

*Лендвелу Н.В.*

**МИНИСТЕРСТВО ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИИ  
КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРОВ ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИИ им. 60-летия СССР**

---

**На правах рукописи**

**МЕЛЬНИК Зиновий Петрович**

**УДК 621.892.6: 621.691: 622.24.051**

**МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ  
И ПОВЕРХНОСТНОЕ РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ  
ПРИ ТРЕНИИ**

**Специальность: 05.02.04 — Трение и износ в машинах**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата технических наук**

**Киев — 1990**

Работа выполнена в институте ВНИИКнефтехим

НПО "МАСМА"

Научные руководители:

доктор технических наук, профессор

Ю.Л.ИЩУК

кандидат химических наук, ст.научн.сотр.

И.В.НАСИДЕНКО

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

М.В.РАЙКО

доктор технических наук, профессор

И.Г.ФУКС

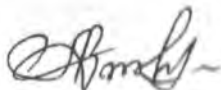
Ведущая организация: указана в решении специализированного совета

Защита состоится "12" октября 1990 года в 15 часов на заседании специализированного совета К 072.04.03 в Киевском ордена Трудового Красного Знамени институте инженеров гражданской авиации по адресу : 252058, Киев - 58, проспект Космонавта Комарова, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
института

Автореферат разослан "4" сентября 1990 года

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат технических наук,  
доцент



В.Ф.ЛАГУНЦ

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работ. Значительное повышение технического уровня и качества продукции машиностроения, намеченное на 1986-1990 годы и на период до 2000-го г., неразрывно связано с разработкой и организацией производства новых высокоэффективных смазочных материалов, в том числе и пластичных смазок\*, обеспечивающих работоспособность машин и механизмов, их надежность и долговечность в специфических и экстремальных условиях эксплуатации. Решение такой проблемы невозможно без дальнейшего развития теории смазочного действия и более глубокого изучения физико-химического действия смазок различного состава с поверхностью трения. Существуют теории и гипотезы, объясняющие физико-химические процессы контактного взаимодействия при трении, сформулированы некоторые принципы повышения износостойкости подвижных сопряжений машин и механизмов. Вместе с тем, некоторые аспекты предложенных механизмов изнашивания поверхностей трения изучены недостаточно. Это относится и к металлоплакирующим смазкам, содержащим в качестве добавок порошки мягких металлов\*\* или их соединений. По мнению некоторых исследователей, смазки с такими добавками реализуют эффект "безизносности" при трении, хотя результаты их практического использования свидетельствуют, что они не являются универсальным средством в снижении трения и изнашивания. Тем не менее, металлоплакирующие смазки находят применение в некоторых специфических областях.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных этим вопросам, ряд важных аспектов, связанных с применением металлоплакирующих добавок в смазках, остался невыясненным. Системные исследования влияния таких добавок на свойства смазок во взаимосвязи с физико-химическими процессами, протекающими при трении в их среде, отсутствовали. К моменту постановки настоящего исследования не было работ по изучению влияния металлоплакирующих добавок на защитные свойства смазок, их антиокислительную стабильность и другие характеристики. Отсутствовали исследования по совместному действию таких добавок с присадками различного функционального назначения. Все это, наряду с нечеткими представлениями о механизме

\* Далее просто "смазки"

\*\* Здесь и в дальнейшем, как принято в химмотологии, под понятием "мягкие металлы" подразумеваются металлы с низким пределом текучести

смазочного действия металлоплакирующих смазок, определяющем состоянии поверхностей трения при различных условиях эксплуатации, сдерживает их более широкое использование.

Настоящие исследования выполнены в рамках научно-исследовательской работы во исполнение задания ОЗ.Н2 "Программы научно-исследовательских работ и освоения производства смазочных материалов, обеспечивающих эффект "безызносности" при трении на 1986-1995 годы", утвержденной Постановлением ГКНТ СССР от 9 июня 1986 г. № 193 и согласно Постановлению Совета Министров СССР от 26 марта 1987 г. № 359 "О мерах по широкому использованию в народном хозяйстве эффекта "безызносности".

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы явилось изучение влияния различных медьсодержащих добавок на свойства смазок и на процессы поверхностного разрушения при трении, исследование механизма смазочного действия и выдача рекомендаций по практическому использованию результатов этих исследований. Определены следующие ключевые вопросы, которые автор защищает:

- Влияние медьсодержащих добавок, их концентрации на трибологические, реологические, физико-химические свойства и другие характеристики смазок;
- Влияние природы загустителя на эффективность смазочного действия медьсодержащих добавок;
- Эффективность совместного действия медьсодержащих добавок с присадками различного функционального назначения;
- Влияние компонентного состава смазки на формирование поверхностных слоев металла в условиях нормального (окислительного) изнашивания и повреждаемости схватыванием I и II рода;
- Выявление особенностей механизма смазочного действия металлоплакирующих смазок и разработка рекомендаций по практическому использованию результатов выполненных исследований.

Научная новизна.

- Проведены системные исследования влияния медьсодержащих добавок на физико-химические, реологические и трибологические характеристики смазок во взаимосвязи с процессами, протекающими на поверхностях металлов при трении;

- Изучено влияние катиона мыльного и полимочевинного загустителей на эффективность смазочного действия медьсодержащих добавок и показано, что наибольшая их эффективность проявляется в смазках, характеризующихся худшими трибологическими свойствами. На примере L1-смазок исследована эффективность совместного действия таких добавок с присадками различного функционального назначения. Установлено, что противозадирные свойства смазок можно улучшить совместным введением в смазки медьсодержащих добавок и химически активных присадок;

- Для металлоплакирующих смазок с помощью современных физических методов исследования поверхностей твердых тел изучено влияние медьсодержащих добавок на формирование поверхностных слоев металлов в условиях окислительного изнашивания и повреждаемости, в результате чего установлено, что медьсодержащая пленка, формирующаяся только в режиме повреждаемости, находится на поверхности трения в виде отдельных сегрегаций - кластеров меди с внедренными атомами железа и что медь находится в окисленном двухвалентном состоянии;

- Показано, что механизмы смазочного действия медьсодержащих добавок для случаев окислительного изнашивания и режимов повреждаемости схватыванием I-го и II-го рода отличаются тем, что в режиме окислительного изнашивания медьсодержащие добавки "напрямую" в формировании граничных слоев не участвуют. Однако, взаимодействуя с продуктами трибохимического окисления смазки, они блокируют поступление кислородсодержащих соединений на поверхность трения, способствуя тем самым образованию вторичных структур I рода, обладающих пониженной износостойкостью.

#### Практическая значимость и реализация результатов работы

Результаты проведенных исследований служат критерием оценки узлов трения, для которых целесообразно применять металлоплакирующие смазки, и могут использоваться при оптимизации состава таких смазок. Например, некоторые положения работы использованы при разработке противозадирной антипригарной смазки Спарта ТУ 38.5901235-90. Проведены ее промышленные испытания в сравнении с зарубежными смазками Molykote Cu 7439 и Unimoly HTC metallic, по результатам которых она рекомендована к внедрению.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на: У и УІ Всесоюзных научно-технических конференциях "Теория и практика рационального использования горюче-смазочных материалов и рабочих жидкостей в технике", Челябинск, 1987, 1989; Ш и ІV Московских научно-технических конференциях "Триботехника - машиностроению", Москва, 1987, 1989; Всесоюзной научно-технической конференции "Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии", Москва, 1988; зональной конференции "Повышение надежности изделий триботехническими методами", Пенза, 1988; Всесоюзной научно-практической конференции "Триботехнические испытания в проблеме контроля качества материалов и конструкций", Рыбинск, 1989; Всесоюзной научно-технической конференции "Современные проблемы триботехнологии", Николаев, 1988; XII Украинской республиканской конференции по неорганической химии, Симферополь, 1989.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 12 научных трудов.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, включающего 162 наименования и II приложений. Изложена на 94 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка и 42 таблицы. Общий объем работы 195 стр.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, приведена аннотация работы, указаны основные положения, определяющие ее научно-практическую значимость.

Первая глава посвящена критическому обзору публикаций о влиянии различных порошков металлов переменной валентности и их соединений на свойства смазок; о представлениях по механизму металлоплакирования поверхностей трения; о методах триботехнологической оценки смазочных материалов и о физических методах исследований поверхностей твердых тел.

Порошки мягких металлов и их соединений применяют для улучшения триботехнологических характеристик смазок давно. Многолетний опыт практического применения таких смазок свидетельствует, что металлоплакирующие смазки не являются универсальными в борьбе с

трением и износом. Их использование оправдано в резьбовых, тяжело нагруженных винтовых и других подобных соединениях. Однако, в последние годы интерес к таким смазкам возрос, но результаты трибологических испытаний металлоплакирующих смазок, полученные разными исследователями, неоднозначны и противоречивы. Кроме того, влиянию таких добавок на другие важнейшие характеристики (антиокислительная стабильность, реологические, защитные и другие свойства), которые в совокупности определяют работоспособность смазки в условиях эксплуатации, должного внимания не уделялось.

Анализ опубликованных сведений о механизме металлоплакирования также свидетельствует о том, что единого мнения по этому вопросу нет и лишь немногие взгляды на эту проблему не вызывают сомнения. Возникает необходимость проведения комплексных системных исследований влияния медьсодержащих добавок на свойства смазок и физико-химические процессы, протекающие при трении, на развитие ведущих и сопутствующих процессов поверхностного разрушения металлов с использованием современных методов исследований. Особого внимания заслуживает изучение механизма смазочного действия таких добавок.

На основании обзора литературы определены цель, задачи, основные направления и этапы исследований.

Во второй главе приведены характеристики объектов исследований. Описана технология приготовления смазок. Исходя из поставленных задач, выбраны методы оценки физико-химических, реологических, трибологических свойств смазок, методы исследований состояния поверхностей трения металлов и описаны разработанные автором методики.

В качестве дисперсной фазы использовали литиевые ( $Li^-$ ), комплексные литиевые ( $kLi^-$ ), комплексные алюминиевые ( $Al^-$ ) мыла и производные полимочевины (П-), а в качестве дисперсионной среды - нефтяные масла: И-50А по ГОСТ 20799-75 и вазелиновое по ГОСТ 3164-78.

Добавками к смазкам служили: порошок меди, ее оксиды, соли органических и неорганических кислот, комплексные соединения меди. Для сравнительных исследований с медьсодержащими добавками, а также для изучения возможного взаимного влияния с другими присадками выбраны широко применяемые в производстве смазок товарные присадки: фосфорсодержащая - диалкилдитиофосфат цинка (ДФ-II),

серосодержащая - алкилполисульфид (КИНХ-2), хлорсодержащая - хлорированный парафин (ХП-470), серо-фосфор-хлорсодержащая - ЛЗ 309/2, а также ряд ингибиторов антиокисления и коррозии. Добавки в концентрации 5... 15 % вводили в модельные смазки механическим замешиванием с последующей 4-х кратной гомогенизацией смазок на трехвалковой машине МКМ (зазор между валками 50...60 мкм).

Трибологические характеристики смазок с целью их объективной оценки изучали на машинах трения с реализацией различной кинематики пар трения: точечный контакт - ЧШМ, вибротрибометр SRV "Optimol"; линейный контакт - стенд 2070 СМТ-I; по плоскости - машина торцевого трения на базе модернизированной автом. ЧШМ "Ранзи".

Поверхности трения металлов исследовали методами: ОЖЕ-спектроскопии (Джамп-10с)\*, РД - рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3), РЭМ - растровой электронной микроскопии (Т-20)\*\*, РЭС - рентгеновской фото-электронной спектроскопии (ЭС-2402) и МСКЭ - электронной мессбауэровской микроскопии \*\*\*. Каждый из вышеперечисленных методов анализирует состояние материала определенных по толщине слоев, что позволяет обретать в области пересечения этих толщин взаимодополняемую информацию, получаемую в рамках каждого метода и воссоздать развернутую картину физико-химического и структурного состояния поверхностей трения.

Реологические и другие характеристики смазок оценивали стандартными методами, входящими в комплекс квалификационной оценки, а также определяли антиокислительную стабильность, защитные свойства смазок в динамических условиях по методикам, допущенным Госкомиссией по испытанию топлив, масел, смазок и спецжидкостей при Госстандарте СССР. Низкотемпературные свойства смазок оценивали по методу ASTM D 1478-80, позволяющему определять низкотемпературные моменты сопротивления смазок вращению шарикового подшипника.

Производственные испытания смазки Спарта проводили на действующем оборудовании машин литья под давлением (фирмы "Баллер") в сравнении со смазками Molykote Cu 7439 и Unimoly UTC metallic.

\* Совместно с к.т.н. О.И.Посовским (ВНИИШнефтехим)

\*\* Совместно с инж. К.В.Олейниковым (ИИМ АН УССР)

\*\*\* Совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. П.А.Томашевским (ИИМ АН УССР)

Третья глава посвящена исследованию автономного влияния медьсодержащих добавок на трибологические свойства смазок.

На первом этапе, с целью выявления наиболее эффективных добавок, исследовали влияние растворимых или ограниченно растворимых в маслах медьсодержащих соединений на трибологические свойства вазелинового масла. Установлено, что исследуемые добавки существенно не влияют на трибологические характеристики вазелинового масла, уступая при этом товарной присадке ДФ-II. Аналогичные результаты получены и при их оценке в составе L1-смазки. В связи с этим дальнейшие их испытания не проводились.

При исследовании влияния медьсодержащих добавок на трибологические характеристики смазок, приготовленных на различных загустителях (L1-, KL1-, KAI-мыла, производные мочевины) установлено, что большая их активность характерна для смазок, характеризующихся более низкими трибологическими свойствами (L1- и KAI-смазки). Наибольшая эффективность медьсодержащих добавок (с точки зрения улучшения противоизносных свойств смазки) проявляется при повышенных нагрузках ( $P=600$  Н, режим повреждаемости, ЧШМ); при низких нагрузках ( $P=200$  Н) такие добавки ухудшают противоизносные свойства смазки (рис. I).

По способности улучшать противозадирные характеристики L1-смазок (таблица) медьсодержащие добавки можно расположить в ряд: соли органических кислот и комплексные соединения меди < порошки меди и ее оксидов < соли неорганических кислот.

Исследованием совместного влияния порошка меди и химически активных присадок на трибологические свойства смазок установлено, что противозадирные характеристики смазки при этом существенно улучшаются. Так, например, при введении в смазку, содержащую 10% добавки ПМС-2 и 5% присадки КИНХ-2, противозадирные свойства металлоплакирующей смазки возрастают в 1,3 раза ( $I_3$  соответственно 510 и 660 Н, в то время как для базовой смазки, содержащей 5% присадки КИНХ-2,  $I_3=520$  Н). По способности улучшать эти свойства металлоплакирующих смазок исследуемые присадки можно расположить в ряд: XII-470 < КИНХ-2 < ЛЗ-309/2.

Полученные результаты свидетельствуют, что медьсодержащие добавки, в основном, улучшают противозадирные характеристики смазки, что важно для узлов трения, работающих в экстремальных условиях.

Таблица  
Влияние медьсодержащих добавок на свойства Л1-смазки

Добавка	Кон- цент- рация,  %	Предел проч- ности при сдвиге,  Па 2000	Колло- идная ста- биль- ность,  %	ЧМ, ГОСТ 9490-75		
				$P_{к,Н}$	$P_{с,Н}$	$I_{з,Н}$
Без добавки	-	660	11,0	630	1780	310
ПМС-2	5	620	8,0	840	1880	390
	10	720	7,9	1190	2110	510
$Cu_2O$	5	380	12,9	1000	2370	440
	10	530	9,1	1120	2660	490
$CuO$	5	1060	7,1	1000	2370	470
	10	1150	7,0	1190	2660	470
$Cu(OH)_2$	5	460	9,9	940	2110	400
	10	400	12,2	940	2660	450
$CuS$	5	300	14,9	890	5620	800
	10	340	14,0	1190	7200	920
$CuCl_2$	5	920	10,0	840	2660	540
$CuSO_4$	5	240	23,1	1000	4000	510
$Cu(OH_2COO)_2$	5	310	17,9	840	2110	390
$CuC_2O_4$	5	480	14,3	1000	1880	350
$[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2Cu$	5	880	5,0	710	1660	290
$Cu[C_{10}H_{19}O_2]_2$	5	980	10,5	700	1880	290
$Cu[C_6H_4(COO)_2]$	5	820	10,2	800	1680	320
$\beta$ -окси-нафталин-анилин меди	5	660	9,0	710	1880	290
Салицилаль-о-анилидин меди	5	700	9,5	800	2110	350

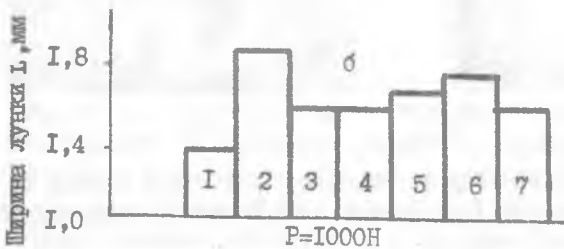
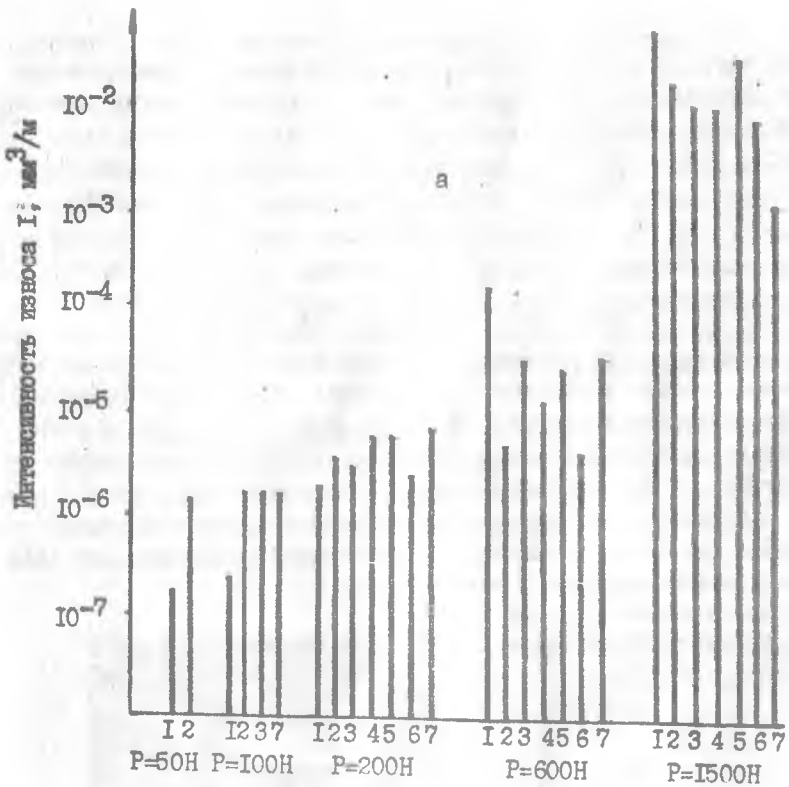


Рис. 1. Противозносные свойства Л1 -смазки, содержащей добавки (а - ЧМЛ; б - 2070 СМТ-1): 1 - без добавки; 2 - 10% ПМС-2; 3 - 10%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 4 - 10%  $\text{CuO}$ ; 5 - 10%  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 6 - 5%  $\text{CuCl}_2$ ; 7 - 5%  $\text{CuS}$

В то же время, в режиме окислительного изнашивания такие добавки нередко вызывают повышенный износ (рис.1). Математические модели изменения пятна износа от нагрузки и скорости скольжения для L1-смазки без добавки и с добавкой 10 % порошка меди имеют соответственно следующий вид (режим окислительного изнашивания,  $P = 50 \dots 250 \text{ Н}$ ;  $V_{ск} = 0,2 \dots 0,6 \text{ мс}^{-1}$ ):

$$D_1 = 10^{-2} (26,85 + 0,033P + 0,14P V_{ск} - 0,03 V_{ск});$$

$$D_2 = 10^{-2} (57,40 - 0,015P + 0,194P V_{ск} - 27 V_{ск})$$

Четвертая глава посвящена изучению влияния различных медь-содержащих добавок на процессы изнашивания поверхностей трения.

Исследованиями методами ОЖЕ и РЭМ установлено, что в режиме окислительного изнашивания плакирование поверхностей трения отсутствует. Образование плакирующего слоя происходит только в режиме повреждаемости. При этом формирующаяся пленка различна по толщине, не является сплошной и расположена в местах, где схватывание выражено наиболее отчетливо (рис.2).

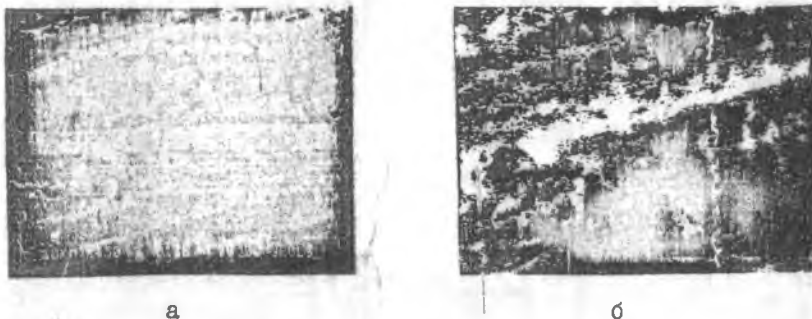


Рис.2. Электроннорастровая фотография поверхности трения (а) и распределение меди (б) (L1-смазка + 10 % ПМС-2, режим повреждаемости)

ОЖЕ-спектральными исследованиями установлено, что на поверхностях трения, работавших в базовой смазке, формируются кислород-содержащие защитные пленки II типа (оксиды нестехиометрического состава). На выглаженных участках поверхностей после испытаний в среде металлоплакирующей смазки формируются защитные пленки вторичных структур I типа, обладающие более низкой по сравнению с

пленками II типа износо- и противозадирной стойкостью.

Основные процессы изнашивания (схватывание I-го и II-го рода, окислительное) моделировали на машине торцевого трения конструкции автора работы, позволяющей обеспечивать непрерывную подачу смазочного материала непосредственно в зону трения. В качестве парн трения использовали диски и пальчики из стали 410A. Полученные результаты свидетельствуют, что введение порошка меди в смазку снижает интенсивность изнашивания в режимах схватывания I-го и II-го рода, увеличивая ее при окислительном изнашивании (рис.3). Исследование поверхностей трения методами РД, РЭМ, МСКЭ, ОШЕ и РЭС позволило, применительно к различным режимам трения, установить:

- схватывание I-го рода ( $P_{уд} = 130 \text{ МПа}$ ,  $V_{ск} = 0,15 \text{ м.с}^{-1}$ ,  $\tau = 5\text{с}$ ). Введение порошка меди в смазку приводит к формированию более однородного рельефа со значительно меньшими разрушениями по сравнению с поверхностью, сформированной в среде смазки без такой добавки (метод РЭМ).



Рис.3. Интенсивность изнашивания при различных процессах поверхностного разрушения:

□ - L1-смазка;  
▨ - то же + 10% ПМС-2.

Микроструктура поверхностных слоев при работе в среде металлоплаирующей смазки претерпевает значительно меньшие изменения, чем после работы в среде обычной смазки. Область когерентного рассеивания для металлоплаирующей смазки в 4 раза больше, чем для случая базовой смазки (метод Фойгта РД). При этом независимо от смазки, на поверхности трения образуется незначительное количество парамагнитной фазы (метод МСКЭ);

- окислительное изнашивание ( $P_{уд} = 1,5 \text{ МПа}$ ,  $V_{ск} = 1 \text{ м.с}^{-1}$ ,  $\tau = 1800\text{с}$ ). Введение порошка меди в смазку уменьшает площадь "выглаженных" участков и увеличивает площадь, покрытую специфической "мозаичной" структурой, т.е. такие добавки способствуют

"развитию" поверхности трения, вызывая тем самым увеличение износа (метод РЭМ). Фазовый качественный анализ поверхностей трения (метод РД), а также результаты исследований методами ОЖЕ и РЭС свидетельствуют об отсутствии меди на поверхности трения. Исследование микроструктурных изменений поверхностных слоев методами Долле-Хока и Фойгта (метод РД) не выявили сколько-либо заметного влияния введения порошка меди в смазку на остаточную макро- и микродеформацию кристаллической решетки подповерхностных слоев исследуемого материала;

- схватывание II-го рода ( $P_{уд} = 15 \text{ МПа}$ ,  $V_{ск} = 4,3 \text{ м.с}^{-1}$ ,  $t = 300 \text{ с}$ ). На поверхностях трения, работавших в среде смазки без добавок, имеются области очень сходные с областями мощного термического воздействия (метод РЭМ). Для образцов, испытанных в среде металлоплакирующей смазки, такие области отсутствуют. Благоприятно влияя на снижение температурных полей на трущихся поверхностях, введение порошка меди практически не изменяет структурное состояние поверхностных слоев.

На поверхности трения (для случая металлоплакирующей смазки) обнаружена медьсодержащая пленка, которая расположена в виде отдельных сегрегаций в местах, где процессы схватывания проявляются наиболее отчетливо (метод ОЖЕ и РЭС). Наличие сателлита "встряски" основной фотоэлектронной линии меди (рис.4) свидетельствует о том, что она находится в двухвалентном состоянии (предположительно в виде  $\text{CuO}$ ).

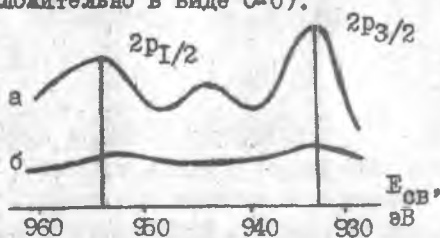


Рис.4. Основная фотоэлектронная линия меди (металлоплакирующая смазка):  
а - до травления;  
б - после травления.

При испытании образцов в среде обычной смазки интенсивность одиночной линии аустенита в сравнении со схватыванием I-го рода увеличивается почти в 2 раза (метод МСКЭ). Других особенностей изменения резонансных спектров не наблюдается. Однако, при использовании металлоплакирующей смазки ( $L1 + 10\% \text{ ПМС-2}$ ) в парамагнитной области возникает сложная картина из суперпозиции ряда одиночных линий и дублетов. Так как условия испытаний для обеих смазок

идентичны, можно предположить, что при использовании металлоплакирующей смазки в поверхностных слоях образуется небольшое количество оксидов типа Fe-O. Оксиды  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$  не обнаружены ни в одном из исследованных образцов. Исходя из этого, можно предположить, что для случая металлоплакирующей смазки образование парамагнитной компоненты связано с формированием микрообластей меди (кластеров), в которых растворяется некоторое количество железа.

Пятая глава посвящена изучению влияния различных медьсодержащих добавок на реологические и физико-химические свойства смазок.

Установлено, что медьсодержащие добавки оказывают различное влияние на реологические свойства смазок, выступая в роли как инертных (инактивных), так и активных наполнителей (таблица). Так,

например, порошок меди ведет себя как инертный наполнитель, тогда как оксид и двуоксид меди выступают соответственно, как активные наполнители физической и химической природы (что связано с их различной химической активностью). По равному ведут себя и соли меди органических и неорганических кислот. Установлено, что интенсивность такого влияния зависит от типа загустителя смазки, в составе которой они используются. Антиокислительная (химическая) стабильность смазок в динамических условиях в присутствии медьсодержащих добавок значительно снижается. Так, порошки меди и ее оксиды увеличивают скорость окисления смазки почти на порядок и существенно уменьшают индукционный период (100 мин для L1-смазки и 15 и 0 мин для такой же смазки, содержащей соответственно порошки  $Si_2O$  и ПМС-2) (Рис.5).



Рис.5. Кинетика поглощения кислорода во времени для L1-смазок: 1 — без добавок; 2 — 10 %  $Si(OH)_2$ ; 3 — 10 %  $Si_2O$ ; 4 — 10 %  $SiO$ ; 5 — 10 % ПМС-2.

Устранить это отрицательное влияние за счет применения антиокислительных присадок (фенам, неозон-Д, тиодифениламин) не удалось.

Исследования влияния различных медьсодержащих добавок на защитные свойства в динамических условиях позволили установить, что порошки меди, ее оксиды и соли органических кислот благоприятно влияют на эти свойства, уменьшая скорость коррозии в 2-5 раз. Соли неорганических кислот, по-видимому, из-за своего гидролиза существенно (на порядок) ухудшают защитные характеристики смазок. Однако, повышенные защитные свойства Li-смазок, обусловленные наличием порошка меди, понижаются с введением антиокислительной или противозадирной присадки. Антагонизм таких добавок несколько снижается введением в смазку ингибиторов коррозии.

Медьсодержащие добавки существенно ухудшают химическую стабильность и противозадирные свойства смазок при хранении. В отдельных случаях предотвратить эти явления удается за счет значительного увеличения концентрации антиокислительной присадки.

В шестой главе обобщаются результаты экспериментальных исследований и предложена модель механизма смазочного действия металлоплакирующих смазок, которая в общем заключается в следующем:

- при относительно легких режимах трения (окислительное изнашивание) смазочное действие металлоплакирующих смазок определяется эффективностью адсорбционного граничного слоя. Порошок меди и другие соединения в связи с их каталитической окислительной активностью взаимодействуют с продуктами трибохимического окисления базовой смазки, уменьшая доступ кислорода к поверхностям трения. Это способствует формированию пленок вторичных структур I типа, что провоцирует проявление сопутствующего процесса схватывания и увеличивает интенсивность изнашивания;

- при увеличении нагрузки механизм смазочного действия качественно меняется:

а - схватывание I-го рода - при таком режиме повреждаемости основную роль играют "механические" свойства граничного слоя. Поэтому, если смазка содержит в своем составе медьсодержащую добавку (порошок), то одновременно с разрушением граничного слоя адсорбированных молекул смазочного материала на участках схватывания происходит "вдавливание" добавки в поверхностные слои с

последующим ее "размазыванием" за счет сдвиговых деформаций, что несколько "сглаживает" схватывание и отодвигает его в область более высоких нагрузок;

б - схватывание II-го рода связано с интенсивным разогревом поверхностных слоев, способствующим деструкции смазочного материала и повреждаемости поверхностей трения. Повышение температуры в сочетании с высокими нагрузками благоприятствует фрикционному "размазыванию" меди по ювенильной поверхности, что в соответствии с концепцией Бюдена-Тейбора снижает коэффициент трения и температуру и повышает износостойкость. При этом происходит интенсивное окисление такой пленки.

Если медьсодержащая добавка находится в виде химического соединения, то в режиме повреждаемости, наряду с вышеописанными процессами, происходит восстановление меди, плакирование и модификация поверхностных слоев (в местах схватывания) активными элементами добавки.

Полученные выводы согласуются с результатами лабораторно-стендовых испытаний опытно-промышленных металлоплакирующих смазок СМ 01"Л", СМ 02"Л", СМ1-5 и других, а также смазок товарного ассортимента: Литол-24, Литя, Шрус-4. По работоспособности в подшипниковых узлах трения, работающих в режиме окислительного изнашивания (стенды IP 168 и SETA-1860), металлоплакирующие смазки уступают смазкам товарного ассортимента. Однако, в экстремальных условиях эксплуатации, где требуется применение специальных смазок, например, высокотемпературные резьбовые, уплотнительные, технологические и т.п., преимущества медьсодержащих добавок очевидны. Например, используя порошок меди при разработке противозадирной антипригарной смазки Спарта ТУ 38.5901235-90, предназначенной для смазывания крепежных резьбовых соединений, подвижных и неподвижных частей пресс-форм машин литья под давлением, получены положительные результаты. Смазка успешно апробирована в промышленных условиях и рекомендована к внедрению в производство. На состав и способ получения этой смазки оформлена заявка на изобретение.

## ВЫВОДЫ

1. Медьсодержащие добавки, в основном, повышают противозадирные характеристики смазок. При этом, на эффективность действия таких добавок влияет тип загустителя смазки, определяющий при одинаковой дисперсионной среде ее противоизносные и противозадирные свойства. Заметно это проявляется у смазок с низкими трибологическими характеристиками. Наиболее эффективными из исследованных соединений меди являются соли неорганических кислот. Соли меди органических кислот и азометиновые комплексы как противозадирные добавки малоэффективны. Порошок меди и ее оксиды занимают промежуточное положение. Для режима окислительного изнашивания исследуемые соединения как противоизносные добавки не эффективны.

2. Противозадирное действие медьсодержащих добавок связано с формированием на поверхностях трения защитных пленок, образующихся в результате трибохимических реакций. Это эффект можно усилить введением в состав медьсодержащих смазок некоторых химически активных присадок, которые по эффективности располагаются в ряд: XII-470 < КИHX-2 < ДЗ-309/2.

3. Медьсодержащая пленка, формирующаяся только в режиме повреждаемости, находится на поверхности трения в виде отдельных сегрегаций, представляющих собой кластеры меди с внедренными атомами железа и находится в окисленном состоянии (в виде SiO).

4. Механизм смазочного действия медьсодержащих смазок для случаев окислительного изнашивания и режимов повреждаемости схватыванием I и II рода имеет принципиальные отличия. При этом, физико-химические процессы, происходящие при трении в среде металлоплакирующей смазки, имеют иную природу, чем при избирательном переносе.

5. Медьсодержащие добавки влияют на защитные свойства смазок и их антиокислительную стабильность. Соли неорганических кислот существенно ухудшают защитные свойства смазок, а порошок меди, ее оксиды и соли органических кислот — незначительно улучшают. В присутствии других добавок (антиокислительные, противозадирные присадки) защитные свойства медьсодержащей смазки ухудшаются. Введением ингибиторов коррозии этот антагонизм несколько нивелируется.

Порошок меди, ее оксиды и гидроксиды инициируют окисление смазок. В их присутствии скорость окисления увеличивается почти на порядок и существенно уменьшается индукционный период окисления. Затормозить развитие этих процессов с помощью таких присадок, как фенам, неовон-Д, тиодифениламин не удастся.

6. Реологические, физико-химические и трибологические свойства смазок с медьсодержащими добавками при хранении в результате их окисления ухудшаются. Однако, в отличие от окисления в динамических условиях, это частично устраняется введением в смазки антиоксидантов. Поэтому при разработке смазок с медьсодержащими добавками необходимо строго оптимизировать композицию с учетом возможного отрицательного влияния этих добавок на физико-химические и реологические свойства смазочного материала, а также вероятного проявления антагонизма с присадками другого функционального назначения.

7. Применение смазок с медьсодержащими добавками в узлах трения, работающих в режиме окислительного изнашивания недопустимо. Их применение оправдано в тяжело нагруженных узлах трения с ограниченным ресурсом работы, где ведущим процессом поверхностного разрушения является схватывание или же в составах других узкоспециализированных смазок, где роль самой смазки сводится к функции носителя таких добавок.

8. Результаты исследований влияния медьсодержащих добавок и других присадок на физико-химические и трибологические характеристики смазок использованы при разработке противозадирной антипригарной смазки Спарта ТУ 38.5901235-90, предназначенной для смазывания крепежных резьбовых соединений, подвижных и неподвижных частей пресс-форм машин литья под давлением. Смазка апробирована в промышленных условиях и рекомендована к внедрению в производство.

Основное содержание диссертации освещено в следующих публикациях:

1. Мельник З.П., Лизинин И.А., Василенко И.В. Об эффективности металлоплакирующих смазок // Химия и технология топлив и масел. - 1989. - №2. - С. 24-26.

2. Мельник З.П., Василенко И.В., Баркина С.С. и др. Влияние добавок органических солей меди на трибологические характеристики смазочных материалов // Химия и технология топлив и

масел. - 1989. - №4. - С. 35-37.

3. Мельник З.П., Василенко И.В., Ищук Л.П. и др. Влияние медьсодержащих добавок на свойства пластичных смазок // Химия и технология топлив и масел. - 1989. - №10. - С. 16-18.

4. Мельник З.П., Любинин И.А. Метод определения работоспособности смазочных материалов // Проблемы трения и изнашивания. Вып. 37. - К.: Техніка. - 1990. - С. 78-83.

5. Мельник З.П., Василенко И.В., Ищук Л.П. и др. Влияние природы загустителя на трибологические характеристики металлоплакирующих смазок // Триботехника-машиностроению: Тез. докл. III Московской науч.-техн. конф. - М., 1987. - С. 83-84.

6. Кравченко А.Р., Мельник З.П., Василенко И.В. Влияние некоторых ингибиторов коррозии и медьсодержащих соединений на защитные свойства литиевых смазок // Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. - М., 1988. - С. 81-82.

7. Мельник З.П., Василенко И.В., Караулов А.К. и др. Некоторые аспекты механизма смазочного действия металлоплакирующих смазок // Повышение надежности триботехническими методами: Тез. зональной конф. - Пенза, 1988. - С. 24-25.

8. Мельник З.П., Василенко И.В., Сурпина Л.В. и др. Трибологические исследования азометиновых комплексов меди // Современные проблемы триботехнологии: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. - Николаев, 1988. - С. 305.

9. Василенко И.В., Мельник З.П. Актуальные проблемы разработки, производства и применения металлоплакирующих смазок // Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. - М., 1988. - С. 238-239.

10. Мельник З.П., Василенко И.В., Ищук Л.П. и др. Проблемы использования медьсодержащих соединений в качестве добавок к пластичным смазкам // Теория и практика рационального использования ГСМ и рабочих жидкостей в технике: Тез. докл. науч.-техн. конф. - Челябинск, 1989. - С.

11. Сурпина Л.В., Абраменко В.Л., Гончар О.А., Мельник З.П. и др. Влияние комплексов меди /+2/ с тиосемикарбазонами на трибологические характеристики литиевых смазок // Тез. докл. XII Украинской респ. конф. по неорг. химии. - Симферополь, 1989. - С. 294.

12. Мельник З.П. О стабильности металлоплакирующих смазок в условиях эксплуатации и хранения // Триботехника-машиностроению: Тез. IV Московской науч.-техн. конф. - М., 1989. - С. 96.

ДАН САНЕТОК