

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ДОДАТКІВ НА ТРИБОТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАСТИЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ В СИСТЕМІ «БРОНЗА БРАЖ 9-4 – ОРГАНІЧНИЙ ДОДАТОК – ОЛИВА І-20А – СТАЛЬ 45»

Вінницький національний технічний університет

Анотація

В роботі досліджена трибохімічна система «бронза БраЖ 9-4 – органічний додток – олива І-20А – сталь 45» на предмет утворення координаційних сполук купруму(II) під дією механічного активування металевих поверхонь пари тертя та органічних додатків. Встановлено, що кращі протизношувальні та антифрикційні властивості відповідають мастильним композиціям, до складу яких входять органічні додатки з високими значеннями електронодонорної активності (DN_{SbCl_5}). При цьому суттєве покращення триботехнічних характеристик мастильних композицій, до складу яких входять органічні додатки, порівняно з «чистою» оливою І-20А, залежить як від електронодонорної (DN_{SbCl_5}), так і від адсорбційної (I_r) активності досліджених органічних додатків.

Ключові слова: органічні додатки, трибохімічна система, координаційні сполуки купруму(II), електронодонорна активність, адсорбційна активність.

Abstract

In this work was explored the tribochemical system «bronze – organic additive – oil I-20A – steel» in terms of the formation of coordination compounds of copper (II) under mechanical activation of metal surfaces of friction pair and organic additives. It was found that lubricant compositions contained organic solvents with high donor value DN_{SbCl_5} , in friction pair «bronze – steel» had the best anti-wear properties, which clearly points to the crucial role of donor activity of organic aprotic solvents during oxidation of metals. Herewith the decisive influence of donor activity of organic solvents as a part of lubricating compositions on wear remained unchanged regardless of the contact pressure in the studied friction pair, and a significant improvement of tribotechnical performance of lubricant compositions contained organic additives compared to «pure» oil I-20A depended on the electron-donor (DN_{SbCl_5}) and adsorption (I_r) activity of the studied organic additives.

Keywords: organic additives, tribochemical system, coordination compounds of copper (II), electron-donor activity, adsorption activity.

Вступ

В сучасній трибохімії мастильні матеріали розглядають як складову (конструкційний елемент) вузла тертя, що значною мірою визначає довговічність та надійність машин та механізмів [1]. Крім того, сучасний розвиток машин та механізмів характеризується підвищеними вимогами до умов їх експлуатації: навантажувальними, протизношувальними, протизадирними, антиокислювальними властивостями, густиною та стійкістю до корозії [2]. Чисті оливи та мастила не в змозі забезпечити повний перелік висунутих часом вимог. Між тим, додавання до базових олив органічних речовин (додатків) в значній мірі вирішує цю комплексну проблему. В зв'язку з вище зазначеним нами були досліджені органічні додатки до індустріальної оливи І-20А, які суттєво покращують їх протизношувальні та антифрикційні властивості.

Постановка задачі та мета роботи

Раніше [1] були проведені ґрунтовні дослідження триботехнічних властивостей ($I_g, f_{тр}$) мастильних композицій на основі індустріальних олив та органічних додатків із класу тіоамідів та їх метал-хелатів. В рамках фундаментальної залежності «структура-властивості» вперше було проведено аналіз залежності експлуатаційних характеристик мастильних композицій від складу та будови тіоамідів та координаційних сполук купруму(II) на їх основі [3]. Так, було встановлено, що структурні особливості досліджених додатків суттєво впливають на ефективність роботи вузлів тертя в режимі вибіркового перенесення [4]. В продовження цих робіт нами досліджено утворення

координаційних сполук купруму(II) при активації металевих поверхонь пари тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» в присутності розширеного кола органічних додатків, які суттєво покращують протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій.

Метою роботи є встановлення розчинення металеві міді в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива I-20A – сталь 45», утворення під дією органічних додатків та механічних напружень координаційних сполук купруму(II), які суттєво покращують триботехнічні властивості мастильного середовища.

Експериментальна частина

Органічні речовини (додатки): дипропіловий естер шавлевої кислоти, етилацетат, тетрахлорметан (ТХМ), диметилформамід (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) використовували марки «ч» або очищали методами, що наведені в роботі [5].

Приготування мастильних композицій. Приготування мастильних композицій 1–5 (табл. 1). До 97–98,5 мл індустріальної оливи I-20A при нагріванні до 70–90 °С додавали 1,5–3,0 мл органічного додатку та перемішували до утворення гомогенного розчину. Отримані мастильні композиції охолоджували та проводили триботехнічні дослідження.

Методика дослідження. Мастильні композиції досліджувалися на машині тертя СМЦ-2 з парами тертя «колодка-ролик» з швидкістю ковзання 3,0 м/с, шляхом тертя $3 \cdot 10^3$ м. Матеріал ролика – сталь 45, колодки – бронза БрАЖ 9-4. Початкова шорсткість 0,30–0,62 мкм для сталевого зразка і 0,62–0,80 мкм для бронзового. Тривалість випробування однієї композиції – 40 хв. Зміну температури в зоні тертя визначали хромель-копелевою термопарою та реєстрували на відповідній кривій стрічкової діаграми електронного потенціометра КСП-4. Силу тертя визначали за допомогою тензобалки. Зношування зразка реєстрували ваговим методом на аналітичних вагах 2 кл. точності типу ВЛР-200, ГОСТ 24104-80.

Обговорення результатів досліджень

Розчинення металів під дією апротонних розчинників в парі тертя «бронза – сталь».

Питанню розчинення (окиснення) металів в апротонних розчинниках в науковій літературі присвячена значна кількість робіт [6]. Так, в роботах [7, 8] неодноразово відзначалось, що окислювальна розчинність металів, тобто прямий синтез металоорганічних і координаційних сполук, визначається як природою металу (потенціалом іонізації U , стандартним окисно-відновним потенціалом φ^0 , резонансним потенціалом I_r), так і природою органічного апротонного розчинника (дипольним моментом μ , діелектричною проникністю ϵ^{20} , донорним числом (DN_{SbCl_5}). В роботах [9–11] констатується, що швидкість окиснення металів W залежить від донорних чисел DN_{SbCl_5} органічних розчинників і має екстремальний характер, тобто має місце залежність $W = f(DN_{SbCl_5})$. Це можна пояснити їх вибірковою адсорбцією на металевих поверхнях різної природи. Так, В. П. Купріним [12, 13] була встановлена залежність адсорбції органічних речовин (розчинників) на міді та бронзі від їх резонансного потенціалу (I_r), яка також має подібний екстремальний характер. Тобто, можна констатувати, що між донорною силою органічних розчинників (DN_{SbCl_5}) і їх резонансними потенціалами (I_r) існує прямий зв'язок, коли адсорбція органічних речовин (розчинників) на металевій поверхні, окиснення металів цієї поверхні з утворенням катіонів M^{n+} і вірогідність їх комплексоутворення в розчині є максимальною (потрійний умовний «резонанс») і, внаслідок цього, пара тертя має мінімальні значення зношування (I_g) та коефіцієнту тертя (f_{TP}) у випадку використання таких трибохімічних систем.

В зв'язку з вищезазначеним, нами була досліджена трибохімічна система «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива I-20A – сталь 45» на предмет утворення координаційних сполук купруму(II) під дією механічного активування металевих поверхонь пари тертя та органічних додатків. Останні складали ряд сполук (табл. 1), які раніше використовувались нами виключно як органічні розчинники для переведення малорозчинних метал-хелатів купруму(II) з тіоамідами різного заміщення в гомогенний розчин оливи так, наприклад, використання дипропілового естеру шавлевої кислоти [14]. Однак, в даній роботі органічні додатки (розчинники) були досліджені нами в першу чергу як хімічно активні складові, що сприяють утворенню координаційних сполук купруму(II) та суттєвому покращенню триботехнічних характеристик досліджених мастильних композицій.

Наведені в табл. 1 дані показують, що кращі експлуатаційні характеристики (I_g , f_{TP}) мають мастильні композиції, до складу яких входили органічні додатки з високими значеннями електронодонорної активності (DN_{SbCl_5}). Так, додавання до ДМФА ($DN_{SbCl_5} = 111,3$ кДж/моль, комп. 4) такої ж кількості тетрахлорметану ($DN_{SbCl_5} = 0,0$ кДж/моль, комп. 3) приводить до зменшення

загального значення DN_{SbCl_5} системи та до суттєвого погіршення триботехнічних характеристик I_g та $f_{тр}$, відповідно, в 2,3 та 1,6 рази. Слід відмітити, що додаткове розбавлення ДМФА на 50 % тетрахлорметаном ($DN_{SbCl_5} = 0$ кДж/моль) знижує загальне значення донорної активності ($DN_{SbCl_5} = 84,4$ кДж/моль) та збільшує зношування в 1,6 рази порівняно з «чистим» ДМФА, що ще раз підтверджує важливу роль апротонних розчинників та їх донорну активність при розчиненні (окисненні) металів. Тобто, швидкість окиснення металеві міді, яка входить до складу бронзи БрАЖ 9-4, визначається як електродонорною активністю органічних додатків $W = f(DN_{SbCl_5})$, так і їх вибірковою адсорбцією (резонансними потенціалами) на бронзовій поверхні $W = f(I_r)$ [12, 13, 16].

Таблиця 1 – Склад мастильних композицій «олива І-20А + органічний розчинник», їх фізичні, протизношувальні та антифрикційні властивості

Композиція	Склад композиції			Фізичні властивості [15]			Триботехнічні властивості	
	Органічний розчинник		Базова олива І-20А	μ , Кл·м $\times 10^{-30}$	ϵ^{20}	DN_{SbCl_5} , кДж/моль	I_g , мг	$f_{тр}$
	назва	% мас.						
1	дипропіловий естер щавлевої кислоти	3,0	до 100	–	–	60,00	0,5106	0,32
2	етилацетат	3,0	до 100	6,03	18,51	71,57	0,3215	0,23
3	ТХМ	1,5	до 100	–	–	84,00	0,2128	0,19
	ДМФА	1,5						
4	ДМФА	3,0	до 100	12,70	36,7	111,33	0,0928	0,12
5	ДМСО	3,0	до 100	13,03	48,9	124,73	0,0733	0,10
6	І-20А	100	–	–	–	–	0,6004	0,42

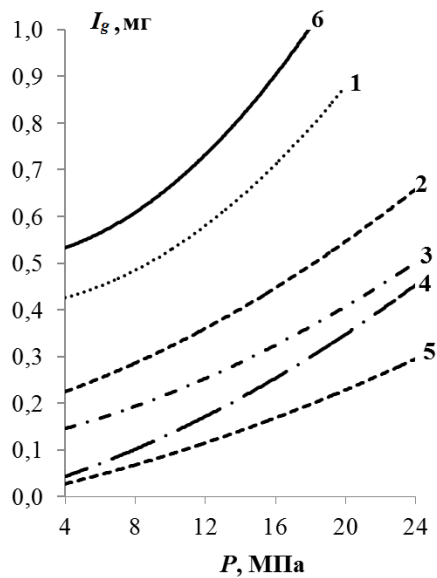
Примітка. Дослідження триботехнічних властивостей мастильних композицій 1–5 проводили при контактному навантаженні 8,0 МПа в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» за температури 25 °С протягом 3 годин.

Дослідження протизношувальних та антифрикційних властивостей пари тертя «бронза – сталь» в присутності органічних додатків.

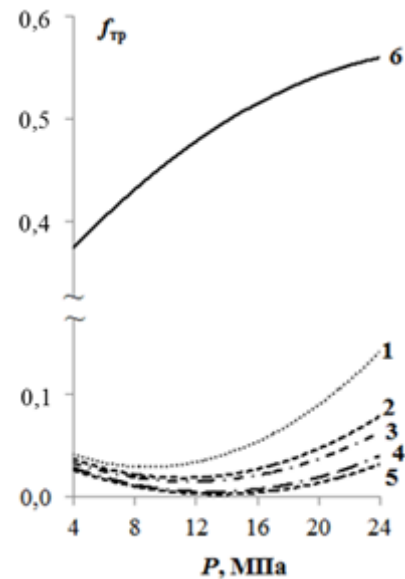
Відомо [6, 14], що в парі тертя «бронза – сталь» механічний вплив тертя приводить не лише до зношування її поверхонь, а і за наявності в мастильному середовищі комплексоутворюючих реагентів – до утворення різних за складом та своєю будовою металокомплексних сполук. Вперше це явище було зафіксовано в парі тертя «мідний сплав – сталь» в гліцерині, де останній, окиснюючись, як ліганд, утворював складні металокомплексні сполуки [17–19]. Наступними наполегливими дослідженнями цієї пари тертя в присутності N-, O-вмісних органічних лігандів було підтверджено утворення координаційних сполук купруму(II), наявність яких суттєво покращувала триботехнічні властивості мастильних композицій [6, 20, 21]. Тобто зменшення зношування (I_g) та коефіцієнту тертя ($f_{тр}$) однозначно пов'язували з окисненням металів пари тертя в мастильному середовищі та утворенням їх координаційних сполук [22].

Отримані нами результати досліджень протизношувальних і антифрикційних властивостей мастильних композицій 1–5 (табл. 1) в широкому діапазоні контактних навантажень наведено, відповідно, в табл. 2, 3 і подані графічно на рис. 1. Дані, що наведені на рис. 1а свідчать про те, що в діапазоні контактних навантажень 4–24 МПа мастильні композиції, до складу яких входять органічні розчинники з високими значеннями донорних чисел DN_{SbCl_5} (композиції 4, 5), мають в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» найкращі протизношувальні властивості, що однозначно вказує на вирішальну роль донорної активності органічних апротонних розчинників при окисненні міді в складі бронзи. Визначальний вплив донорної активності органічних розчинників в складі мастильних композицій на зменшення зношування залишається без змін незалежно від контактного навантаження (4–24 МПа) в дослідженій парі тертя.

Встановлена також подібна залежність зменшення коефіцієнту тертя від збільшення донорної активності органічних апротонних розчинників в діапазоні навантажень 4–24 МПа для досліджених мастильних композицій (рис. 1б). Слід відмітити суттєво менший діапазон зміни значень коефіцієнту тертя в означеному діапазоні контактних навантажень. Очевидно, що це пов'язано з іншим механізмом антифрикційної дії складових композицій 1–5 порівняно з механізмом протизношувальної дії цих же розчинників.



(а)



(б)

Рисунок 1 – Залежність зношування (а) та коефіцієнту тертя (б) від контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильною композицією «олива І-20А + органічний розчинник» ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3,00$ год):

1 – дипропіловий естер щавлевої кислоти, 2 – етилацетат, 3 – ТХМ : ДМФА = 1 : 1; 4 – ДМФА; 5 – ДМСО; 6 – «чиста» олива І-20А

Таблиця 2 – Протизношувальні властивості мастильних композицій «олива І-20А + органічний розчинник» при різних контактних навантаженнях

Композиція	Зношування зразка I_g , мг, при контактному тиску P_k , МПа					
	4	8	12	16	20	24
1	0,4134	0,5106	0,5747	0,6933	0,8892	–
2	0,2200	0,2856	0,3805	0,4301	0,5408	0,6647
3	0,1402	0,2008	0,2567	0,3200	0,4001	0,5066
4	0,0433	0,0928	0,1867	0,2534	0,3332	0,4607
5	0,0267	0,0733	0,1005	0,1800	0,2267	0,2940
6	0,6003	0,6004	0,7406	0,9002	–	–

Таблиця 3 – Антифрикційні властивості мастильних композицій «олива І-20А + органічний розчинник» при різних контактних навантаженнях

Композиція	Коефіцієнт тертя f_{tr} при контактному тиску P_k , МПа					
	4	8	12	16	20	24
1	0,41	0,32	0,33	0,51	0,96	1,41
2	0,37	0,23	0,19	0,27	0,48	0,80
3	0,34	0,19	0,15	0,21	0,40	0,63
4	0,29	0,12	0,06	0,08	0,19	0,41
5	0,27	0,10	0,03	0,05	0,15	0,32
6	0,38	0,42	0,49	0,52	0,52	0,56

Таким чином, підсумовуючи вище наведене, можна зробити наступні узагальнення:

– органічні добавки, як потенційні комплексоны, приймають активну участь в формуванні граничного поверхневого шару пари тертя «бронза – сталь» та впливають на її триботехнічні властивості;

– суттєве покращення триботехнічних властивостей (I_g , f_{tr}) пари тертя «бронза – сталь» на базі індустріальних олів визначається утворенням координаційних сполук купруму(II) з потенційними комплексоными або їх модифікованими (видозміненими) хімічними формами;

– активування металевих поверхонь пари тертя «бронза – сталь» при граничних навантаженнях $P_k = 8\text{--}16$ МПа відповідає мінімальним значенням I_g та f_{tr} та оптимальним умовам утворення відповідних хелатів купруму(II) в середовищі індустріальних олів.

Висновки

1. В трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива І-20А – сталь 45» досліджено вплив органічних додатків на триботехнічні характеристики мастильних композицій. Встановлено, що кращі протизношувальні та антифрикційні властивості відповідають мастильним композиціям, до складу яких входять органічні додатки з високими значеннями електронодонорної активності (DN_{SbCl_5}).

2. Суттєве покращення триботехнічних характеристик мастильних композицій, до складу яких входять органічні додатки, порівняно з «чистою» оливою І-20А, залежить як від електронодонорної (DN_{SbCl_5}), так і від адсорбційної (I_r) активності досліджених органічних додатків.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.
2. Ранський А. П. Дослідження присадних матеріалів на основі тригалогенпохідних карбонових кислот в оливі І-40 / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко // Проблеми трибології. – 2012. – № 1. – С. 55–61.
3. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.
4. Механізм вибіркового перенесення з точки зору резонансного потенціалу за Нечасвим [електронний ресурс] / [А. П. Ранський, Н. О. Діденко, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4. – 4 с. Режим доступу до ел. ресурсу: <https://praci.vntu.edu.ua/index.php/praci/article/view/230/228>.
5. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. Издание 2-е, доп. / Ю. К. Юрьев. – М. : Из-во Московского университета, 1961. – Вып. 1 и 2. – 420 с.
6. Прямой синтез координационных соединений / [В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей и др.]. – К. : Вентури, 1997. – 172 с.
7. Гарновский А. Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А. Д. Грановский, Ю. И. Рябухин, А. С. Кужаров // Координационная химия. – 1984. – Т. 10, № 8. – С. 1011–1033.
8. Масленников Станислав Владимирович. Окисление металлов органическими соединениями в апротонных растворителях : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.08, 02.00.04 / Масленников Станислав Владимирович. – Нижний Новгород, 2005. – 201 с.
9. Роль растворителя в синтезе металлоорганических и металлосодержащих соединений прямым окислением металлов / [С. В. Масленников, И. В. Спирина, А. В. Пискунов, С. Н. Масленникова] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71, Вып. 11. – С. 1837–1838.
10. Влияние природы растворителя на скорость окисления металлов в апротонных средах / [С. В. Пантелеев, С. В. Масленников, А. Н. Егорочкин, В. Ю. Вакуленко] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 77, Вып. 6. – С. 912–916.
11. Корреляция реакционной способности элементоорганических хлоридов в реакции окисления металлов в апротонных средах / [С. В. Пантелеев, С. В. Масленников, А. Н. Егорочкин, И. В. Спирина] // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77, Вып. 7. – С. 1072–1074.
12. Куприн Виталий Павлович. Избирательная адсорбция органических веществ на металлах и подготовка поверхности перед нанесением покрытий : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.05 / Куприн Виталий Павлович. – Днепропетровск, 1993. – 323 с.
13. Куприн В. П. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности / В. П. Куприн, А. Б. Щербаков. – Киев : Наукова думка, 1996. – 162 с.
14. А. с. 1409643 А1 СССР, МКИ С07М141/08. Смазочная композиция / Б. А. Бовыкин, И. Г. Плошенко, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, А. Я. Штанько, С. П. Суховой, В. Д. Седлецкий. – заявл. 26.02.1986 ; опубл. 15.07.1988, Бюл. № 26.
15. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Л. : Химия, 1977. – 360 с.
16. Матюхова Светлана Алексеевна. Реакции бензилгалогенидов с медью в диполярных апротонных растворителях : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.03 / Матюхова Светлана Алексеевна. – Москва, 2005. – 185 с.
17. Пономаренко А. Г. О механизме образования полимеров трения в смазочных маслах / А. Г. Пономаренко, Г. Г. Чигаренко, Г. П. Берчан // Трение и износ. – 1981. – № 9. – С. 43–45.
18. Гаркунов Д. Н. О механизме взаимного атомного переноса меди при трении бронзы по стали / Д. Н. Гаркунов, В. Н. Лозовский, А. А. Поляков // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 133, № 5. – С. 1128–1129.
19. Справочник по триботехнике. Теоретические основы / Под ред. М. Хебды, А. В. Чичинадзе. – М. : Машиностроение, 1989. – Т. 1. – 400 с.
20. Исследование структуры граничного слоя влияния комплексобразующих присадок на триботехнические свойства пары трения медный сплав-сталь / [А. С. Кужаров, В. В. Чуваев, Б. В. Меринов и др.] // Трение и износ. – 1987. – Т. 8, № 5. – С. 851–856.
21. Барчан Г. П. Исследование избирательного переноса в среде сложных эфиров монокарбоновых кислот / Г. П. Барчан, Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 10. – С. 59–61.
22. Барчан Г. П. Влияние строения сложных эфиров на процесс избирательного переноса / Г. П. Барчан, Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко // Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 7. – С. 36–39.

Тітов Тарас Сергійович – канд. хім. наук, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: tarastitov88@gmail.com

Гордієнко Ольга Анатоліївна – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Ранський Анатолій Петрович – доктор хім. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Железняк Крістіна Романівна – студ. групи ЕКО-20б, Факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Taras S. Titov – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: tarastitov88@gmail.com

Olga A. Gordienko – Ph.D., Docent, Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Anatoliy P. Ranskiy – Dr. Sc. (Chem.), Professor, Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Kristina R. Zhelyezniak – student, Faculty of Civil Engineering, Civil and Ecological Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia