



# Химическая модификация поверхностей трибосопряжений с целью повышения износостойкости узлов трения



**С.В. Лукашов**

*к.х.н., доцент, начальник отдела лицензирования, аккредитации и управления качеством образования Брянского государственного инженерно-технологического университета; г. Брянск*

*e-mail: sergelukashov@yandex.ru*



**П.В. Тихомиров**

*к.т.н., доцент, заведующий кафедрой транспортно-технологических машин и сервиса Брянского государственного инженерно-технологического университета; г. Брянск*



**О.С. Винникова**

*старший преподаватель кафедры химии Брянского государственного инженерно-технологического университета; г. Брянск*

**Аннотация.** В данной статье авторами исследована возможность химической модификации поверхностей трибосопряжений двумя способами: добавлением многофункциональных присадок к смазочным материалам, и предварительной физико-химической обработкой поверхностей в узлах трения. Предложена технология для создания оксидных пленок на металлических поверхностях, определены основные критерии исследования поверхности и смазочных материалов в зоне трения.

**Ключевые слова:** трение, трибосопряжение, узел трения, износостойкость, оксидирование, смазочные материалы, оксидные пленки.

Как отмечалось нами ранее [1] при тяжелых режимах эксплуатации узлов трения износостойкость пар трения, смазываемых пластичными смазочными материалами, оказывается недостаточной. В связи с этим актуальной задачей является исследование влияния химической модификации поверхности трибосопряжений на износостойкость узлов трения.

Считается, что в условиях граничной смазки износостойкость узлов трения повышается, при про-

текании окислительных процессов определенной интенсивности [10]. Образование оксидных пленок на поверхностях трения происходит совместно с окислением основной части масла.

Присутствие между трущимися поверхностями углеводородов, стойких к окислению, приводит к снижению трения только при интенсивной подаче кислорода в зону трения.

В случае присутствия легкоокисляющихся углеводородов избыток кислорода приводит к росту оксидных пленок, рыхлых по своей структуре. Разрушение таких пленок приводит к схватыванию металлов, наблюдается колебание силы трения при увеличении среднего значения коэффициента трения. Оптимальными считаются условия динамического равновесия образования и разрушения оксидных пленок.

С целью изучения процесса окисления смазочного материала и его влияния на образование оксидных пленок были взяты пробы Литол-24, проработавшего в шаровых опорах автомобиля. На рис. 1 представлены инфракрасные спектры смазочного материала в исходном состоянии и после эксплуатации.

Анализируя спектр Литола-24 до эксплуатации необходимо отметить следующее. В состав данной смазки входят: парафиновые углеводороды (23%), производные бензола (27%), предельные карбоновые гидроксиды (17%), вторичные алкиламины и алкилнитросоединения (13%), фенолы (5%), алкилсульфиды (5%), нафтеновые соединения (7%), оставшиеся 3% приходятся на простые эфиры и замещенные производные этилена. Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными.

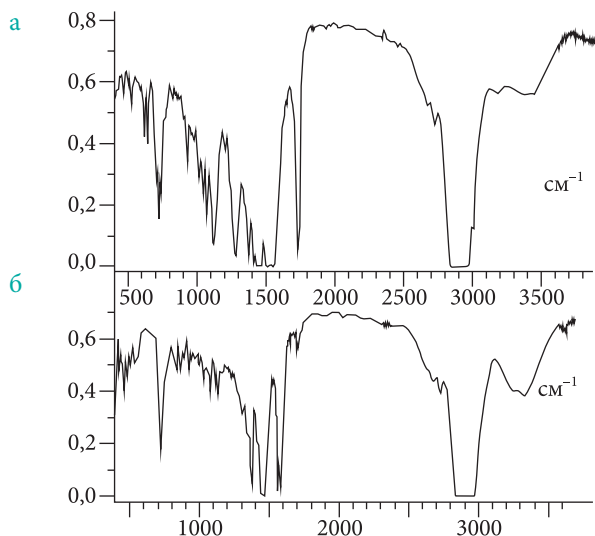


Рис. 1. Результаты ИК-спектра Литола-24: а – до эксплуатации (исходное состояние), б – после 50000 км пробега (по оси абсцисс – волновое число)

Таким образом, основная органическая составляющая смазочного материала – предельные, ароматические и нафтенные углеводороды. В качестве загустителя используется 12-гидроксистеарат лития (на рис. 1а – пики 1080 1/см и 1790 1/см).

В состав Литола-24 добавляют антиокислительную присадку, состав которой не расшифровывается. Этот состав присадки можно установить, анализируя спектральные данные (рис. 1а). В качестве антиокислительных присадок обычно используют вещества, которые легко окисляются, связывая кислород. К таким веществам относятся (рис. 1а): вторичные алкиламины (1580 1/см) и фенолы (3300 1/см). В качестве противоизносной добавки в данном типе смазок используются алкилсульфиды (520 1/см), что не противоречит литературным данным и стандарту на смазочные материалы.

В процессе эксплуатации происходит уменьшение вязкости Литола-24 и снижается «маслянистость» и «прочность масляной пленки». С нашей точки зрения, описанные изменения смазки можно объяснить следующим образом.

Снижение вязкости, видимо, связано с деструкцией 12-гидроксистеарата лития вследствие процессов окисления (см. рис. 2).

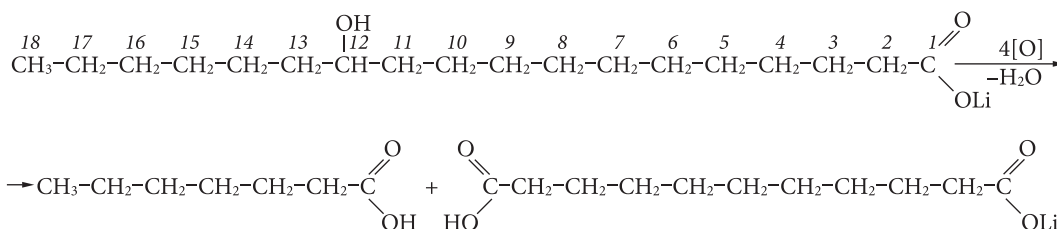


Рис. 2. Окислительная деструкция 12-гидроксистеарата лития

Так как в ходе окислительной деструкции образуется смесь карбоновых кислот, характеризующая меньшей молекулярной массой, общая вязкость у смазки уменьшается, описанный процесс окисления хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными, т.к. в процессе эксплуатации в составе Литола-24 возрастает доля соединений, содержащих карбоксильные группы (рис. 1б – пик 1740 1/см).

Необходимо отметить, что разрушение 12-гидроксистеарата лития происходит только после того, как окислению подвергаются составляющие антиокислительной добавки – фенола и алкиламинов.

Процессы окисления указанных соединений могут быть описаны следующими схемами (рис. 3).

Первичные амины с аминогруппой у третичного углеродного атома окисляются с образованием алкилгидроксиламина, нитрозосоединения и, наконец, нитросоединения



Достоверность образующихся продуктов окисления подтверждается экспериментальными данными. На рис. 1б выявлены дизамещенные производные бензола (680...750 1/см) и алкилнитросоединения (1550 1/см).

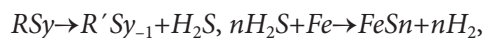
Снижение «маслянистости» и «прочности масляной пленки» можно объяснить деструкцией противоизносной добавки – алкилсульфидов.

Механизм действия алкилсульфидной добавки может быть описан следующим образом:

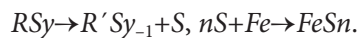
- серосодержащие соединения в условиях контактных температур могут реагировать с металлом по схеме



- отщеплять сероводород, реагирующий затем с металлом



- или же отщеплять при разложении элементарную серу, которая, взаимодействуя с металлом, образует сульфиды



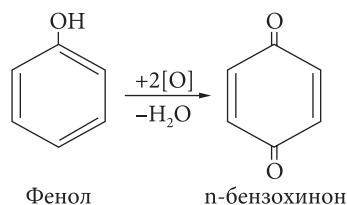


Рис. 3. Схема процесса окисления фенола

Сульфиды металлов действуют подобно адсорбционным пленкам, экранируя поверхности и уменьшая трение. Достоверность описанного механизма подтверждается спектральными данными (рис. 16 – пик 600 1/см). Снижение активности сульфидов объясняется тем, что в условиях повышенных температур они переходят в  $H_2S$  ↑.

Таким образом, анализируя данные об изменении основных характеристик смазки Литол-24 в процессе эксплуатации можно сделать следующие выводы.

Снижение вязкости обусловлено окислительной деструкцией 12-гидроксистеарата лития. Таким образом, с уменьшением вязкости уменьшаются потери энергии на трение.

Снижение «маслянистости» и «прочности масляной пленки» обусловлены переходом алкилсульфидов в  $H_2S$ .

Повышению эксплуатационных характеристик смазочного материала может способствовать введение дополнительных антиокислительных присадок, таких, как: ароматические амины (ряда анилина) и использованием в качестве противоизносных присадок, содержащих фосфор, серу, хлор, соединения меди.

С практической точки зрения интерес представляет введение в пластичный смазочный материал порошкообразных оксидов железа, которые способствуют снижению температуры в зоне трения и уменьшению окисления смазочного материала [1]. В связи с этим мы предприняли попытку дать теоретическое обоснование исследований процесса оксидирования металлических поверхностей в узлах трения и его влияния на их износостойкость.

Оксидирование поверхности различных видов стали чаще всего осуществляют термическим, термохимическим, химическим и электрохимическим способами [2–8].

Термическую обработку можно проводить на воздухе, в среде водяного пара, минерального или растительного масла, расплавленных солей. Термовоздушное оксидирование используется для получения электроизоляционных пленок на пластинах или ленте электротехнической стали, применяемых для изготовления трансформаторов, дросселей. Обработку в масле или расплавленных

солях используют для получения оксидных покрытий на инструменте. Толщина и цвет получаемых таким путем покрытий зависят в основном от состава стали и температурного режима ее обработки. Светло-желтая окраска поверхности получается прогреванием металла при температуре 225...235 °С, коричневая – 245...250 °С, красноватая – 270...280 °С, темно-синяя – 300...315 °С. Пленки черного цвета образуются при нагреве стали до 460...470 °С в льняном масле. В расплаве, содержащем 55% нитрита натрия и 45% нитрата натрия, на стали формируются пленки, имеющие синюю окраску, толщина которых достигает 5...10 мкм [2–4].

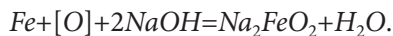
Химический способ, позволяет получать покрытия толщиной до 3 мкм темно-синего или черного цвета. Пленки, сформированные в щелочных растворах, весьма пористы и поэтому пригодны в качестве защитных покрытий только в легких условиях эксплуатации изделий. Их защитная способность может быть повышена пропиткой минеральными маслами, консистентными смазками или гидрофобизирующими жидкостями [5]. Сравнительно лучшими антикоррозионными свойствами обладают пленки, полученные химическим оксидированием в бесщелочных растворах. Чаще всего для этого используют растворы, содержащие фосфорную кислоту и нитраты бария, кальция или некоторых других металлов. Формирующиеся пленки наряду с оксидами содержат фосфаты металлов, их толщина может достигать 5 мкм. Механическая прочность оксидно-фосфатных покрытий выше, чем оксидных, повышается также их термостойкость [3].

Электрохимическое оксидирование проводится обработкой изделий на аноде в щелочном растворе, к которому в некоторых случаях добавляют окислители. Процесс идет при более низкой температуре и меньшей концентрации компонентов по сравнению с химическим оксидированием. Покрытия характеризуются лучшими защитными свойствами, чем полученные химическим способом. Однако электрохимический способ оксидирования не находит широкого практического применения. Это связано с усложнением технологического процесса, требующего применения источников постоянного тока, специальных подвесных приспособлений, а также с низкой рассеивающей способностью электролитов, что затрудняет обработку профилированных деталей [2–4, 6].

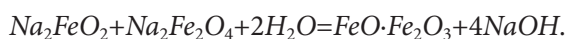
Из сказанного выше следует, что в качестве наиболее приемлемого способа нанесения оксидных пленок на поверхность металлов в зоне трибосопряжений следует признать термохимическое щелочное оксидирование. Данный способ позволяет

получать достаточно тонкие (3...6 мкм) и плотные оксидные пленки на разнообразных поверхностях (различные марки сталей, профилированные поверхности), не требует сложного технологического оборудования и дорогостоящих химических реактивов, отличается простотой применения.

Основой процесса термохимического оксидирования стали является реакция взаимодействия металла со щелочью и окислителями. В горячем концентрированном растворе гидроксида натрия железо переходит в раствор с образованием соединения железа со степенью окисления «+2»:



При повышении содержания в растворе окислителя образуется соединение железа со степенью окисления «+3» ( $Na_2Fe_2O_4$ ). Формирующаяся при этом на поверхности металла черная пленка состоит в основном из смеси оксидов  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , которая может образовываться по реакции:



Процесс оксидирования зависит от условий его проведения и состава обрабатываемой стали. Формирование оксидной пленки начинается с возникновения на поверхности металла ее кристаллических зародышей. По мере того как оксид покрывает металл, изолируя его от воздействия раствора, уменьшается скорость растворения железа и образования пленки. Толщина пленки зависит от соотношения скоростей процессов возникновения центров кристаллизации и роста отдельных кристаллов. При большой скорости первого процесса (высокой концентрации окислителя) быстро увеличивается количество кристаллических зародышей, и они смыкаются, образуя тонкую сплошную пленку. Если же скорость образования зародышей относительно невелика (низкая концентрация окислителя), создаются благоприятные условия для их роста и формирования оксидной пленки большей толщины.

Перемешивание раствора способствует отводу продуктов растворения железа от поверхности металла, что приводит к уменьшению количества кристаллических зародышей оксида. При очень большой скорости перемешивания нарушаются условия получения компактной пленки, она получается рыхлой, иногда в виде порошка. Скорость формирования оксидной пленки состава  $FeO \cdot Fe_2O_3$  падает с понижением температуры раствора, что приводит к уменьшению скорости возникновения центров кристаллизации и, следовательно, создает условия, благоприятствующие увеличению толщины оксидного покрытия [3, 4, 7].

На основе анализа химизма процесса термохимического щелочного оксидирования нами предлагается следующая технология нанесения оксидных пленок на металлические поверхности в зоне трибосопряжений. Обрабатываемая поверхность металла подвергается травлению в растворе соляной кислоты (1:1), промывается водой и подвергается термической обработке (кипячению) щелочным раствором окислителя в течение 15–20 минут без перемешивания. В качестве окислителя мы предлагаем использовать щелочной раствор нитрита натрия, содержащий 60...70%  $NaOH$ , 6...10%  $NaNO_2$ , а также добавки органических соединений, способствующих смачиванию поверхности и образованию более плотных оксидных пленок.

С целью изучения влияния образующихся оксидных пленок на износостойкость узлов трения мы предлагаем провести ряд экспериментальных исследований.

Во-первых, измерить толщину образующегося покрытия и сделать микрофотографии поверхности металла до и после нанесения покрытия.

Во-вторых, исследовать защитные свойства образующихся пленок, руководствуясь правилом Пиллинга-Бэдворса [8]. Защитные свойства оксидных пленок, образующихся на поверхности металлических частиц, приблизительно характеризуются коэффициентом Пиллинга-Бэдворса  $\beta = Mr/nA\rho_{ок}$ , где  $M$  – молекулярная масса оксида;  $\rho$  – плотность металла;  $n$  – число атомов металла в молекуле оксида;  $A$  – атомная масса металла;  $\rho_{ок}$  – плотность оксида.

Согласно очень упрощенной интерпретации правила Пиллинга-Бэдворса [8, 9], если объем оксида металла, образующегося при реакции металла и кислорода, меньше объема прореагировавшего металла ( $\beta < 1$ ), пленка оксида металла может иметь несплошную ячеистую структуру и не может надежно защитить металл от дальнейшего высокотемпературного окисления. Если же объем оксида металла превышает объем прореагировавшего металла ( $\beta > 1$ ), пленка оксида покрывает металл сплошным слоем и свободно растет с внешней стороны. Такая пленка служит эффективной преградой окислению при условии, что температура кипения оксида достаточно велика.

В-третьих, изучить износостойкость покрытия, используя машину трения и провести спектральный анализ смазочного материала и продуктов износа.

Предлагаемые экспериментальные исследования, по мнению авторов, позволят осуществить комплексное изучение влияния модификации поверхности в зоне трибосопряжений на износостойкость узлов трения.



Литература

1. Тихомиров П.В., Лукашов С.В., Крицкая М.Ю. Улучшение работоспособности пластичного смазочного материала литол-24. Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции (Грант РФФИ 13-08-06211). Воронеж. 2014. – Т. 2 С. 354–358.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Учебн. пособие для студ. металлург. вузов и ф-тов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
3. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов.: Изд-во АН СССР, 1960, 592 с.
4. Колотрыкин Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985, 192 с.
5. Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. К основам пассивности металлов в водном электролите // Электрохимия. 1985. Т. 2. № 4. С. 499-504.
6. Kofstad P. High Temperature Oxidation of Metals. New York– London, Academic Press, 1966.
7. Кубашевский А., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965.
8. Химическая энциклопедия. Т. 1. Под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1988.
9. Pilling N.B., Bedworth R.J. – Inst. Metals, 1923, vol. 29, № 4, p. 529.
10. Виноградов Г.В. и др. Смазочное действие низкомолекулярных углеводов при тяжелых режимах трения/ Теория смазочного действия и новые материалы. – М.: Наука, 1965. С. 8–12.

**Chemical Modification of Surfaces of Tribo-interfaces to the Purpose of Increase in Wear Resistance of Frictional Units**

**S.V. Lukashov**, candidate of chemistry, associate professor, head of department of licensing, accreditation and quality management of formation of the Bryansk state engineering and technological university; Bryansk

e-mail: sergelukashov@yandex.ru

**P.V. Tikhomirov**, candidate of technical sciences, associate professor, head of the department of transport technological machines and service of the Bryansk state engineering and technological university; Bryansk

**O.S. Vinnikova**, senior teacher of department of chemistry of the Bryansk state engineering and technological university; Bryansk

**Summary.** In this article authors have investigated a possibility of chemical modification of surfaces of tribo-interfaces in two ways: addition of multipurpose additives to lubricants, and preliminary physical and chemical processing of surfaces in frictional units. The technology for creation of oxidic films on metal surfaces is offered, the main criteria of a research of a surface and lubricants in a friction zone are defined.

**Keywords:** friction, tribo-interfaces, frictional unit, wear resistance, oxygenating, lubricants, oxidic films.

**References:**

1. Tikhomirov P.V., Lukashov S.V., Kritskaya M.Yu. Improvement of operability of plastic lubricant litol-24. *Collection of scientific works on materials of the International scientific and practical conference (Grant of the Russian Federal Property Fund 13-08-06211)*. 2014. Volume 2. Voronezh, pp. 354–358.
2. Zhuk N.P. Course of the theory of corrosion and protection of metals. *Metallurgy Manual for students of metallurgical higher education institutions and faculties*. 1976. Moscow, 472 p.
3. Tomashov N.D. The theory of corrosion and protection of metals. *Publishing house of Academy of Sciences (AS) of the USSR*. 1960. p. 592
4. Colotrikin Ya.M. Metal corrosion. *Metallurgy*. 1985. Moscow, 192 p.
5. Popov Yu.A., Alekseev Yu.V. To the basics of passivity of metals in water electrolyte. *Electrochemistry*. 1985. V. 2. No. 4. pp. 499–504.
6. P. Kofstad. High temperature oxidation of metals. *Academic Of Press*. New York–London, 1966.
7. Kubashevskiy A., Gopkins B. Oxidation of metals and alloys. *Metallurgy*. Moscow, 1965.
8. Knunyants I.L. Chemical encyclopedia. V. 1. *Soviet encyclopedia*. Moscow, 1988.
9. Pilling B.N., Bedworth R.J. *Inst. Metals*. V. 29. No. 4. 1923. p. 529.
10. Vinogradov G.V., Korenova I.V., Podolskaya Yu.Ya., Pavlovskaya I.T. Lubrication effect of low molecular weight carbohydrates in severe friction regimes. *Theory of lubricant action and new materials. Science*. 1965. Moscow, pp. 8–12.