

УДК 620.16

М.Ю. Карелина, МАДИ,
e-mail: karelinamu@mail.ru

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аннотация. Проведен анализ факторов, ограничивающих надежность работы машин при использовании штатных смазочных материалов. Показана возможность формирования мономолекулярного слоя поверхностно-активных веществ за счет сил хемосорбции и влияния его на физико-химические процессы на границе раздела фаз. Описаны технологии получения мономолекулярной защитной пленки и контроля качества покрытия. Приведены перспективы применения технологии при изготовлении и эксплуатации машин.

Ключевые слова: надежность, трибосопряжение, трение, износ, поверхностно-активные вещества, наномодификация поверхности.

M.Yu. Karelina, MADI,
e-mail: karelinamu@mail.ru

INCREASE OF WEARING CAPACITY OF TRIBOUNIT SURFACES BY USING THE PHYSICAL AND CHEMICAL METHOD

Abstract. The article describes the analysis of factors which restrict there liability of machines exploited by usage of staff lubricants. It also shows the possibility of forming a monomolecular layer of surface-active materials at the expense of chemisorption force as well as the layer's influence on the physicochemical processes on the edge of phase separation. There are also the technologies of monomolecular protective film acquisition as well as of surface quality control presented in the article. The perspectives of using the mentioned technology during production and exploitation of machines are given.

Key words: reliability, tribounit, friction, deterioration, surfactant materials, surface nanomodification.

Введение

Решение задачи увеличения ресурса работы агрегатов особенно актуально для транспортных средств, эксплуатирующихся в условиях, предполагающих наличие экстремальных нагрузок, воздействие внешних агрессивных факторов.

Это в полной мере относится к транспортным средствам с двигателем шнеко-роторного типа для проведения аварийно-спасательных работ в прибрежных зонах.

Одним из факторов, ограничивающих надежность работы машин и оборудования, является износ контактирующих поверхностей трибосопряжений, что в значительной степени сказывается на ресурсе их работы. Поэтому для повышения долговечности деталей машин используют различные методы их упрочнения: термические, криогенные, физические, физико-химические и т.п.

Физико-химические методы повышения износостойкости

Их можно условно разделить на три основных класса:

- 1) создание износостойкой неорганической пленки на поверхности;
- 2) изменение химического состава поверхностного слоя;
- 3) изменение энергетического запаса поверхностного слоя.

Классификация методов повышения износостойкости поверхностей физико-химическими способами представлена в табл. 1.

Кроме того, для повышения износостойкости и стабилизации условий трения детали изготавливают (если это допускают условия эксплуатации) из антифрикционных полимерных самосмазывающихся материалов (органоволокнитов, маслянитов, графитопластов и др.).

Для снижения величины и стабилизации условий трения, предотвращения интенсивного износа в трибосопряжения вводят различные смазочные среды. Необходимо, чтобы слой смазки между

поверхностями трибосопряжений имел достаточную толщину, обеспечивающую отсутствие соприкосновения вершин шероховатостей поверхностей, и таким образом устранял износ. Такой вид смазки называют жидкостной или гидродинамический [1].

Таблица 1

Методы повышения износостойкости поверхностей
физико-химическими способами

Класс	Метод	Процесс
1	2	3
1	Осаждение химической реакцией	Оксидирование, сульфидирование, фосфатирование, нанесение смазочного материала, осаждение из газовой среды
	Электролитическое осаждение	Хромирование, никелирование, электрофорез, никельфосфатирование, борирование, бромхромирование, хромофосфатирование
	Осаждение твердых осадков из паров	Электроискровое легирование, термическое испарение тугоплавких соединений, катодно-ионная бомбардировка, прямое электронно-лучевое испарение, электрохимическое испарение
	Напыление износостойких соединений	Плазменное напыление порошковых материалов, детонационное напыление, электродуговое, лазерное
2	Диффузионное насыщение	Нитрооксидирование, нитроцементация, карбонитрация, карбохромирование, азотирование, хромоазотирование, хромотитанирование, хромосилицирование, борирование, цианирование, сульфоцианирование, диффузионное хромирование, диффузионное никелирование, циркосилицирование, бороциркование, легирование маломощными пучками ионов
3	Обработка в магнитном поле	Электроферромагнитная обработка, обработка в импульсном магнитном поле

В условиях очень больших нагрузок или высоких местных контактных напряжений (особенно в контактах качения – зубьях шестерен или роликовых подшипниках), что особенно актуально при проведении

аварийно-спасательных работ, пленка смазки становится очень тонкой, порядка 2,5–0,25 мкм, а местное давление очень большим. В этих условиях в середине зоны контакта вязкость масла приближается к вязкости смолы. Смазка продолжает оставаться полностью гидродинамической. Эту область смазки называют «смазкой в тонком слое», а также «смешанная» или «квази-гидродинамическая» смазка.

При дальнейшем уменьшении скорости скольжения или увеличении нагрузки масляный слой становится настолько тонким, что противолежащие шероховатости обеих поверхностей трибосопряжения цепляются друг за друга, и существование сплошной масляной пленки делается невозможным. Нагрузку в этом случае несет молекулярный слой поверхностно-активных веществ, обычно состоящий из молекул метиленовой цепи углеводородов, адсорбированных металлическими поверхностями. Такую смазку называют «граничной». Продукты старения масел и сгорания топлива (кислоты, поликонденсированные ароматические углеводороды, смолы, частицы сажи и т.д.) отрицательно влияют на эксплуатационные свойства масел, поскольку, взаимодействуя с поверхностно-активными веществами (присадками), эти продукты приводят к их срабатыванию, вызывая процессы десорбции и образования молекул физико-химически инертных. Если в этих условиях снова увеличить одновременно скорость и нагрузку, граничная смазка становится неосуществимой. В результате возникает холодное сваривание шероховатостей под давлением и разрушение поверхности, что в конце концов приводит к сцеплению.

Это сцепление может быть относительно слабым, если оно возникает как следствие физического притяжения одной поверхности к другой, или очень сильным за счет химических связей.

Для двух атомарно-чистых контактирующих поверхностей силы притяжения между твердыми телами достаточны, чтобы обеспечить

прочное сцепление благодаря электронной природе их поверхностей. При этом адгезионное сцепление действует на площади фактического контакта.

При тангенциальном относительном движении поверхностей происходит разрыв адгезионных связей. В реальных условиях эти связи редко рвутся на поверхности контакта, чаще это происходит в теле с более слабой когезионной прочностью. Материал последнего переносится на сопряженную поверхность контртела, происходит изнашивание, обусловленное адгезией.

Можно управлять такими физико-химическими процессами, как трение и износ, формируя на поверхностях трибосопряжений слой поверхностно-активных молекул, изменяя поверхностную энергию. Большой интерес представляют поверхностно-активные молекулы, представляющие собой фторуглероды – $\text{CF}_2 - \text{CF}_2$ – вместо углеводородов – $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ [2].

Фторуглероды и углеводороды по своим свойствам принадлежат к разным классам химических соединений. Углеродные цепи находятся в максимально восстановленном состоянии, фторуглеродные в максимально окисленном. Этим можно объяснить чрезвычайно высокую стойкость фторуглеродов к окислению, негорючесть и очень высокую физико-химическую инертность. Состав для нанесения защитной молекулярной пленки представляет собой фторированное поверхностно-активное вещество (фтор-ПАВ) и растворитель. В качестве фтор-ПАВ используется перфторированные кислоты полипропиленоксида формулы:



В качестве растворителя используют хладоны различных марок. При нанесении раствора на поверхность растворитель испаряется, а фтор-ПАВ формирует на ней мономолекулярную пленку, которая в свою очередь чрезвычайно сильно меняет энергетическое состояние поверхности. Хотя растворитель играет роль носителя фтор-ПАВ, его влияние на

формирование пленки столь же велико, как и действие основного компонента. Для фтор-ПАВ кроме его природы большую роль играет размер, строение и ориентация молекул на поверхности твердого тела.

Возможно два механизма формирования мономолекулярных защитных пленок:

- за счет физической адсорбции молекул фтор-ПАВ на твердой поверхности;
- за счет хемосорбции, когда молекулы фтор-ПАВ находятся в химической связи с поверхностью, что может быть осуществлено только в процессе термообработки.

При осуществлении второго механизма формирования мономолекулярных пленок, размер которых составляет 2–3 Нм, появляется возможность использовать их [3, 4]:

- в качестве защиты смазочного материала от растекания в трибосопряжениях машин и механизмов;
- для придания поверхности водоотталкивающих свойств;
- в качестве защиты от коррозии металлических поверхностей;
- для снижения трения в трибосопряжениях машин и оборудования;
- для повышения эффективности таких технологических процессов в машиностроении, как волочение, штамповка, прессование, дробление и измельчение, как металлов, так и неметаллов;
- для повышения долговечности формообразующих поверхностей литьевых и пресс-форм внутренних поверхностей трубопроводов для транспорта нефти и нефтепродуктов, рубашек водяного охлаждения в теплообменниках.

Технология наномодификации поверхностей трибосопряжений фтор-ПАВ

Придание требуемых свойств обрабатываемым поверхностям зависит от концентрации фтор-ПАВ в растворах и правильного выбора и

соблюдения их нанесения. Процесс модификации не нуждается в сложном оборудовании, прост и удобен. При модификации поверхностей твердых тел из различных материалов технологические операции, как правило, проводятся в следующей последовательности:

- подготовка обрабатываемых поверхностей;
- нанесение защитных мономолекулярных пленок (нано модификация);
- термофиксация или сушка поверхностей;
- контроль качества полученной мономолекулярной защитной пленки (МЗП).

Подготовка обрабатываемых поверхностей

Поверхности деталей, подлежащих наномодификации должны быть чистыми и сухими, без следов масла, ржавчины, окалины, смазки. Детали с прожогами (режущие кромки инструмента) не подлежат наномодификации. Обезжиривание (расконсервация) является обязательных условием перед наномодификацией, так как необходимо открыть поверхности деталей для попадания в них фтор-ПАВ. Исключением может быть только тот случай, когда наномодификация деталей осуществляется через среду эксплуатации (масло, СОЖ, топливо и т.п.).

Для расконсервации и обезжиривания могут применяться различные растворители: ацетон, бензин «Калоша», хлорсодержащие растворители, хладоны, спирты и др. Кроме того, обезжиривание можно осуществлять и пожаробезопасными техническими моющими средствами на основе ПАВ типа Вертолин-74, Омега-I и др.

После расконсервации детали протираются хлопчатобумажной тканью насухо либо просушиваются на воздухе (при использовании Омега-I необходима горячая сушка при температуре 60...100°C).

Нанесение МЗП

Эта операция является определяющей при получении качественного покрытия. В зависимости от габаритов деталей, их материала, оснащённости предприятия используются в основном три метода:

– холодное наномодифицирование – погружение детали в раствор фтор-ПАВ, смачивание с помощью тампонирования поверхности или аэрозольное распыление;

– горячее наномодифицирование – обработка поверхностей в кипящем растворе фтор-ПАВ. Осуществляется в специальных герметических установках, оснащённых регулируемой системой подогрева, конденсации и емкостью для рабочей среды. Нагрев раствор фтор-ПАВ возможен ТЭНами, горячей водой, паром, ультразвуком либо погружением в раствор фтор-ПАВ предварительно разогретой детали;

– наномодификация через рабочую среду – введение в рабочую среду определенного количества фтор-ПАВ в виде водных или масляных эмульсий.

Термофиксация или сушка

Термофиксация обычно осуществляется при температуре 100–150°C в течение 1,0...1,5 ч в термошкафах, печах или сушилках. Она усиливает хемосорбционную связь МЗП с поверхностью обрабатываемого материала. В некоторых случаях качество обработки поверхностей холодным способом сравнимо с результатами наномодификации деталей в кипящем растворе фтор-ПАВ.

Однако, крупногабаритные детали (из-за отсутствия больших сушильных шкафов), полимерные материалы (из-за низкой термостойкости) чаще всего подвергаются только сушке при нормальных температурах в течение 3...6 ч.

Контроль качества наномодификации

Оценка эффективности нанесения МЗП производится по измерению краевого угла смачивания капель масла (угол должен составлять не менее 72°), при этом капля сферической формы должна удерживаться на поверхности, как показано на рис. 1.

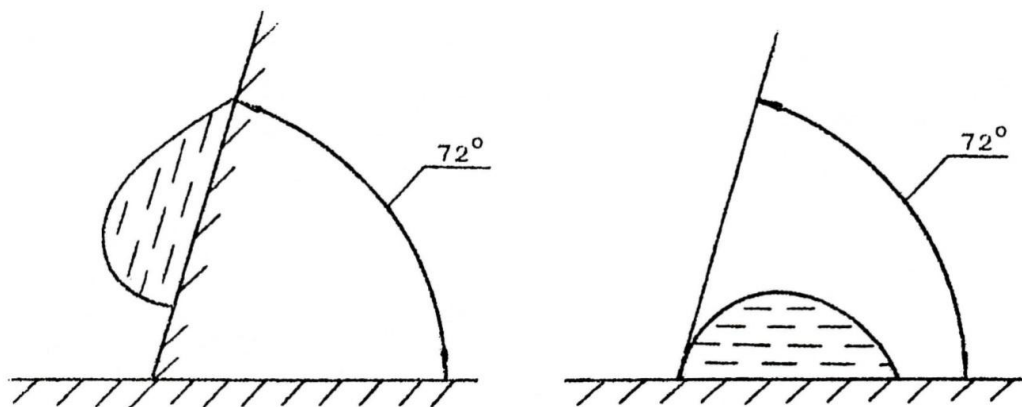


Рис. 1. Оценка эффективности наномодификации поверхности фтор-ПАВ

Свойства модифицированных поверхностей трибосопряжений

Исследования поверхностных слоев металлов до и после наномодификации показывают, что дислокационная структура металла не изменяется, т.е. плотность и распределение дислокаций в нем остается одинаковыми.

Вместе с тем после трения в наномодифицированных образцах фрагментация структуры поверхностных слоев и искаженность кристаллической решетки существенно ниже, чем в немодифицированных. Это указывает на положительное влияние наномодификации поверхностей на процесс трения, а также на характер износа поверхностей сопряжений: в зоне контакта он преимущественно окислительный и усталостный (у немодифицированных поверхностей – адгезионный).

Для определения влияния наномодификации поверхностей трибосопряжений на антифрикционные и противоизносные свойства был

проведен эксперимент. Объекты испытаний: масло ТМ-5-18, раствор ПАВ с углеводородным радикалом в масле ТМ-5-18, ультрадисперсная система, содержащая масло ТМ-5-18 и фтор-ПАВ [5].

Испытательное оборудование – стандартная машина трения типа Амслер – «МИ». Снабжена системами создания нормальных сил, линейных скоростей скольжения, моментов сил трения, скоростей изнашивания, поддержания температур и т.д. Основные исследуемые параметры – трение и износ регистрируются с помощью двухканального самописца модели «2309» фирмы «Брюль и Кьер».

Схема трения «колодка-ролик» с постоянными величинами коэффициентов взаимного перекрытия и площади соприкосновения независимо от износа является важным фактором достоверности получаемых результатов.

Подготовка исследуемых материалов к испытаниям состояла в создании смазочных композиций на основе масла ТМ-5-18, в которое из расчета 0,5% добавлялись ПАВ с углеводородным радикалом и фтор-ПАВ.

Методика испытаний согласно ГОСТ 23216-84 и методических указаний «Обеспечение износостойкости изделий. Метод оценки служебных свойств смазывающих масел и присадок к ним с использованием роликовых испытательных установок» состоит в организации вращения ролика, находящегося в емкости тороидальной формы, в которую вливается тщательно перемешанная смазочная композиция. Прикладывается нормальная сила – контакт рабочих поверхностей самоустанавливающейся колодки и ролика, после чего осуществляется синхронное измерение скорости изнашивания и момента сил трения в течение всего опыта без разъединения зоны трения.

Результаты испытаний (рис. 2) показали высокую эффективность защиты поверхностей трибосопряжений с помощью наномодификации. Так скорость изнашивания уменьшилась более чем в 10 раз, а

коэффициент трения в среднем на 30%. Причем следует отметить, что скорость изнашивания и коэффициент трения зависит в меньшей мере от нормальной силы по сравнению с объектами испытаний без фтор-ПАВ.

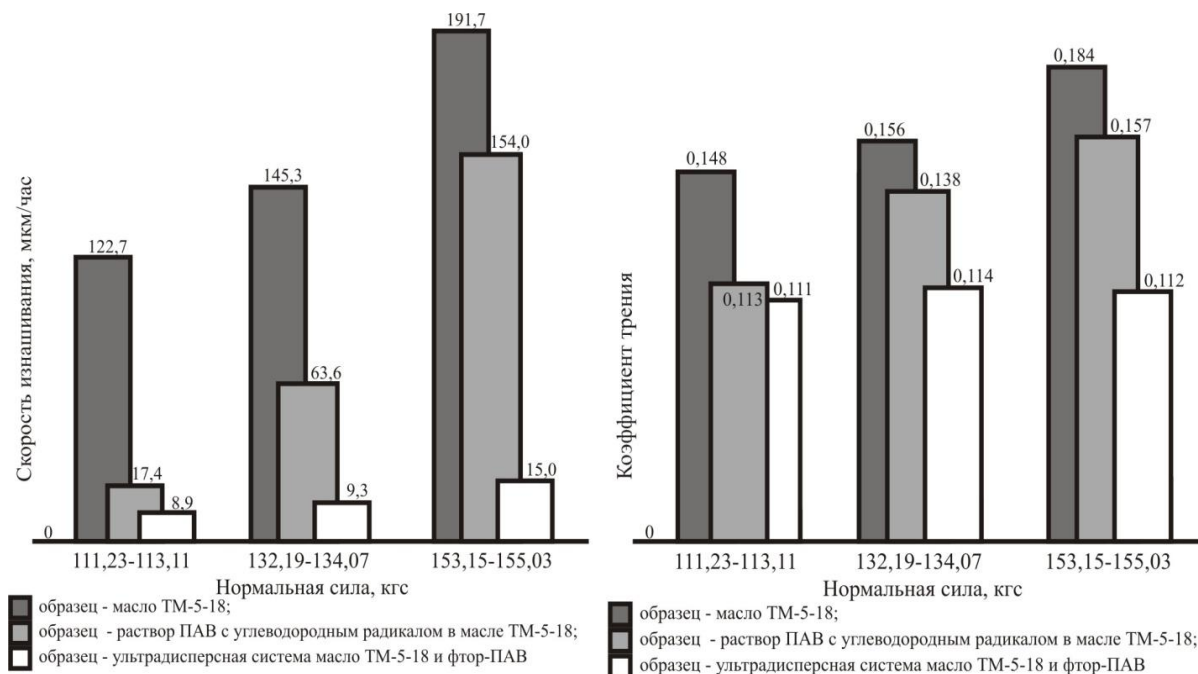


Рис. 2. Зависимость скорости изнашивания и коэффициента трения от величины нормальной силы

Таким образом, использование технологии наномодификации поверхностей трибосопряжений молекулами фтор-ПАВ в значительной степени способствует решению ряда проблем надежности и долговечности работы машин и оборудования. Технология является высокоэффективной в условиях производства и эксплуатации и не требует больших капитальных затрат.

Список литературы

1. Гнатченко И.И. Автомобильные масла, смазки, присадки: справочник автомобилиста. М.: Полигон – АСТ, 2000.
2. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества (свойства и применение). Л.: Химия, 1975. 245 с.

3. Кудрявцев С.М., Крылов В.И., Логинов С.В. Эффективность и перспективы применения новых эпиламов в машиностроении. Минск.: БелНИИ НТИ, 1988. 40 с.

4. Гайдар С.М., Чумаков А.Г. Перспективы применения нанотехнологий в двигателестроении // *Авиационно-промышленная техника и технология*. 2009. № 10 (67). С. 12–16.

5. Гайдар С.М. Характеристика и показатели наноматериалов для снижения износа деталей сельхозмашин // *Механизация и электрификация сельского хозяйства*, 2009. № 12. С. 20–21.

References

1. Gnatchenko I.I. *Automobile oils, lubricants, additions: The automobilist's guidance* (Automotive oils, lubricants, additives: a Handbook for the motorist), Moscow, Polygon – AST, 2000.

2. Abramzon A.A. *Surface-activematerials (characteristics and usage)* (Surfactants (properties and applications)), Leningrad, Chemistry, 1975, 245 p.

3. Kudryavcev S.M., Krylov W.I., Loginov S.V. *Efficiency and perspectives of usage of new lubricant compositions in automobile production* (Efficiency and perspectives of application of new apillow in mechanical engineering), Minsk, BelNIINTI, 1988, 40 p.

4. Guydar S.M., Chumakov A.G. *Aircraft industry technics and technology*. 2009, № 10 (67), pp. 12–16.

5. Guydar S.M. *Mechanization and electrification of agriculture*, 2009, № 12. pp. 20–21.