



МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 669.018.95

В.И. ЖОРНИК, д-р техн. наук, доц.

заведующий лабораторией наноструктурных и сверхтвердых материалов¹

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

А.В. ИВАХНИК, канд. техн. наук

ведущий научный сотрудник¹

В.П. ИВАХНИК

старший научный сотрудник¹

А.В. ЗАПОЛЬСКИЙ

специалист по внедрению новых технологий²

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

²ООО «Евразия Лубрикантс», г. Заславль, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 16.02.2018.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОЙ СУЛЬФОНАТ КАЛЬЦИЕВОЙ СМАЗКИ

Показано, что дисперсная фаза комплексной сульфонат кальциевой смазки представляет собой совокупность частиц нанокальцита в стабилизирующей оболочке из амфифильных жидкокристаллических полимеров. Эти частицы объединены между собой в подвижный пространственный каркас за счет различных межмолекулярных сил. Подобная структура дисперсной фазы обеспечивает формирование на высоком уровне всего комплекса физических и трибологических свойств, предъявляемых к современным пластичным смазочным материалам, при этом не требуется внесение специальных присадок или добавок. Комплексные сульфонат кальциевые смазки предназначены для применения в тяжело нагруженных и высокотемпературных узлах трения широкого спектра машин и оборудования.

Ключевые слова: пластичная смазка, сульфонат кальциевый загуститель, структура дисперсной фазы, физические и трибологические свойства

Введение. Повышение эффективности использования современной техники неразрывно связано с применением новых смазочных материалов, характеризующихся повышенным уровнем физических и трибологических свойств. Модифицирование пластичных смазок введением в их состав функциональных добавок является одним из эффективных способов улучшения свойств пластичных смазочных материалов (ПСМ). В настоящее время все большую актуальность приобретает использование в качестве подобных добавок наноразмерных компонентов различной природы. При этом наноразмерные частицы добавки вводятся в состав смазочного материала в виде агрегатов наночастиц, которые необходимо диспергировать для активации их структурообразующих качеств

и улучшения реологических и трибологических свойств смазки [1–3]. Подобный подход относится к физическим принципам модифицирования смазочных материалов наноконпонентами [1]. Однако при использовании физического принципа модифицирования смазочных материалов наноразмерными компонентами следует учитывать ряд негативных аспектов, к числу которых относятся необходимость проведения сложной и трудоемкой операции по диспергированию агрегатов наночастиц и равномерному распределению последних по объему реакционной массы. Наряду с проблемами, обусловленными агрегированием наночастиц добавки, необходимо также соблюдать ряд требований, связанных с обеспечением химической чистоты вещества нанодобавки. По-

высить степень управляемости процессом структурообразования смазочного материала, модифицированного наночастицами, можно в случае использования химического принципа модифицирования, при котором наночастицы добавки химически синтезируются в реакционной массе непосредственно в процессе получения смазочного материала [4].

Высокощелочные сульфаты кальция, являющиеся одним из основных компонентов при получении сульфатных смазок, широко используются в качестве моющих и диспергирующих присадок к моторным маслам, а также ингибиторов коррозии. В сульфатных присадках частицы карбоната кальция с размером 2–15 нм стабилизированы в масле сульфатом кальция, образуя дисперсии малой вязкости. Технология производства пластичных сульфат кальциевых смазок основана на введении в базовое масло сверхщелочного сульфата кальция с общим щелочным числом TBN (total base number), равным 150–500 мг КОН/г и обработке образующейся смеси при определенных условиях активными агентами. В реакционной смеси при этом аморфный карбонат кальция превращается в одну из кристаллических его модификаций (кальцит), размеры частиц которого составляют 15–50 нм, без образования волокнистой структуры дисперсной фазы (ДФ), характерной для традиционных мыльных смазок (литиевых, кальциевых и др.). Сульфат кальциевые ПСМ обладают хорошими антикоррозионными, противозадирными и противоизносными свойствами, имеют высокую температуру каплепадения, однако характеризуются низкой механической стабильностью, плохой прокачиваемостью при низких температурах, что несколько ограничивает область их применения [5]. Эффективным направлением повышения реологических свойств сульфат кальциевых ПСМ является формирование их дисперсной фазы на основе комплексных солей с образованием тиксотропных высокоструктурированных коллоидных дисперсий.

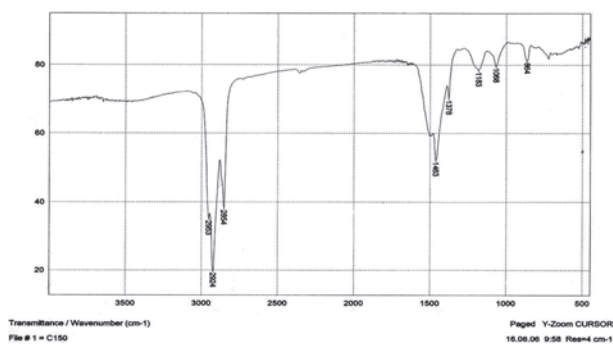
Целью работы является исследование закономерностей формирования структуры и свойств комплексной сульфат кальциевой смазки.

Методика проведения исследований. Для исследований была выбрана комплексная сульфат кальциевая (kSulCa) смазка OIMOL KSC WR 2 (ТУ ВУ 190410065.017-2014), полученная на основе минерального масла КС-19, имеющего при 100 °С кинематическую вязкость 18–22 мм²/с, и комплексного загустителя сульфата кальция. Изучение инфракрасных спектров образцов смазки проводилось на ИК-спектрометре M2000 Series фирмы MIDA (США) с обработкой спектров с помощью программы GRAMS/32 фирмы Galactic (США). Исследование структуры дисперсной фазы ПСМ осуществлялось с использованием средств сканирующей электронной микроскопии

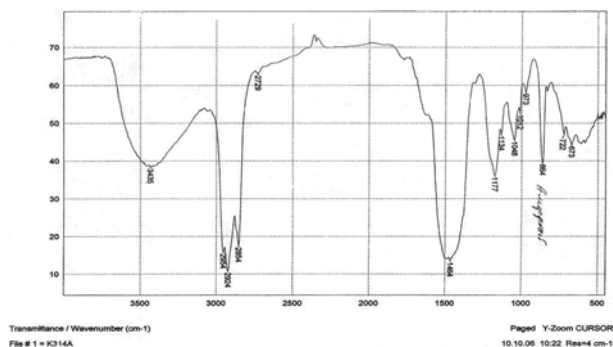
по методике [6]. Для сравнения уровня свойств смазки OIMOL KSC WR 2 были выбраны сульфат кальциевые смазки марок SKF LGHB (SKF Group, Голландия) и CERAN HV (Total, Франция), а также комплексная литиевая (kLi) смазка ИТ-МОЛ-150Н и комплексная кальциевая (kCa) смазка БИНОЛ-180 (ОДО «Спецсмазки», г. Минск). Качество смазочных материалов оценивалось по их реологическим и трибологическим характеристикам, включая пенетрацию (ГОСТ 5346-78), коллоидную стабильность (ГОСТ 7142-74), температуру каплепадения (ГОСТ 6793-74), механическую стабильность — изменение пенетрации после 10 000, 50 000 и 100 000 ударов (DIN ISO 2137), вымывание водой (ASTM D1264-11). Смазывающие свойства оценивались на четырехшариковой машине трения (критическая нагрузка, нагрузка сваривания) (ГОСТ 9490-75).

Результаты исследований и их обсуждение. Строение высокощелочных сульфатных присадок в углеводородной среде представляет собой мицеллы, внутренняя часть которых состоит из полярных групп, а внешняя — из ориентированных наружу углеводородных радикалов. Такое мицеллообразование в неводной среде является результатом действия сил притяжения между полярными группами поверхностно-активных веществ (ПАВ) и взаимодействия радикалов с растворителем. Размеры частиц карбоната кальция CaCO₃ в большинстве присадок обычно не превышают 5 нм. Изучение структуры CaCO₃ в коллоидных частицах с помощью ИК-спектроскопии показывает, что существует четыре модификации карбоната кальция CaCO₃: аморфная и три кристаллических (кальцит, фатерит и арагонит). В природе CaCO₃ чаще всего встречается двух типов: кальцит и арагонит, фатерит — менее стойкая форма и в обычных условиях легко переходит в кальцит. Карбонат кальция поглощает инфракрасное излучение в областях 699–745, 842–874 и 1070–1084 см⁻¹. Каждой полиморфной модификации карбида кальция соответствует свой пик максимальной адсорбции, в частности, у аморфного CaCO₃ пик поглощения наблюдается при 860 см⁻¹, у фатерита — 745, 859 и 1070 см⁻¹, у кальцита — при 713, 874 см⁻¹ (сильная полоса) и обертона при 1084 см⁻¹. Карбонат кальция CaCO₃ в сульфатных присадках имеет некристаллическую (аморфную) структуру, что подтверждается широкоугольными рентгеновскими снимками, в которых присутствует сильный пик поглощения приблизительно при 860 см⁻¹, характерный для аморфного CaCO₃ [7].

Полученные ИК-спектры сульфатных присадок марок С-150 (щелочное число 150, производство ООО «ЛЛК-НАФТАН», Беларусь) (рисунок 1 а) и К-314 (щелочное число 314, производство НПП «Квалитет», Россия) (см. рисунок 1 б) свидетельствуют о наличии полосы



а

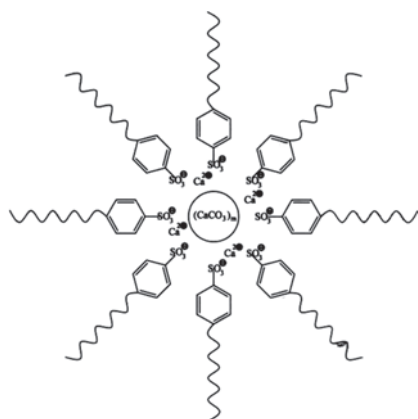


б

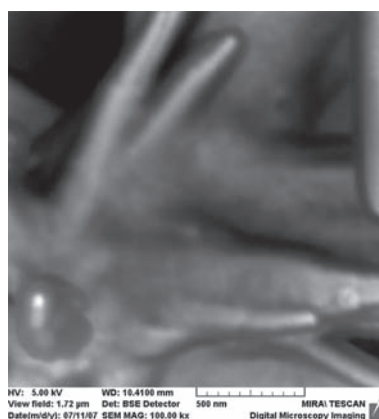
Рисунок 1 — ИК-спектры сульфонатных присадок С-150 (а) и К-314 (б)

поглощения 864 см^{-1} и отсутствие других полос, характерных для остальных модификаций CaCO_3 , что подтверждает наличие в присадках С-150 и К-314 карбоната кальция в аморфном состоянии.

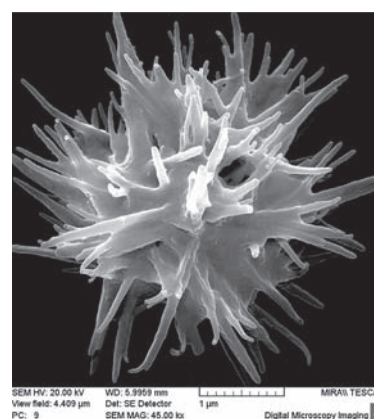
В комплексных сульфонат кальциевых дисперсиях отдельные микромицеллы с индивидуальным наноразмерным ядром в составе нескольких солей и стабилизирующей оболочки из амфифильных жидкокристаллических полимеров образуют макромицелярную трехмерную структуру, т. е. непосредственно дисперсную фазу пластичной смазки. Для получения комплексных сульфонат кальциевых (kSulCa) ПСМ характерен химический принцип модифицирования наночастицами



а



б



в

Рисунок 3 — Модель (а) и микроструктура мицеллы kSulCa смазки (б, в)

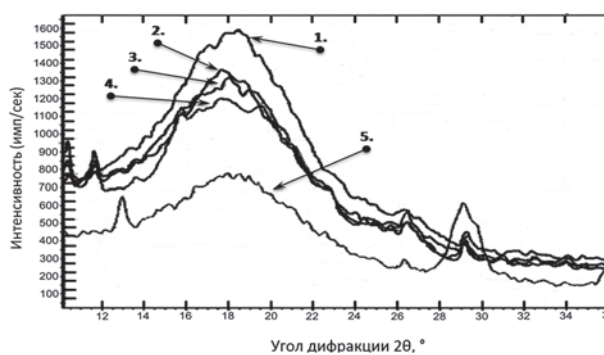
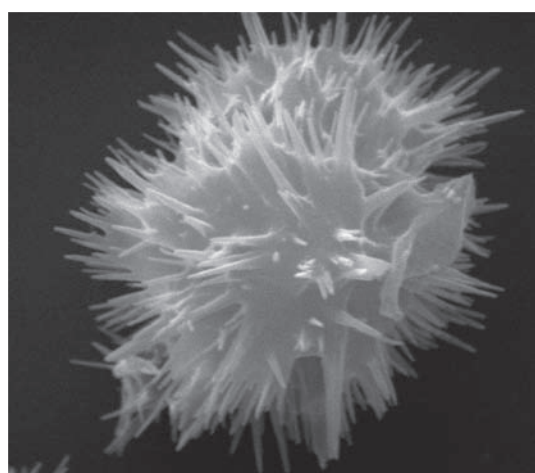


Рисунок 2 — Рентгенограммы kSulCa смазки на различных стадиях получения: 1 — $90\text{ }^\circ\text{C}$; 2 — $130\text{ }^\circ\text{C}$; 3 — $180\text{ }^\circ\text{C}$; 4 — $235\text{ }^\circ\text{C}$; 5 — готовая смазка

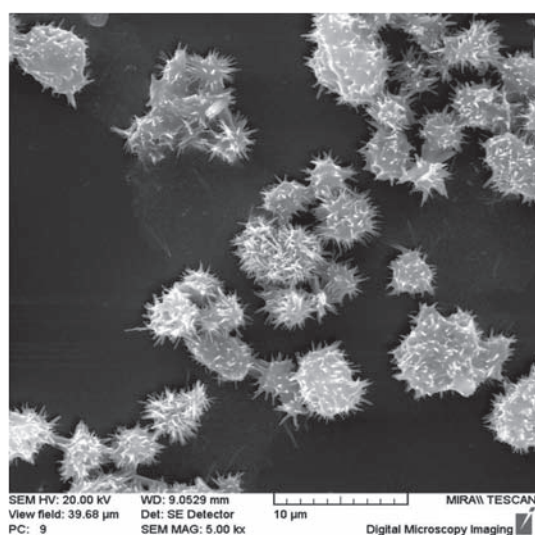
дисперсной фазы, в соответствии с которым имеющиеся в составе сульфонатной присадки наноразмерные ядра частиц из аморфного карбоната кальция покрываются высокомолекулярной оболочкой, при этом происходит переход аморфного центра в кристаллическую модификацию карбоната кальция (кальцит) (на рисунке 2 это отражает снижение пика $2\theta = 18^\circ$ и синхронное повышение пика $2\theta = 29^\circ$), рост игольчатых волокон и формирование трехмерной структуры дисперсной фазы.

Для получения комплексной сульфонат кальциевой смазки с повышенными свойствами необходимо добиваться степени перехода аморфного карбоната кальция CaCO_3 в его кристаллическую кальцитную модификацию, характеризующуюся полосой поглощения ИК-спектра при 874 см^{-1} , до уровня более 60–70 %. Структура единичного элемента дисперсной фазы kSulCa пластичной смазки представляет собой микромицеллу в виде нанокальцитного ядра (размером до 200 нм) и тонких игольчатых кристаллов кальцита толщиной порядка 100 нм и длиной 1–5 мкм (рисунок 3).

Единичные элементы дисперсной фазы скрепляются остатками фатерита и аморфноподобной модификации карбоната кальция в отдельные конгломераты микронных размеров (рисунок 4 а), представляющие собой макромицелярную трех-



a



б

Рисунок 4 — Макромицелла (а) и структурированный подвижный каркас (б) дисперсной фазы kSulCa смазки

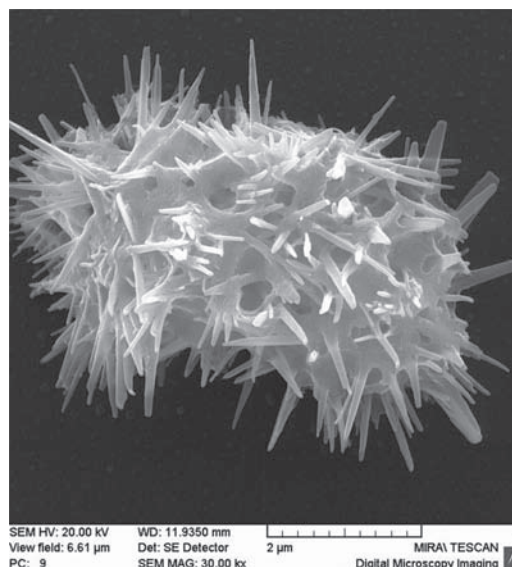
мерную структуру, и которые, в свою очередь, за счет сил различного межмолекулярного взаимодействия образуют в совокупности пространственный каркас комплексной сульфонат кальциевой смазки (см. рисунок 4 б).

Уникальное строение дисперсной фазы kSulCa ПСМ обеспечивает значительно более высокий уровень ее механической стабильности по сравнению с комплексной литиевой (kLi) и комплексной кальциевой (kCa) смазками (таблица 1).

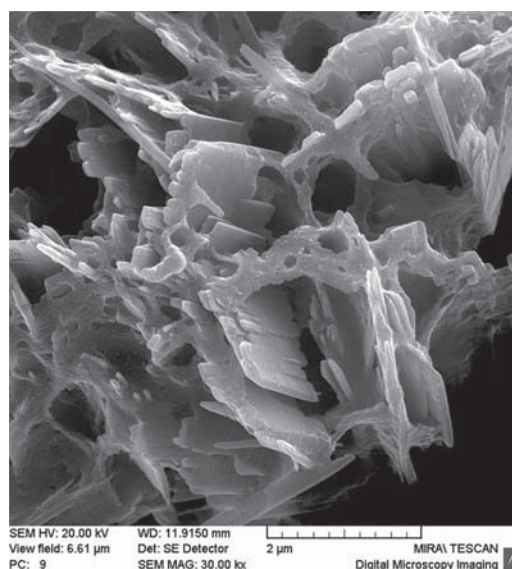
Микроструктура дисперсной фазы kSulCa ПСМ до и после испытаний, представленная на

рисунке 5, свидетельствует о том, что разрушения дисперсной фазы в процессе испытаний незначительны.

Нагрузочные кривые пластичных смазок на различных загустителях kLi (смазка ИТ-МОЛ-150Н), kCa (смазка БИНОЛ-180) и kSulCa (смазка OIMOL KSC WR 2) представлены на рисунке 6.



a



б

Рисунок 5 — Микроструктура дисперсной фазы kSulCa ПСМ до (а) и после (б) испытаний

Таблица 1 — Механическая стабильность пластичных смазок различного состава

Количество циклов нагружения	Изменение пенетрации за период испытаний, 10^{-4} м		
	kLi ПСМ с пакетом добавок	kCa ПСМ с пакетом добавок	kSulCa ПСМ
10 000	62	145	5
50 000	70	180	6
100 000	95	193	8

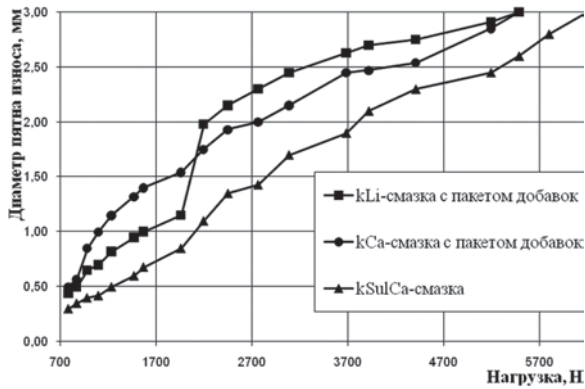


Рисунок 6 — Нагрузочные кривые пластичных смазок различного состава

Из рисунка 6 видно, что нагрузочная кривая kSulCa ПСМ практически не имеет скачков, носит равномерно возрастающий характер, что свидетельствует об отсутствии задиров и равномерном изнашивании шариков.

Сравнительная характеристика различных пластичных смазок приведена в таблице 2. Анализ данных таблицы 2 показывает, что комплексная сульфонат кальциевая смазка OIMOL KSC WR 2 одного и того класса пенетрации (2-й класс по классификации NLGI), что и смазки SKF LGHB 2 и CERAN HV, при одинаковом уровне температуры каплепадения ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеет улучшенную коллоидную стабильность (1,5 % при 3–4 % для смазок SKF LGHB 2 и CERAN HV) и более высокую механическую стабильность (изменение пенетрации составило $\Delta\Pi = 8\cdot 0,1\text{ мм}$ при уровне показателя $\Delta\Pi = 10\cdot 0,1\text{ мм}$ для смазки CERAN NV и $\Delta\Pi = 14\cdot 0,1\text{ мм}$ для смазки SKF LGHB 2). Для комплексной литиевой и комплексной кальцие-

вой смазок реологические характеристики имеют гораздо более низкий уровень: температура каплепадения находится в пределах $220\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$, коллоидная стабильность составляет 7–12 %, изменение пенетрации после 100 000 циклов нагружения — $\Delta\Pi = (95\text{--}193)\cdot 0,1\text{ мм}$.

Критическая нагрузка для комплексной литиевой смазки ИТМОЛ-150Н и комплексной кальциевой смазки БИНОЛ-180 составляет $P_{кр} = 800\text{ Н}$ и $P_{кр} = 1200\text{ Н}$, а нагрузка сваривания $P_{св} = 2500\text{ Н}$ и $P_{св} = 3100\text{ Н}$ соответственно, что значительно уступает аналогичному показателю для сульфонат кальциевых смазок. Среди исследованных сульфонат кальциевых смазок комплексная сульфонат кальциевая смазка OIMOL KSC WR 2, не имеющая в своем составе специальных EP-присадок, характеризуется более высоким уровнем противозносных и противозадирных свойств (критическая нагрузка $P_{кр} = 2520\text{ Н}$, нагрузка сваривания $P_{св} = 6200\text{ Н}$) при том, что нагрузка сваривания сульфонат кальциевой смазки SKF LGHB 2 соответствует $P_{св} = 4800\text{ Н}$, а для смазки CERAN HV — $P_{св} = 5000\text{ Н}$.

Для сульфонат кальциевых смазок характерна их необычайная способность «схватываться» с металлом, что дает возможность этому продукту удерживаться на поверхности трения, обеспечивая минимальный расход смазки в межсервисный период. Это свойство смазочного материала оценивается показателем вымываемости водой, который для сульфонат кальциевых смазок в 3–5 раз ниже, чем для комплексной литиевой или комплексной кальциевой смазок.

Заключение. Совершенствование технологических процессов синтеза сульфонат кальциевых

Таблица 2 — Характеристика свойств пластичных смазок

Параметры	Марка смазки				
	OIMOL KSC WR2	SKF LGHB2	CERAN NV	ИТМОЛ-150Н	БИНОЛ-180
Дисперсная фаза	Комплекс сульфоната кальция	Сульфонат кальция	Сульфонат кальция	Комплексное литиевое мыло	Комплексное кальциевое мыло
Пенетрация при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,1\text{ мм}$	250–295	265–295	280–310	250–295	230–290
Температура каплепадения, $^{\circ}\text{C}$	>300	>300	>300	220	240
Коллоидная стабильность, %	1,5	3	4	12	7
Механическая стабильность: изменение пенетрации после 100 000 ударов, $0,1\text{ мм}$	8	14	10	95	193
Стойкость к вымыванию водой, %	2	2	3	10	8
Критическая нагрузка, Н	2520	2250	2300	800	1200
Нагрузка сваривания, Н	6200	4800	5000	2500	3100

смазок невозможно без установления особенностей формирования их дисперсной фазы и выявления взаимосвязи между характером структуры ДФ и уровнем свойств смазки. Химический синтез центров кристаллизации дисперсной фазы kSulCa-смазки обеспечивает химическую чистоту и стабильность размеров наночастиц дисперсной фазы, высокую степень упорядоченности ее структуры, что в значительной степени предопределяет повышенные эксплуатационные характеристики kSulCa-смазки. Форма структурированного подвижного каркаса дисперсной фазы kSulCa-смазки обуславливает высокую ее адаптивность к уровню механической и термической нагруженности трибосопряжения. По совокупности эксплуатационных параметров (термостойкость, механическая и коллоидная стабильность, водостойкость, смазывающая способность, прокачиваемость и др.) kSulCa-смазки существенно превосходят комплексные литиевые, комплексные кальциевые смазки. Особенно эффективно использование kSulCa-смазки в узлах трения, работающих в экстремальных условиях (тяжелые нагрузки, высокая температура, в контакте с соленой водой, при ударных нагрузках).

Разработанная комплексная сульфонат кальциевая смазка OIMOL KSC WR 2 (ТУ BY 190410065.017-2014) является универсальной смазкой для подшипников качения и скольжения машин и оборудования, работающих при низких и средних скоростях в диапазоне температур от -30 до $+200$ °C (кратковременно до $+240$ °C), а также в условиях повышенной влажности (до 100 %), что делает ее перспективной для использования в узлах трения стро-

ительно-дорожной и горно-шахтной техники, кузнечно-прессового и металлургического оборудования, автомобильного и железнодорожного транспорта, портовой техники, оборудования стекольной, цементной и целлюлозно-бумажной промышленности.

Список литературы

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

ZHORNIK Viktor I., D. Sc. in Eng., Assoc. Prof.

Head of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials¹

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

IVAKHNIK Anton V., Ph. D. in Eng.

Leading Researcher¹

IVAKHNIK Vladimir P.

Senior Researcher¹

ZAPOLSKY Andrey V.

Specialist for Technologies Implementation²

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²ООО “Eurasia Lubricants”, Zaslavl, Republic of Belarus

Received 16 February 2018.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX SULFONATE CALCIUM GREASES

It is shown that the dispersed phase of the complex sulfonate calcium grease is a combination of nano-calcite particles in a stabilizing shell made from amphiphilic liquid-crystalline polymers. These particles are united in

a mobile spatial framework due to various intermolecular forces. The similar structure of the dispersed phase ensures the formation at the high level of the whole complex of physical and tribological properties required for modern greases without the use of special additives. The complex sulphonate calcium greases are intended for use in heavy-loaded and high-temperature friction units of a wide range of machinery and equipment.

Keywords: grease, sulfonate calcium thickener, structure of dispersed phase, physical and tribological properties

References

- Zhornik V.I., Ivakhnik A.V., Ivakhnik V.P. Vliyanie tverdyh nanorazmernykh dobavok na strukturu plastichnoy smazki i mehanizm iznashivaniya poverhnosti treniya [Effect of solid nano-sized additives on the structure of grease and the mechanism of wear of the friction surface]. *Mehanika mashin, mehanizmov i materialov* [Mechanics of machines, mechanisms and materials], 2010, no. 3(12), pp. 85–92.
- Grinkevich K.E., Kulikov L.M., Kening N.B. [et al.] Tribologicheskie harakteristiki smazok s nanoporoshkami dihalogenidov molibdena i volframa [Tribological characteristics of lubricants with nanopowders of molybdenum and tungsten dichalcogenides]. *Trudy 9-oy mezhdunar. nauch.-tehn. konferencii "Smazochnye materialy"* [Proc. 9th Int. Sci.-Tech. Conf. "Lubricants"]. Lviv, 2006, pp. 22–24.
- Waynick J.A. Smazochnye masla i smazki, sodержashhie nanochasticy: WO2006119502 SShA, MPK7 C10M159/24 [Lubricating oils and lubricants containing nanoparticles: WO2006119502 United States, IPC7 C10M159/24]. *Izobreteniye stran mira* [The invention of the countries of the world], 2007, no. 11(44), 32 p.
- Zhornik V.I., Ivakhnik A.V., Ivakhnik V.P., Buhtilova M.A. Himicheskij princip modifitsirovaniya plastichnykh smazochnykh materialov nanorazmernymi dobavkami [Chemical principle of modification of plastic lubricants by nano-size additives]. *Trudy OIM NAN Belarusi "Aktualnye voprosy mashinovedeniya"* [Proc. of the Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus "Topical Issues of Mechanical Engineering"], 2014, no. 3, pp. 282–284.
- Pleskachevsky Yu.M., Markova L.V., Ivakhnik A.V. Strukturnye aspekty formirovaniya dispersnoy fazy plastichnykh smazok [Structural aspects of the formation of a dispersed phase of plastic greases]. *Trudy dokladov I Mezhdunar. nauch.-tehn. konf. "Problemy himmetologii"* [Proc. intern. scientific-techn. conf. "Problems of Chemometology"]. Kiev, 2006, pp. 280–282.
- Chekan V.A., Markova L.V., Pinchuk T.I., Ivakhnik A.V. Preparirovanie plastichnykh smazok dlja issledovaniya ih strukturnogo karkasa metodom skanirujushhej jelektronnoj mikroskopii [Preparation of plastic lubricants for the study of their structural framework by scanning electron microscopy]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnostics of materials], 2005, no. 8, pp. 36–38.
- Macwood W., Muir R. Calcium Sulfonate Grease. *Journal of the National Lubricating Grease Institute*, 1999, no. 5, pp. 58–63.