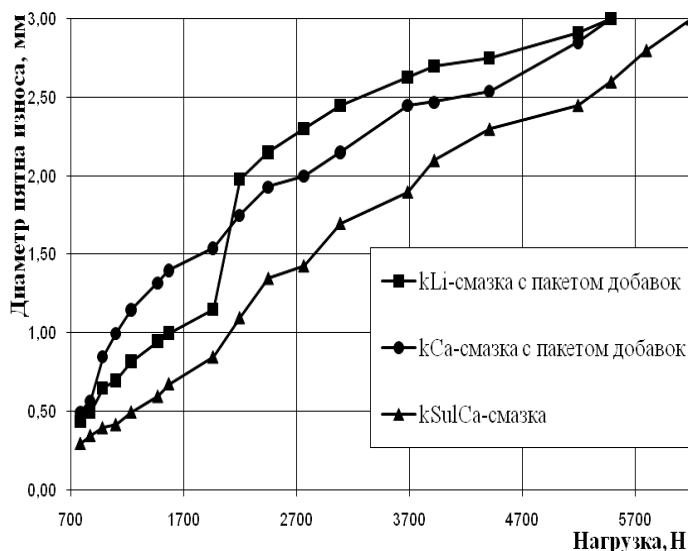


Рис. 6. Нагрузочные кривые пластичных смазок различного состава

Заключение. Химический синтез центров кристаллизации дисперсной фазы kSulCa ПСМ обеспечивает химическую чистоту и стабильность размеров наночастиц дисперсной фазы, высокую степень упорядоченности ее структуры, что в значительной степени предопределяет повышенные эксплуатационные характеристики kSulCa ПСМ. Форма структурированного подвижного каркаса дисперсной фазы kSulCa ПСМ обуславливает высокую ее адаптивность к уровню механической и термической нагруженности трибосопряжения. По совокупности эксплуатационных параметров (термостойкость, механическая и коллоидная стабильность, водостойкость, смазывающая способность, прокачиваемость и др.) kSulCa ПСМ существенно превосходят своих предшественников, в том числе комплексные литиевые, комплексные кальциевые, комплексные алюминиевые и полимочевинные смазки. Особенно эффективно использование kSulCa ПСМ в узлах трения, работающих в экстремальных условиях (при высоких (до 240 °С) температурах, в контакте с соленой водой, при высоких ударных нагрузках).

Разработанная смазка OIMOL KSC WR 2 (ТУ BY 190410065.017-2014) является универсальной смазкой для подшипников качения и скольжения машин и оборудования, работающих при низких и средних скоростях в диапазоне температур от -30 до +200 °С (кратковременно до +230 °С) в условиях повышенной влажности (до 100 %), что делает ее перспективной для использования в широком диапа-

зоне нагрузок и температур: в узлах трения строительно-дорожной и горно-шахтной техники; кузнечно-прессового и металлургического оборудования; автомобильного и железнодорожного транспорта; средств морского базирования; другой оснастки, работающей в условиях интенсивного изнашивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жорник, В.И. Влияние твердых наноразмерных добавок на структуру пластичной смазки и механизм изнашивания поверхности трения / В.И. Жорник, А.В. Ивахник, В.П. Ивахник // Механика машин, механизмов и материалов. – 2010. – № 3(12). – С. 85–92.
2. Трибологические характеристики смазок с нанопорошками дихалькогенидов молибдена и вольфрама / К.Э. Гринкевич [и др.] // Смазочные материалы: тез. 9-й междунар. науч.-техн. конф., Бердянск, 4–8 сент. 2006 г. – Львов: Изд. Нац. ун-та «Львівська політехніка», 2006. – С. 22–24.
3. Смазочные масла и смазки, содержащие наночастицы: заявл. WO2006119502 США, МПК7 C10M159/24 / J.A. Waynick; заявитель Южно-западный НИИ; заявл. 03.05.2006; опубл. 09.11.2006 // Изобретение стран мира. – 2007. – № 11(44). – С. 32.
4. Химический принцип модифицирования пластичных смазочных материалов наноразмерными добавками / В.И. Жорник [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения: сб. науч. тр., 2014. – Вып. 3. – С. 282–284.
5. Плескачевский, Ю.М. Структурные аспекты формирования дисперсной фазы пластичных смазок / Ю.М. Плескачевский, Л.В. Маркова, А.В. Ивахник // Проблемы химмотологии: материалы докл. I Междунар. науч.-техн. конф., Киев, 15–19 мая 2006 г.; Нац. авиац. ун-т. – Киев: Книж. изд-во НАУ, 2006. – С. 280–282.
6. Препарирование пластичных смазок для исследования их структурного каркаса методом сканирующей электронной микроскопии / В.А. Чекан [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – № 8. – С. 36–38.
7. Macwood, W. Calcium Sulfonate Grease / W. Macwood, R. Muir // NLGI Spokesman, Journal of the National Lubricating Grease Institute. – 1999. – № 5. – P. 58–63.

Поступила 22.06.2015

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE CALCIUM SULFONATE BASED GREASE

V. ZHORNIK, A. IVAKHNIK, A. DUDAN, A. HUSHCHA

The article presents the features of the structure of dispersed phase and properties of the complex calcium sulfonate grease prepared on base of chemically synthesized nanosized particles of the crystalline modification of calcium carbonate (calcite). Разработанная смазка является универсальной смазкой для подшипников качения и скольжения машин и оборудования, работающих при низких и средних скоростях в условиях повышенной влажности. The promising fields of application of developed grease are shown.