

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



Якунина Ксения Александровна

**МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ ПРИСАДОК**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Дыскина Бария Шакировна

Челябинск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 ХАРАКТЕРИСТИКА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ И ГРАНИЧНОГО СЛОЯ	10
1.1.1 Требования, предъявляемые к современным моторным маслам	10
1.1.2 Состав моторных масел	11
1.1.3 Присадки к моторным маслам.....	11
1.1.4 Методы повышения эксплуатационных характеристик гидравлических масел.....	18
1.1.5 Анализ параметров трансмиссионных масел, обуславливающих противоизносные и противозадирные свойства.....	23
1.1.6 Модель структурированного граничного слоя, обусловленного противоизносными присадками	32
1.1.7 Современная модель структурированного граничного слоя смазки .	39
1.2 ОБЗОР И АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ТРЕНИЯ И ИЗНАШИВАНИЯ ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ.....	46
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	53
2.1 Исследование адсорбционной способности импортных и отечественных моторных масел.....	53
2.2 Изучение противоизносных свойств моторных масел в присутствии присадок.....	55
2.3 Синтез дигексадецилдитиофосфата (1); диоктилдитиофосфата цинка (2).....	56
2.4 Исследование влияния иона металла, связанного с диалкилдитиофосфатом на антифрикционные и противоизносные свойства.	58
2.5 Противоизносные компоненты высокотемпературных смазок.	59
2.6 Методика оценки смазочных масел.....	60
2.6.1 Обоснование выбора метода испытаний.....	60
2.6.2 Оценочные критерии.....	62
2.6.3 Установка ИИ 5018 для испытания трибологических и триботехнических материалов	62
2.6.4 Методика испытаний на машине трения ИИ 5018.....	64
2.6.5 Методика испытания на четырехшариковой машине трения.....	68

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	71
3.1 Исследование механизма действия противоизносных присадок	71
3.1.1 Исследование адсорбционной способности импортных и отечественных моторных масел	71
3.1.2 Изучение противоизносных свойств моторных масел в присутствии присадок.....	76
3.1.3 Обсуждение результатов и выводы	78
3.2 Выявление зависимости противоизносных свойств диалкилдитиофосфатов цинка в зависимости от длины углеводородного радикала	80
3.2.1 Синтез дигексадецилдитиофосфата (1); диоктилдитиофосфата цинка (2).....	81
3.2.2 Трибологические испытания синтезированных присадок	81
3.2.3 Результаты испытания.....	82
3.3 Исследование влияния иона металла, связанного с диалкилдитиофосфатом на антифрикционные и противоизносные свойства.....	88
3.4 Противоизносные компоненты высокотемпературных смазок.....	95
3.4.1 Результаты испытаний триарил- и триалкилфосфоротионатов	95
3.5 Исследование эффективности дигексадецилдитиофосфата цинка в базовых полиальфаолефиновых маслах	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	104
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	116

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в нашей стране очень остро стоит проблема обеспечения импортонезависимости машин с импортными агрегатами как для военно-оборонной промышленности, так и для гражданского использования.

В первую очередь, эту проблему можно решить созданием и производством противоизносных присадок, которые могут являться многофункциональными компонентами для различных типов смазочных материалов: моторных, трансмиссионных, гидравлических, турбинных масел, пластичных смазок и т.д.

На рынке смазочных материалов представлен очень широкий ассортимент продукции, охватывающий практически все области применения. В этих условиях основным фактором конкурентоспособности конкретной марки смазочного материала, является качество. Этот же фактор наиболее существенно влияет на конкурентоспособность отечественных производителей и занимаемую ими долю рынка в РФ. В связи с быстрым развитием транспортных средств и промышленного оборудования, преимущественно импортного, фактор качества в большинстве случаев превалирует над ценой смазочного материала.

В широком смысле под качеством смазочного материала подразумевается его способность к обеспечению реализации потенциала, заложенного в конструкции узлов и агрегатов технических устройств, в которых применяется данный материал.

В более узком смысле под качеством смазочного материала подразумевается уровень комплекса эксплуатационных свойств, существенных для назначения и условий использования данного материала. Этот уровень определяется уровнем каждого из значимых параметров и зависит от свойств всех компонентов смазочного материала, их совместимости и взаимного влияния (антагонизм, аддитивность или синергизм). Таким образом, задача повышения качества и рыночной конкурентоспособности смазочного материала, включает

рассмотрение свойств компонентов, определение компонента, лимитирующего уровень эксплуатационных свойств, оптимизацию данного компонента.

Как показывает анализ компонентной базы для основного ассортимента отечественных СМ, лимитирующим фактором является разработка и производство присадок, прежде всего, противоизносных. Так, современные моторные и многие трансмиссионные масла крупнейших российских производителей – ПАО ЛУКОЙЛ, ПАО «Газпром нефть», ПАО «НК-«Роснефть»» и многих других производителей, соответствующие международным стандартам, изготавливаются с применением пакетов присадок зарубежного производства.

В данной работе рассмотрены такие распространенные виды смазочных материалов, как моторные, трансмиссионные и гидравлические масла с точки зрения функциональных свойств и возможности повышения их эксплуатационных свойств до уровня лучших аналогов зарубежного производства путем разработки эффективных противоизносных компонентов. Разработка проводилась на основе выполненных в ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» исследований физико-химических механизмов противоизносного действия маслорастворимых поверхностно-активных веществ.

Степень разработанности темы

Разработанный состав и метод синтеза противоизносных компонентов смазочных материалов готовы для организации опытно-промышленного производства на базе существующих технологии и оборудования для производства присадки ДФ-11.

Область исследований по заявленной специальности

Область исследований соответствует пунктам 3 и 12 паспорта научной специальности 1.4.4 Физическая химия.

Цель исследования заключается в определении механизма взаимодействия маслорастворимых противоизносных присадок с поверхностью металла и разработке присадок, превосходящих по эффективности коммерческие аналоги, производящиеся в Российской Федерации.

Задачи исследования

Цель работы достигается при решении следующих задач:

1. Экспериментально подтвердить гипотезу о полимолекулярном характере адсорбции углеводородной жидкости на поверхности металла в присутствии ПАВ.
2. Определить влияние на коэффициент трения и режим трения параметров углеводородных радикалов в диалкилдитиофосфатах металлов Ba, Ca, Zn и Mo(III).
3. Установить влияние параметров углеводородного радикала, входящего в состав триалкилфосфоротионатов и триарилфосфоротионатов, на противоизносные и антифрикционные свойства.
4. На основании полученных данных предложить состав более эффективных присадок, синтезировать их и провести экспериментальное определение уровня противоизносных свойств; определить соответствие результатов теоретическим представлениям.

Объект исследования

Противоизносные присадки следующих типов: диалкилдитиофосфаты цинка, молибдена(III) и других металлов, триарилфосфоротионаты и триалкилфосфоротионаты.

Предмет исследования

Влияние на эффективность противоизносных присадок параметров углеводородных радикалов и природы ионов металлов.

Научная новизна

1. Доказано, что при взаимодействии диалкилдитиофосфатов цинка и триарилфосфоротионатов с поверхностью металла не происходит образования фосфитов. Присадки формируют мономолекулярный слой и инициируют полимолекулярную адсорбцию углеводородных компонентов масла на поверхности металла.
2. Впервые экспериментально показано, что увеличение размеров углеводородных радикалов с C₈ до C₁₆ в диалкилдитиофосфатах металлов снижает

коэффициент трения на 10...15 % и позволяет увеличить контактное давление, при котором происходит переход гидродинамического режима трения в граничный режим с 40 до 50 МПа. Диаметр пятна износа снижается в 1,1...1,8 раз. Противоизносное действие возрастает со снижением основных свойств металлов в ряду: Ва–Са–Zn–Mo(III).

3. Впервые экспериментально установлено, что в диапазоне температур 80 – 110 °С противоизносные свойства триалкилфосфоротионатов выше, чем триарилфосфоротионатов. Максимальное снижение коэффициента трения при температуре 90...95 °С составляет 20 %.

Достоверность полученных результатов обеспечивается обоснованностью используемых теоретических зависимостей и принятых допущений, корректной постановкой задач; подтверждается количественным и качественным и совпадением результатов, полученных независимыми методами.

Практическая значимость

Результаты работы позволяют получать отечественные маслорастворимые противоизносные присадки для смазочных материалов на уровне лучших зарубежных аналогов, что позволит ликвидировать отставание России в области разработки присадок, а также обеспечить импортозамещение смазочных материалов.

Разработанные противоизносные присадки могут использоваться в производстве смазочных материалов для широкого спектра отраслей промышленности, в особенности оборонно-промышленного комплекса и автотранспортной отрасли.

Реализация

Основная часть работы выполнялась в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства «Создание высокотехнологичного производства нового поколения энергоэффективных трансмиссий для грузовых автомобилей и автобусов» по договору № 02.G25.31.0142 от «01» декабря 2015 года между Министерством образования и науки Российской Фе-

дерации и Публичным акционерным обществом «КАМАЗ» в кооперации с головным исполнителем НИОКТР - Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)». В соответствии с условиями договора, права патентообладания на 4 основных технических решения, приобретены ПАО «КАМАЗ».

Апробация

Содержание основных результатов работы докладывалось и обсуждалось на ежегодных научно-технических конференциях: Региональная молодёжная научно-техническая конференция "Творческий поиск молодых в науке и практике", ТТИ НИЯУ МИФИ, Трехгорный, 2013г., Молодежный научно-инновационный конкурс «УМНИК», 2013 г., XI Международная конференция молодых учёных по нефтехимии, РАН, Звенигород, 2014г., XXXII заочная научная конференция Research Journal of International Studies, г. Екатеринбург, 2014 г., "Инновации в современном мире", РИО ЕФИР, г. Москва, 2015 г., "Инновационное развитие в современной науке", РИО МЦИИ «ОМЕГА САЙНС», г. Уфа, 2015 г., 53 Международная научная студенческая конференция "МНСК-2015", г. Новосибирск, 2015 г., «Международная научно-практическая конференция "Инновации в со-временном мире"», XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (The 11-th United Congress of Chemical Technology of Youth) «МКХТ-2015-UCChT», г. Москва, 2015 г., The 14th International Conference on Tribology – SERBIATRIB '15 (2015), «Пром-Инжиниринг 2016» (2016), 54-я Международная студенческая конференция «МНСК-2016», г. Новосибирск, 2016 г.; Конкурс «Научный потенциал – 2017», г. Челябинск, 2017 г.; 10th International Conference on Tribology – BALKANTRIB '20 (2021), May 20-22, 2021, Belgrade, Serbia.

Публикации

По материалам диссертационной работы и результатам исследований опубликовано 18 научных работ, в том числе 10 статей, включая 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауке РФ, а также 5 патентов РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, изложена на 129 страницах машинописного текста, включая 20 иллюстраций, 17 таблиц и библиографический список, содержащий 109 наименований, а также 14 приложений.

Положения, вынесенные на защиту:

1. Влияние параметров молекул на адсорбцию углеводородной жидкости на поверхности металла.
2. Зависимость между структурой и трибологическими параметрами солей диалкилдитиофосфорных кислот и триалкил / триарилфосфороксианатов.
3. Зависимость трибологических свойств солей диалкилдитиофосфорных кислот от природы иона металла, используемого для их нейтрализации.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ХАРАКТЕРИСТИКА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ И ГРАНИЧНОГО СЛОЯ

1.1.1 Требования, предъявляемые к современным моторным маслам

Общие требования к эксплуатационным свойствам моторных масел.

Назначение эксплуатационных материалов: обеспечение реализации потенциала, заложенного в конструкции узлов и агрегатов технических устройств.

Назначение моторного масла – обеспечить:

- а) работоспособность двигателя
- б) ресурс двигателя (период работоспособности)
- в) сохранение первоначальных характеристик ДВС в течение всего срока эксплуатации.

Кроме того, моторное масло должно выполнять эти функции в течение определенного времени эксплуатации при термических, механических и химических воздействиях [1,2].

Факторы, определяющие уровень эксплуатационных свойств моторного масла можно разделить на 2 группы свойств:

- 1) Основные функциональные свойства: антифрикционные, противоизносные, вязкостно-температурные.
- 2) Свойства, характеризующие способность масла сохранять функциональные свойства в течение определенного срока эксплуатации, т.е. устойчивость к эксплуатационным воздействиям: термическим, химическим, механическим.

Способность моторного масла обеспечивать запуск двигателя при низких температурах, а также обеспечивать гидродинамический режим трения в подшипниках при рабочих температурах, определяется значениями вязкости масла при соответствующих температурах.

Параметры, характеризующие вязкость и ее зависимость от температуры: классы вязкости по ГОСТ и SAE J300, индекс вязкости [3].

1.1.2 Состав моторных масел

Способность масла обеспечивать сохранение параметров деталей, подвергающихся воздействию трения, зависит от ряда факторов. Один из них – значения вязкости, достигаемые при рабочих температурах двигателя. Особенно при температурах, устанавливаемых в зазорах таких трибосопряжений, как подшипники коленчатого вала и контакт поршневых колец с поверхностью гильзы. Важно отметить, что вязкость моторного масла в тонком слое между металлическими поверхностями значительно отличается от вязкости в объеме. Более значительное влияние на способность масла разделять трущиеся поверхности, оказывают противоизносные компоненты (присадки), являющиеся поверхностно-активными веществами. Поэтому моторные масла с одинаковой вязкостью могут отличаться по способности разделять поверхности при нагрузках, обеспечивать масляный клин, т.е., различаться противоизносными свойствами в ЦПГ и подшипниках коленчатого вала [4,5].

1.1.3 Присадки к моторным маслам

1.1.3.1 Состав противоизносных присадок

В трибологической научной и учебной литературе, особенно, изданной в 60...80-х годах XX века, преобладала следующая точка зрения на механизм действия противоизносных присадок. Реологические параметры масла (значения вязкости) обеспечивают жидкостный режим трения в некотором диапазоне нагрузок, скоростей и температур. При превышении критических значений этих параметров происходит контакт металлических поверхностей с локальным повышением температуры. При этом происходят химические реакции молекул присадки с металлом поверхностей, в результате чего на поверхностях образуются слои сульфидов и фосфитов металлов. Например, FeS, CuS,

FePO₂ и др. Эти соединения препятствуют контакту и микросвариванию поверхностей, а также играют роль твердой смазки. Такие представления имеют умозрительный характер и не подтверждаются экспериментально. Представления сложились вследствие применения в отечественной промышленности противоизносных присадок только одного типа – диалкилдитиофосфатов цинка (ZDDP), в основном, ДФ-11. При трибологических испытаниях в условиях при температурах ниже 200...220 °С, следы таких соединений не обнаруживаются. Впоследствии появился опыт применения смазочных масел иностранного производства. В моторных маслах ведущих зарубежных производителей, наряду с ZDDP используются противоизносные присадки других типов, например, алкилсалицилаты и алкилтриазолы. Эти компоненты не содержат фосфор и серу, и в принципе не способны образовывать с металлами твердые смазочные соединения. Известны моторные и другие масла, не содержащие ZDDP, но обладающие очень высокими противоизносными свойствами: Shell Rimula Signia, Mobil DTE M, Shell Tellus S и др. Коммерческое название «бесцинковые масла». Гидравлические масла Mobil DTE M и Shell Tellus S используются в более тяжелых условиях, чем масла Mobil DTE Shell Tellus, содержащие ZDDP [6, 7].

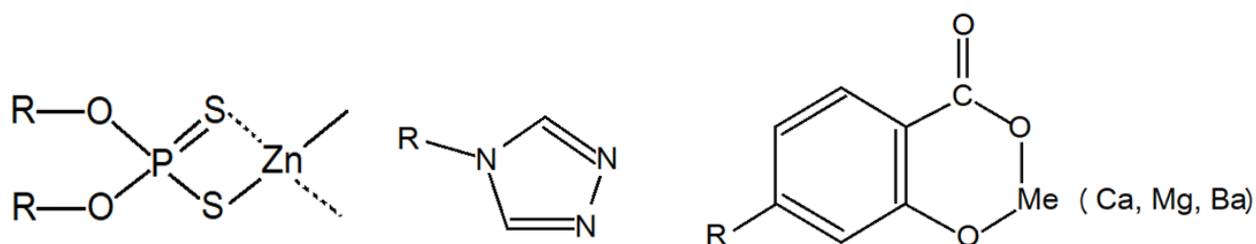


Рисунок 1.1 – Формулы наиболее распространенных видов противоизносных присадок: ZDDP, алкилтриазол, алкилсалицилат; R – углеводородный радикал C₈H₁₇ (ДФ-11) и C₁₆H₃₃ и более для современных присадок

Согласно современным представлениям, механизм действия маслорастворимых противоизносных присадок имеет адсорбционный характер. Присадки представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), одновременно

содержащие полярную группу, способную образовывать связь с ионами металлов, и неполярные углеводородные радикалы, аналогичные по свойствам молекулам масла.

Такие ПАВ, растворенные в углеводородном масле, адсорбируются на поверхности металла с образованием прочных связей (характеризуются теплотой смачивания). Адсорбированный мономолекулярный слой имеет повышенную поверхностную энергию из-за недостаточного контакта углеводородных радикалов между собой. Жидкости, это конденсированные фазы, молекулы которых имеют связи с окружающими молекулами, сопоставимые по энергии со связями в твердой фазе. Вследствие этого, молекулы масла внедряются в слой адсорбированного ПАВ, образуя связи с углеводородными радикалами ПАВ. Вследствие ограничения теплового движения при адсорбции, эти слои имеют большую энтальпию межмолекулярных связей и меньшую энтропию, чем жидкость. Образовавшийся скачок термодинамических потенциалов транслируется на некоторое количество молекулярных слоев, т.е., сглаживается при дальнейшей адсорбции. Формируется полимолекулярный адсорбционный слой (рис 1.5), имеющий вблизи поверхности (толщина – 0,01 мкм) свойства, близкие к свойствам твердых парафинов. Повышение вязкости распространяется на 0,2...0,8 мкм и более, в зависимости от условий. Периферия слоя теряет упорядоченность под действием теплового движения молекул жидкости [6–8].

Влияние температуры:

При повышении температуры десорбция преобладает над адсорбцией. Однако, для веществ, используемых в качестве присадок, при некоторых температурах наступает активация химических взаимодействий с металлом. Например, для ZDDP, это диссоциация связи с цинком и образование связей алкилтиофосфорных кислот с атомами железа или меди на трущихся поверхностях. Это приводит к повышению устойчивости адсорбционного слоя (рис. 1.2).

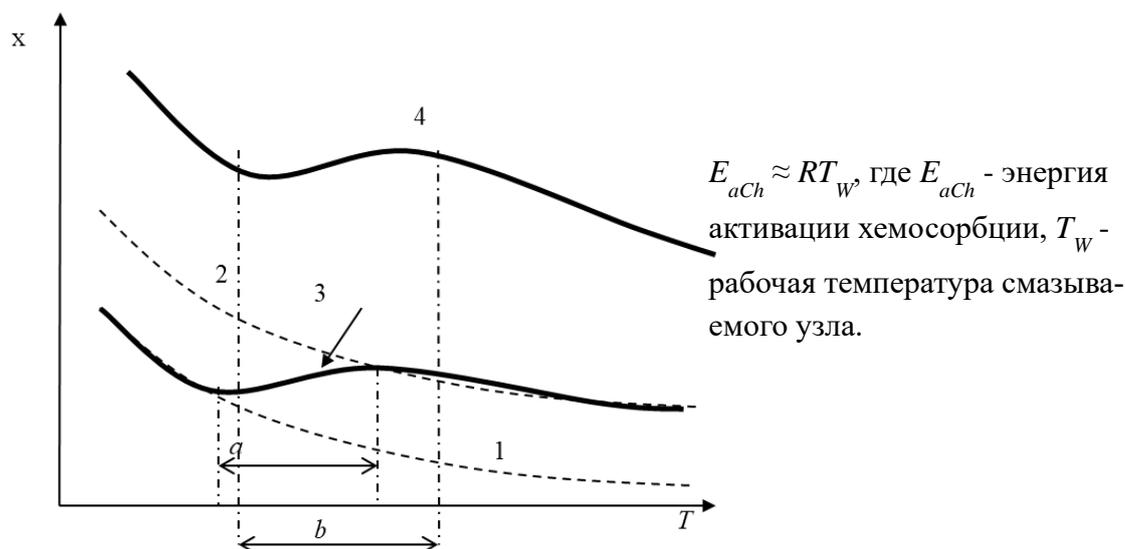


Рисунок 1.2 – Зависимость поверхностной концентрации адсорбированного ПАВ от температуры T , где X – концентрация адсорбата [моль/м²]; a – интервал температур перехода к химической адсорбции; b – область малых изменений значений X ; 1 – физическая адсорбция ПАВ при $E_{aCh} < RT$; 2 – химическая адсорбция ПАВ при $E_{aCh} > RT$; 3 – общая концентрация адсорбированного ПАВ; 4 – концентрация всех адсорбированных компонентов, включая углеводородные компоненты масла

Активация адсорбции (рис. 1.2) определяется соотношением энергии активации E_{aCh} и термодинамической температуры. Условие $E_{aCh} \approx RT$ в области температур 60...120 °С выполняется для таких ПАВ, как ZDDP, алкилсалицилаты, трифенилфторотионаты и алкилтриазолы.

Возможность полимолекулярной адсорбции компонентов базового масла на поверхности, образованной мономолекулярным слоем адсорбированного ПАВ, зависит от следующих параметров:

- среднего времени τ пребывания молекулы ПАВ на поверхности металла;
- значения теплот Q_a физической и химической адсорбции ПАВ;
- поверхностной энергии монослоя ПАВ (поверхности, образованной углеводородными радикалами ПАВ), т.е. «плотностью» этого слоя;

- различие мольных энтропий и энтальпий жидкой и твердой фаз базового масла или его основных компонентов;
- мольной теплоты фазового перехода (кристаллизации) базового масла;
- значения энтальпии образования связей (сил Лондона) между углеводородными молекулами базового масла и углеводородными радикалами адсорбированных молекул ПАВ.

При трении, под действием напряжений сдвига, периферические области адсорбционного слоя разупорядочиваются. Внутренние части слоя играют роль вязкой жидкости в гидродинамическом режиме трения, роль твердой смазки при контактном взаимодействии и обеспечивают демпфирование в контактах качения. До определенных значений нагрузок и температур, приводящих к десорбции.

Способность сохранять функциональные свойства при воздействии эксплуатационных факторов зависит от:

- химической стабильности базового масла;
- наличия и эффективности дополнительных химических компонентов (присадок);
- устойчивости самих присадок к воздействиям.

Параметры:

1) Нейтрализующие свойства – способность нейтрализовать кислотные продукты полного и неполного сгорания топлива, а также продукты окисления масла и присадок; обеспечиваются щелочными присадками.

2) Моющие свойства – способность препятствовать появлению отложений продуктов окисления на деталях ЦПГ; зависят как от моющих присадок, так и от устойчивости масла к окислению.

3) Диспергирующие свойства – способность удерживать нерастворимые продукты реакций в дисперсном состоянии, препятствуя их оседанию в системе смазки; обеспечиваются диспергирующими присадками.

4) Устойчивость к окислению – зависит от качества базового масла и наличия антиокислительных присадок.

5) Отсутствие коррозионных свойств; которые могут проявляться при использовании некачественных противоизносных присадок или при их повышенном количестве.

6) Низкая склонность к пенообразованию; обеспечивается противопенными присадками; может повышаться при гидролизе ZDDP, высоком содержании воды и при использовании высокосернистого топлива [9,10].

1.1.3.2 Методы оценки эксплуатационных свойств моторных масел

1. Комплексные лабораторные, стендовые и эксплуатационные испытания при разработке новых марок масел, установлении уровня свойств и присвоении определенного класса по классификациям ACEA, API, JASO и др.

2. Испытания в процессе производства (контроль технологии изготовления). Паспорт партии масла. Измеряются параметры, характеризующие соблюдение технологии изготовления.

3. Контроль параметров масел, поступающих в торговую сеть (сертификация). Сертификат соответствия. Измеряется ограниченный перечень параметров.

4. Измерение параметров в процессе эксплуатации (мониторинг состояния работающего масла). Обычно измеряются только параметры, наиболее значительно изменяющиеся при эксплуатации:

- щелочное число;
- температура вспышки;
- загрязненность и однородность;
- содержание механических примесей;
- содержание сульфатов;
- содержание воды;
- вязкость.

Чаще всего работоспособность масла лимитируется снижением щелочного числа. Вторая по распространенности причина – загрязненность сажей, водой и другими продуктами сгорания.

1.1.3.3 Методы предварительных испытаний при сравнении альтернативных марок моторных масел

Перед проведением эксплуатационных испытаний или стендовых испытаний на полноразмерном двигателе необходимо выполнить определение основных функциональных свойств альтернативных масел. Перспективность и безопасность проведения стендовых или эксплуатационных испытаний определяется уровнем противоизносных свойств альтернативного масла.

Корректная сравнительная оценка противоизносных свойств возможна на лабораторных установках (машинах трения, трибометрах) при выполнении измерений в условиях, корректно моделирующих эксплуатационные. К моделируемым параметрам относятся:

- геометрические и кинематические параметры реальных узлов трения;
- материалы деталей трибосопряжения и шероховатость поверхности;
- диапазон контактных давлений, скоростей и температур, охватывающий диапазон изменения этих параметров в реальных узлах;
- условия смазывания (подача и количество смазочного масла). Например, при моделировании подшипника скольжения, подача масла должна исключать отсутствие смазки хотя бы на части контактирующих поверхностей; при моделировании трения поршневого кольца о гильзу цилиндра должна присутствовать масляная пленка, не удаляемая механически с хонингованной поверхности;
- проведение испытаний должно обеспечивать достижение надежно измеряемых величин износа в условиях, моделирующих эксплуатационные.

Выполнение последнего пункта вызывает наибольшие затруднения. Попытки проведения испытаний в условиях повышенных скоростей изнашивания могут привести к существенным ошибкам [11,12,14].

1.1.4 Методы повышения эксплуатационных характеристик гидравлических масел

1.1.4.1 Условия эксплуатации рабочих жидкостей в гидросистемах и требования к свойствам гидравлических масел

Гидравлическое масло является жидкостью, которая служит для передачи механической энергии при управлении, приводе и движении. Она используется в гидродинамических и гидростатических системах.

Гидравлические системы, предназначенные для передачи механических усилий, содержат, в общем случае, следующие узлы:

- насос, как правило, шестеренный или ротационный пластинчатый;
- гидроцилиндры с уплотнениями;
- распределительный механизм клапанного или золотникового типа.

В процессе работы гидросистем рабочая жидкость подвергается значительному нагреву вследствие совершения механической работы. В баках гидросистем масло находится в контакте с воздухом. Это может вызвать окисление гидравлического масла растворенным в нем кислородом при совершении механической работы. В результате окисления образуются малорастворимые и нерастворимые смолы, образующие осадок как в баках гидросистем, так и в клапанах и распределительных механизмах. В конечном счете, это приводит к сбоям в работе из-за неполного закрытия клапанов (снижение передаваемого усилия) и преждевременному отказу гидросистемы [14–17].

В насосах, в особенности, в ротационных пластинчатых, важны противозносные свойства гидравлического масла. В шестеренных насосах, используемых в гидросистемах с невысоким давлением, как правило, достаточно смазочных свойств обычных промышленных масел, например, И–12А, И–20А или гидравлических масел на базе нефтяных дистиллятных масел селективной очистки. Однако, такие масла неустойчивы к окислению и имеют высокие температуры застывания. В гидросистемах наземной мобильной техники используются всепогодные загущенные масла на базе гидроочищенных нефтяных дистиллятов, в некоторых случаях, очищенных от парафинов, например, ВМГЗ.

Эти масла не содержат нефтяных серусодержащих компонентов, поэтому требуют введения противоизносных присадок. В ротационных пластинчатых насосах, используемых для создания более высокого давления и эффективной передачи энергии, наиболее жесткие условия возникают при трении торцов пластин о внутреннюю поверхность корпуса насоса. Малая толщина пластин и большая прижимающая сила не позволяют реализовать гидродинамический режим трения. Масла для таких гидросистем обязательно содержат противоизносные присадки, например, диалкилдитиофосфаты цинка (принятое международное сокращение ZDDP) и антиокислительные присадки. В наиболее нагруженных гидросистемах, например, в оборудовании для экструзии пластмасс или в манипуляторах кислородно-конвертерных цехов металлургических предприятий, и эти присадки не обеспечивают достаточного времени работы масла. Повышенное содержание ZDDP при высоких температурах и в присутствии следов воды приводит к гидролизу присадок и появлению отложений продуктов гидролиза в распределительных механизмах, а также к их коррозии. В этих случаях используют масла с другими типами противоизносных присадок – алкилсалицилатами (коммерческое название «бесцинковые масла»). Например, Shell Tellus S, Mobil DTE Excel, AIMOL HYDROLINE HLP ZF и др. Эти масла устойчивы к гидролизу и более термостабильны.

Второй фактор, влияющий на противоизносные свойства, это высокая скорость сдвига, достигаемая в контактах пластин с корпусом насоса. В гидросистемах наземной мобильной техники, работающей в большом интервале температур окружающей среды, используются масла с высоким индексом вязкости 150...180 и выше. Высокоиндексные масла получают загущением полимерным загустителем маловязкого базового масла с низкой температурой застывания. Особенность таких масел – обратимое снижение вязкости при достижении определенной скорости сдвига. Критические значения скорости сдвига зависят от количества и вида полимерного загустителя. Для гидравлических масел, используемых в наиболее нагруженных системах, используют специальные загустители (с 2004 г. в Shell Tellus TX, позднее, в Mobil DTE).

Со стороны условий работы в гидроцилиндрах к рабочим жидкостям предъявляются следующие требования: отсутствие механических примесей и облитерирующие свойства. Механические примеси вызывают износ как самих цилиндров, так и уплотнений. Износ уплотнений приводит к утечкам масла и выходу гидросистемы из строя. Облитерирующие свойства – способность масел не вытекать из зазоров порядка 1 мкм при общей высокой текучести. Это свойство обусловлено повышением вязкости масла в слоях, прилегающих к поверхности металла («масляная пленка»). Образование таких слоев толщиной 0,1...0,5 мкм связано с адсорбцией масла, резко усиливающейся в присутствии поверхностно-активных веществ, нефтяных серосодержащих компонентов или присадок. В современных маслах облитерирующая способность связана с эффективностью и структурой ZDDP [17– 27].

1.1.4.2 Методы достижения требуемого уровня эксплуатационных свойств гидравлических масел

Уровень вязкостно-температурных свойств достигается использованием маловязких депарафинизированных базовых масел, загущенных полимерами.

Устойчивость к термоокислению достигается использованием гидроочищенных или синтетических базовых масел, а также использованием антиокислительных присадок.

Деэмульгирующие свойства (способность отделять воду без образования эмульсии) достигается, во-первых, за счет отсутствия водорастворимых или водосмешиваемых компонентов в гидроочищенных маслах и, во-вторых, использованием присадок, устойчивых к гидролизу.

Уровень противоизносных свойств обеспечивается за счет введения противоизносных присадок, обычно, ZDDP.

Отсутствие механических примесей обеспечивается условиями производства, хранения и транспортировки масел. В процессе эксплуатации поддерживается с помощью фильтрации.

1.1.4.3 Отличия уровня эксплуатационных свойств отечественных гидравлических масел от масел ведущих зарубежных производителей

В сегменте масел для гидросистем наземной мобильной техники, масла ВМГЗ и АМГ-10 имеют удовлетворительные характеристики по вязкостно-температурным и деэмульгирующим свойствам, приемлемый уровень устойчивости к окислению. По сравнению с Shell Tellus S2V, S3V, S4VX-15...22 и Mobil DTE 15...22, эти масла имеют низкие противоизносные свойства.

Повышение противоизносных свойств может быть достигнуто введением дополнительных противоизносных присадок. Наиболее перспективны для этой цели ZDDP, являющиеся полифункциональными присадками. Наряду с противоизносными и антифрикционными свойствами, ZDDP повышают антиокислительные и облитерирующие свойства.

Однако, следует принять во внимание, что ассортимент отечественных присадок крайне ограничен и не соответствует современному уровню развития технологии создания смазочных материалов. Отечественная присадка ДФ-11 значительно уступает по эффективности присадкам, используемым ведущими фирмами для производства гидравлических, моторных и других масел.

1.1.4.4 Высокоэффективные многофункциональные присадки, обеспечивающие повышение противоизносных, облитерирующих и антиокислительных свойств масел ВМГЗ и АМГ– 10

Информация о составе противоизносных и других компонентов, используемых в производстве современных смазочных материалов, в открытых источниках информации отсутствует. Косвенную информацию о направлениях исследований можно получить из некоторых публикаций. Информацию о типах химических компонентов можно получить из оригинальных паспортов безопасности смазочных материалов. На основании анализа информации установлено, что в составе современных гидравлических масел ведущих производителей используется два типа противоизносных компонентов: диалкил-

дитиофосфаты цинка с длиной алкильных радикалов $C_{18}...C_{34}$ и алкилсалицилаты кальция или магния с аналогичными алкильными радикалами. Об особенностях применения этих типов присадок сказано в п.1. Присадка ДФ-11 отличается от современных ZDDP тем, что содержит изооктиловый и гексильный углеводородный радикалы, т.е. C_8 и C_6 соответственно. В доступной литературе нет однозначного мнения о влиянии длины углеводородных радикалов на противоизносные свойства ZDDP. В ряде источников указывается на усиление антифрикционных свойств присадки при увеличении длины радикалов, однако в других публикациях приводятся противоположные данные. Анализ методик, описанных в публикациях, позволил сделать вывод о некорректности моделирования условий трения при оценке свойств присадок. В частности, при высоких нагрузках в контактах трения скольжения и при точечных контактах, в которых достигаются высокие температуры (выше $250^{\circ}C$), условия близки к задиру. В этом случае проявляются противозадирные свойства присадок, которые зависят от массового содержания фосфора и серы. Это содержание выше в присадках с короткими радикалами. Данные условия трения недопустимы для узлов технических устройств. В условиях, близких к условиям трения в подшипниках скольжения, например, подшипниках ДВС, присадки с длинными углеводородными радикалами проявляют более высокие противоизносные свойства, чем присадки с короткими радикалами. Данный вывод подтвержден собственными исследованиями ВАЛ «Триботехника» ЮУрГУ, в частности, в рамках работ по договору с НТЦ КАМАЗ в 2016-2017 г.г. При моделировании условий трения в подшипниках ДВС, включающих геометрические параметры, контактные давления, скорости скольжения и температуры, подтверждено, что антифрикционные и противоизносные свойства ZDDP повышаются с увеличением размеров углеводородных радикалов. Аналогичные результаты получены в контактах трения качения с проскальзыванием, моделирующих гипоидные зубчатые передачи [25].

Таким образом, наиболее перспективным компонентом для введения в масла ВМГЗ и АМГ-10 с целью приближения их свойств к наиболее современным зарубежным гидравлическим маслам, является диалкилдитиофосфат цинка с углеводородными радикалами, содержащими не менее 16 атомов углерода.

1.1.5 Анализ параметров трансмиссионных масел, обуславливающих противоизносные и противозадирные свойства

1.1.5.1 Трансмиссионные масла

Трансмиссионные масла предназначены для смазки высоконагруженных зубчатых механизмов силовых передач (коробок переключения передач, мостов и главных передач), а также подшипников и других деталей, и узлов автомобилей. Масла для гидродинамических и гидрообъемных передач автоматических коробок передач также относят к трансмиссионным по функциональному назначению, хотя условия их работы и требования к свойствам отличаются от масел для МКПП. Так, в гидродинамических передачах масло служит и средством передачи мощности, и смазывающей средой в планетарных зубчатых передачах. Одновременно с этим масло не должно препятствовать функционированию фрикционных передач, что трудно совместимо с требованиями к эффективной смазке зубчатых передач и подшипников качения. В связи с отсутствием воздействия на трансмиссионное масло высоких температур и продуктов сгорания топлива, замена трансмиссионных масел производится в несколько раз реже, чем моторных. Однако, несмотря на относительно малое потребление, влияние трансмиссионных масел на работоспособность и ресурс мобильной техники лишь немного уступает влиянию моторных масел [26]. В данной работе не рассматриваются масла для вариаторов ввиду специфики свойств этих материалов, сравнительно малому распространению и отсутствию унифицированных требований.

1.1.5.2 Классификация трансмиссионных масел

Согласно таким стандартам, как ГОСТ 17479-85 и API GL трансмиссионные масла подразделяются по эксплуатационным свойствам на классы в зависимости от допустимых контактных напряжений и предельной температуры, при которых масло проявляет разделяющие и демпфирующие свойства в контактах зубьев. Так, для сравнительно слабо нагруженных цилиндрических передач применялись масла групп ТМ-1 (GL-1), в настоящее время снятые с производства. Для этих высоковязких минеральных масел без присадок предельно допустимые значения 1600 МПа и 90°C. Для группы ТМ-2 (GL-2) с противоизносными присадками, также устаревшей, 2100 МПа и 130°C.

В настоящее время для МКПП применяют масла групп ТМ-3 и ТМ-4 (GL-3 и GL-4) с противоизносными и противозадирными присадками для которых предельные контактные напряжения составляют до 2500 МПа и 3000 МПа соответственно. Предельные температуры – не выше 150°C;

Для нагруженных передач без синхронизаторов, например, некоторых гипоидных МКПП, мостов и главных передач, используют масла групп ТМ-5 (GL-5) с противозадирными присадками повышенной эффективности. Эти масла применяют для гипоидных передач со значительным смещением осей, и, следовательно, с заметным проскальзыванием зубьев при контакте, при высокой скорости, ударных нагрузках, высоком крутящем моменте. Предельные значения контактных напряжений составляют 3500 МПа. Предельная температура масла также не более 150°C [27].

Высокоэффективные противозадирные присадки необходимы вследствие развития высоких температур в зоне контакта при частичном проскальзывании зубьев. Верхний предел температуры масла связан не только с возможным снижением вязкости (преодолевается путем применения высокоиндексных масел), но и с рядом особенностей применяемых присадок: преобладанием процесса десорбции присадок при высоких температурах и снижении антифрикционных свойств, повышении коррозионной активности противоизносных и, в особенности, противозадирных присадок. В случае необходимости

эксплуатации трансмиссий при более высоких температурах, применяют масла с измененным составом присадок. Например, масла класса API MT-1, содержащие длинноцепочечные алкилсалицилаты магния вместо традиционных диалкилдитиофосфатов цинка (ZDDP) [32].

Ввиду повсеместного использования всепогодных загущенных трансмиссионных масел, оптимизированных по низкотемпературной и высокотемпературной вязкости, классификация по вязкостно-температурным свойствам трансмиссионных масел в настоящее время регламентируется международным стандартом SAE J306.

В зависимости от вязкости трансмиссионные масла подразделяются на четыре класса:

Показатель	Значение показателя			
	9	12	18	34
Класс вязкости				
Кинематическая вязкость при 100°С, сСт	7–10,9	11–13,9	14–24,9	25–41

1.1.5.3 Эксплуатационные требования к качеству трансмиссионных масел

Условия работы трансмиссионных и моторных масел существенно отличаются друг от друга за счет температурного режима, скорости относительного скольжения трущихся поверхностей, а также удельного давления в зоне их контакта. Кроме того, существенно влияют вид и конструктивные особенности механизма трансмиссии (прямозубая, цилиндрическая, косозубая, коническая или гипоидная передача), металл, использованный для изготовления шестерен (марка стали), вид поверхностного упрочнения (термическое, химико-термическое), вид окончательной обработки зубьев (шевингование, шлифование) и др. Таким образом, к наиболее важным эксплуатационным требованиям, которым должны удовлетворять трансмиссионные масла, относятся:

1. уменьшение интенсивности изнашивания и величины износа всех деталей трансмиссии;

2. снижение потерь энергии, передаваемой от двигателя к ходовой части автомобиля;

3. отвод тепла, генерируемого в процессах упругого деформирования металла и в процессах трения;

4. отсутствие коррозионной агрессивности по отношению к деталям трансмиссии, в том числе, к синхронизаторам КПП;

5. снижение вибрации и шума шестерен и защита их от ударных нагрузок;

6. устойчивость к пенообразованию;

7. стабильность свойств масла при работе смазываемых им механизмов.

Соответствие масла перечисленным выше требованиям обеспечивается уровнем следующих свойств:

1. минимальной зависимостью вязкости от температуры во всем диапазоне эксплуатационных температур;

2. определенным уровнем противоизносных, противозадирных и противопиттинговых свойств, достаточным для обеспечения ресурса определенного узла или агрегата;

3. устойчивостью к термическому окислению;

4. способностью предотвращать коррозионно-механический износ, связанный с химической активацией противозадирных и противоизносных присадок при механических воздействиях;

5. деэмульгирующими и водоотделяющими свойствами;

6. сохранением однородности при длительном хранении;

7. совместимостью с уплотнительными материалами, отсутствием воздействия на лакокрасочные покрытия и изделия из полимерных материалов.

Общими требованиями для всех трансмиссионных масел являются защита зубчатых зацеплений от всех видов износа, а также снижение потерь на трение [40, 41, 68].

1.1.5.4 Основные свойства трансмиссионных масел

Свойства и параметры трансмиссионных масел оцениваются исходя из способности масел выполнять основную функцию, то есть обеспечивать определенные технические характеристики агрегатов трансмиссий. К этим характеристикам относятся: ресурс работы, надежность и безотказность, уровень механических потерь энергии.

Уровень эксплуатационных свойств трансмиссионных масел, как и других смазочных масел, определяется совокупностью технологий изготовления отдельных компонентов и их совместимостью в готовой композиции. Требуемые вязкостно-температурные характеристики обеспечиваются использованием синтетических и компаундированных базовых масел. Для масел, эксплуатирующихся при низких температурах окружающей среды, основным методом достижения малой зависимости вязкости от температуры, является загущение маловязких основ полимерными компонентами с определенными свойствами. Термоокислительная стабильность обеспечивается применением гидроочищенных минеральных масел, синтетических полиальфаолефинов (ПАО) и их смесей. Дополнительно в смазочные масла вводят антиокислительные присадки, способные прерывать свободнорадикальные реакции окисления. Противоизносные и противозадирные свойства достигаются путем введения определенных присадок. Эти компоненты масел существенно различаются. В качестве противоизносных присадок применяют маслорастворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ), способные прочно адсорбироваться на поверхностях узла трения и, за счет повышения теплоты смачивания поверхности маслом, удерживать пленку масла на поверхности металла при высоких механических нагрузках. Вследствие этого, трущиеся поверхности в нормальных режимах работы разделены слоем адсорбированного смазочного материала. При более высоких механических нагрузках и температурах, вследствие механического удаления смазки из контакта трения и термической десорбции присадок, противоизносные присадки не способны разделять трущиеся по-

верхности. В этом случае активируются противозадирные присадки, содержащие соединения серы, хлора, фосфора и прочих элементов, которые химически взаимодействуют с поверхностью металла. Образующиеся солеобразные соединения предотвращают микросваривание поверхностей, приводящее к интенсивному изнашиванию или заклиниванию трансмиссии.

Для оценки противозадирных и противоизносных свойств трансмиссионных масел разработаны методы лабораторных испытаний на машинах трения [29–40].

Для трансмиссионных масел классов ТМ-1, ТМ-2 на основе нефтяных дистиллятов, преобладавших в период разработки ГОСТ 17479.2-85, существенное значение имел состав исходной нефти и способ очистки нефтяных дистиллятов. Это было обусловлено тем, что роль противоизносных компонентов этих масел выполняли, в основном, нефтяные серосодержащие поверхностно-активные вещества. В настоящее время для смазки нагруженных МКПП и мостов используют, в основном, всесезонные масла классов ТМ-4 и ТМ-5. Углеводородные основы (базовые масла) подавляющего большинства современных всесезонных масел этих классов в значительной мере унифицированы. Используются гидроочищенные нефтяные масла, синтетические полиальфаолефины (ПАО) и их смеси. Пакеты вспомогательных присадок также унифицированы. Основное отличие масел состоит в количестве и эффективности противоизносных и противозадирных присадок. Масла классов ТМ-3, ТМ-4 (GL-3, GL-4) содержат противоизносные присадки, образующие адсорбционные слои, устойчивые при температурах до 150 °С и выдерживающие контактные давления до 2500 и 3000 МПа соответственно. Под способностью выдерживать определенное контактное давление понимается способность масел демпфировать нагрузки в области контакта зубьев и, тем самым, снижать деформацию зубьев до приемлемого уровня, не вызывающего быстрого усталостного выкрашивания. Это достигается за счет образования адсорбционных слоев, обладающих высокой вязкостью, состоящих из молекул присадки и мо-

лекул масла. Данное свойство некоторых типов присадок, например, диалкилдифосфатов цинка, широко используется в различных смазочных материалах. Так, для учета влияния адсорбционных слоев на реологическое поведение смазочного масла в подшипниках скольжения, предложена модель [7-10,21], включающая закономерное изменение вязкости вблизи твердой поверхности (1).

Анализ распределения скоростей сдвига в таком слое при расчете эффективной вязкости слоя h приводит к выводу о существовании на поверхности неподвижных слоев h_s , толщину которых можно рассчитать исходя из условия минимизации диссипации энергии, т.е., силы трения в трибосистеме (2).

$$\bar{\mu} = \frac{1}{h - h_{s1} - h_{s2}} \int_{h_{s1}}^{h-h_{s2}} \mu(h_i, l_h) dh_i, \quad (1)$$

$$F_{mp} = \min \left(\frac{V_0}{(h - h_{s1} - h_{s2})^2} \int_{h_{s1}}^{h-h_{s2}} \mu(h_i, l_h) dh_i \right). \quad (2)$$

Вследствие высоких значений контактных давлений, особенность работы смазочного масла в зубчатых передачах заключается в преобладающем значении контактного напряжения как на механизмы изнашивания материалов зубьев, так и на поведение смазочного материала. Демпфирующие свойства масла обусловлены значительной вязкостью адсорбционных слоев, препятствующей выдавливанию смазки из контакта. В свою очередь, высокое контактное напряжение способствует повышению вязкости масла в разделяющем слое. При оценке влияния контактных напряжений на механические свойства смазочного слоя следует учитывать, что пьезокоэффициент вязкости в формуле Баруса (3) и др., зависит от исходной вязкости и возрастает при возрастании значения вязкости μ_0 :

$$\mu_P = \mu_0 * e^{\alpha P} . (3)$$

Поскольку для адсорбционного слоя в качестве μ_0 выступает μ_i из уравнения (1), эффективные противоизносные присадки способны образовывать слои с высокой механической прочностью и демпфировать даже весьма высокие контактные давления.

Факторами, ограничивающими описанное демпфирующее действие присадок, являются высокие температуры и наличие скольжения в контакте. Высокие температуры, развивающиеся при периодической деформации материала зубьев, вызывают частичное разрушение адсорбционных слоев, связанное с преобладанием десорбции молекул присадки над ее адсорбцией в соответствии с уравнением Вигнера – Поляни (4):

$$-\frac{d\theta}{dt} = k\theta^n = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}\theta^n , (4)$$

где θ – поверхностная концентрация адсорбированных молекул (моль/м²), или степень заполнения поверхности, k – константа скорости десорбции, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – термодинамическая температура, n – порядок процесса.

Снижение демпфирующих свойств смазочного масла приводит к усилению деформации контактирующих поверхностей зацепления, возрастанию силы трения и дальнейшему резкому повышению температуры в контакте, вплоть до полного вытеснения смазки. Это приводит к известному «температурному взрыву» адгезивному изнашиванию и микросвариванию поверхностей зубьев (задиру). Для предотвращения развития этих процессов при повышенных нагрузках, в трансмиссионные масла вводят противозадирные присадки. Противозадирные присадки, это органические соединения, содержащие такие активные элементы, как серу, фосфор и хлор. Действие присадок заклю-

чается в их химической активации при температурах выше 200...250 °С, реакции с материалом зубьев и образовании на поверхности зубьев слоя соединений железа: хлоридов, сульфидов, фосфитов и более сложных веществ. Эти твердые солеобразные продукты реакций выполняют роль твердой смазки, предотвращающей задиры зубьев и заедание зубчатых зацеплений.

Вследствие этого, для смазки зубчатых передач с контактными давлениями выше 3000 МПа или с проскальзыванием зубьев, используют масла классов ТМ-5/GL-5, содержащие повышенные количества противозадирных компонентов. Недостатком противозадирных присадок является проявление некоторой химической активности даже при нормальных температурах работы масла, т.е., не выше 150 °С. Вследствие этого масла классов ТМ-5/GL-5 не применяют в МКПП с синхронизаторами из медных сплавов. Эти масла используют в гипоидных передачах, а также в нагруженных передачах других типов. Даже в этих агрегатах повышение количества или увеличение активности противозадирных присадок приводит к усилению коррозионно-механического изнашивания. Это накладывает принципиальное ограничение на возможность повышения противоизносных свойств трансмиссионных масел за счет противозадирных компонентов [34].

В связи с задачей повышения противоизносных свойств трансмиссионного масла при температурах 150 °С и выше, следует рассмотреть противоизносные компоненты других смазочных материалов, предназначенных для длительной эксплуатации при таких температурах. Часть таких материалов изготавливается на неуглеводородных основах: полигликоли (например, Shell Tivela), силиконы (напр., ВНИИНП-246), перфторполиэфиры (Fomblin Y-45) и др. Вследствие резкого отличия свойств данных материалов от трансмиссионных масел, входящие в их состав противоизносные компоненты в данной работе не рассматриваются. Из материалов на углеводородной основе, предназначенных для эксплуатации при 150...180 °С и, кратковременно, до 200 °С, преобладают

пластичные смазки для промышленного (преимущественно металлургического) оборудования. Некоторые из этих смазок имеют чрезвычайно высокие противоизносные свойства и заслуживают внимания в качестве прототипов.

Среди этих материалов смазки SKF: LGHP 2/50, LGHP 2/180, Mobil Centaur XHP 221, Mobilith SHC PM 460, Shell Gadus S3 T460 1.5, Shell Gadus S5 T460 1.5. Согласно данным о химическом составе, приведенных в паспортах безопасности этих смазок, SKF LGHP и Mobilith SHC содержат диалкилдифосфаты цинка. Смазка Mobil Centaur XHP 221 содержит кальциевые соли $C_{16} - C_{24}$ алкилпроизводных бензолсульфокислоты. Смазки Shell Gadus S3 T460 1.5 и Shell Gadus S5 T460 1.5 в качестве противоизносного компонента содержат триарилфосфотионаты.

Из перечисленных пластичных смазок наиболее высокими противоизносными свойствами при температурах 150...180 °C обладают Mobilith SHC PM 460, Shell Gadus S3 T460 1.5 и Shell Gadus S5 T460 1.5. Mobilith SHC PM 460 согласно техническому описанию при испытаниях на четырехшариковой машине трения имеет нагрузку сваривания 250 кг, не менее. Shell Gadus S5 T460 и Shell Gadus S3 T460 имеют минимальные нагрузки сваривания 300 и 315 кг.

Таким образом, для исследования возможности повышения противоизносных свойств трансмиссионного масла при предельных температурах, наиболее перспективным типом присадки следует считать триарилфосфотионаты и аналогичные соединения.

1.1.6 Модель структурированного граничного слоя, обусловленного противоизносными присадками

Модель эпитропного жидкокристаллического слоя основана на закономерностях образования жидких кристаллов, широко использующихся в технике. Однако, существует ряд причин, по которым жидкокристаллическая модель граничного слоя не может быть применена к смазочным маслам на основе углеводородных жидкостей [78–83].

Во-первых, все без исключения жидкие кристаллы нематического типа образуются жидкостями, молекулы которых имеют значительный дипольный момент. Эти жидкости почти всегда однокомпонентны, т.е. представляют собой индивидуальные химические вещества. Исключения составляют жидкие кристаллы, образованные изоморфными компонентами, т.е. веществами, молекулы которых имеют близкие геометрические параметры. Но и в этом случае, кроме близости геометрических параметров, обязательным условием является наличие дипольного момента у обоих компонентов. Состав смешанных жидких кристаллов стехиометричен, (компоненты содержатся в строго определенной целочисленной пропорции).

Данные условия практически невыполнимы для распространенных нефтяных смазочных масел селективной очистки, для которых образование граничных слоев обусловлено естественными нефтяными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Молекулы углеводородов, составляющих 95...98% этих масел, практически не имеют дипольного момента и имеют различные массы, размеры и симметрию. Поверхностно-активные вещества, входящие в состав таких масел, представлены, в основном, серосодержащими веществами тиофенового ряда. Эти ПАВ также имеют различные молекулярные массы и различные варианты строения углеводородных радикалов. Таким образом, даже если допустить сегрегацию компонентов ПАВ, обусловленную избирательной вторичной адсорбцией, образование жидкокристаллической фазы такими маслами крайне маловероятно. Авторы концепции ЭЖК-слоя упускают из вида то обстоятельство, что даже мономолекулярные адсорбированные слои находятся в состоянии динамического равновесия с жидкой фазой. Адсорбция молекулы жидкости на поверхности твердой фазы обратима. Константа адсорбции определяется средним временем нахождения молекулы на этой поверхности и концентрацией данных молекул в жидкой фазе. То же справедливо и для процесса вторичной адсорбции, т.е. адсорбции компонентов жидкой фазы на поверхности, образованной одним или несколькими адсорбированными слоями. Полимолекулярная адсорбция возможна, если константа адсорбции (по

Лэнгмюру) для некоторого количества слоев близка к единице. Концепция ЭЖК-слоя предусматривает образование не менее нескольких сотен таких слоев. Учитывая крайне малое повышение энтальпии и более значительное снижение энтропии при образовании жидкокристаллических фаз, образование их при полимолекулярной адсорбции в результате сегрегации компонентов жидкой фазы, представляется практически невозможным. И абсолютно невозможным является устойчивость таких ЭЖК-слоев в широком интервале температур. Известно, граничные слои с повышенной вязкостью образуются смазочными маслами в интервале температур от, по крайней мере, -30°C до $+150^{\circ}\text{C}$ (масла без присадок) и до $+250^{\circ}\text{C}$ (масла с противоизносными присадками). Стабильность свойств граничного структурированного слоя в таком интервале температур - вторая причина невозможности применения ЭЖК-модели [23, 79, 80].

Третьей причиной является устойчивость структурированных граничных слоев смазочных масел к сдвиговым нагрузкам. Именно это свойство определяет практическую значимость. Напряжения сдвига, прикладываемые к поверхностям трибосопряжений и, следовательно, к любым адсорбированным на них слоям смазки, в первом приближении определяются выражением (5):

$$\tau = \bar{\mu} \frac{dV}{dh}, \quad (5)$$

где $\bar{\mu}$ – усредненная вязкость жидкости в зазоре трибосопряжения, V – скорость смещения поверхностей, h – величина зазора.

Для таких узлов, как подшипники скольжения ДВС, эта величина достигает 10^4 Па, что на несколько порядков превышает предельные значения напряжений сдвига для нематических жидких кристаллов. Собственно, одно только это обстоятельство делает бессмысленным рассмотрение ЭЖК-модели применительно к смазочным материалам.

Как было отмечено выше, образование слоев с аномальными свойствами, примыкающих к границе с поверхностью твердого тела, следует считать обязательным атрибутом явления смачивания. Разумеется, свойства и протяженность этих слоев сильно различаются для жидкостей с различными типами межмолекулярных взаимодействий, структурой (при рассмотрении ближнего порядка) и различиями в механизмах взаимодействия с определенными активными центрами на поверхности твердой фазы. При существующем уровне развития физики конденсированного состояния, особенно, физики жидкостей, совершенно непродуктивным представляются попытки обобщения таких разных явлений, как смачивание гидрофильных поверхностей водой, при котором образуются структуры, аналогичные структурам связанной воды в тектогидратах, смачивание полярных твердых фаз полярными органическими жидкостями, при котором действительно могут образовываться слои, аналогичные жидкокристаллическим, и смачивание металлических поверхностей неполярной жидкостью, содержащей хемосорбирующиеся ПАВ. Объектом рассмотрения в данной работе являются структурированные граничные слои смазочных масел. В связи с этим, при рассмотрении экспериментальных данных, служащих основой для построения моделей граничного слоя смазки, следует учесть еще несколько факторов. Значительное количество сопоставляемых в литературе данных получены для жидкостей, компоненты которых имеют принципиальные различия в адсорбционных свойствах и строении адсорбционных слоев. Кроме указанного выше различия полярности и моно- или поликомпонентности жидкостей, принципиальное значение имеет структура молекул ПАВ, всегда образующих первый адсорбционный слой. Многие исследователи, начиная с 40-х годов XX века и до настоящего времени, для экспериментального исследования влияния ПАВ на противоизносные свойства масел применяют монокарбоновые кислоты алифатического ряда и аналогичные вещества. Исследователей привлекает доступность олеиновой, стеариновой и других кислот, а также товарных присадок типа НИМБ-2 и других. При этом совершенно упускаются из вида принципиальные различия таких ПАВ и эффективных противоизносных присадок, входящих в состав современных мотор-

ных и других смазочных масел – диалкилдитиофосфатов и аналогичных веществ. Основным различием между этими группами ПАВ является различие геометрических параметров, а именно, соотношения эффективных размеров полярной группы и углеводородной части молекулы. Под эффективными размерами полярной группы подразумевается площадь, приходящаяся на одну молекулу, адсорбированную на поверхности металла при коэффициенте адсорбции, равном единице. Иначе говоря, площадь, занимаемая молекулой ПАВ при максимально плотной упаковке адсорбционного слоя. Под эффективными размерами углеводородной части, содержащей один или несколько углеводородных радикалов, понимается площадь, приходящаяся на одну молекулу при максимально плотной упаковке данных молекул, при которой реализуется максимальное количество межмолекулярных связей (в данном случае Ван-дер-ваальсовых). Для монокарбоновых алифатических кислот а также алифатических спиртов, амидов и т.п., характерно незначительное различие эффективных размеров полярной и неполярной частей молекул. Этим обусловлена возможность плотной упаковки молекул в адсорбированном слое (рис. 1.3). Вследствие некоторого различия эффективных размеров, плотная упаковка углеводородных радикалов, при которой достигается максимальная энергия взаимодействия за счет связей Ван-дер-ваальса, происходит при расположении молекул под некоторым углом к поверхности адсорбента. Для олеиновой кислоты этот угол составляет около 75° [23].

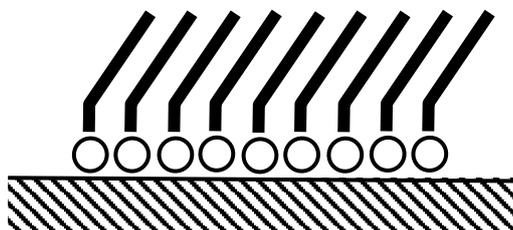


Рисунок 1.3 – схема упаковки молекул олеиновой кислоты в адсорбционном слое

Молекулы традиционных противоизносных присадок – диалкилдитиофосфатов цинка (DDTPZ) и, все шире применяющихся в последнее время, диалкилдисалицилатов кальция, магния или бария имеют существенные отличия от выше перечисленных ПАВ.

Полярная группировка таких молекул, адсорбированная на твердой поверхности, имеет значительно больший эффективный размер, чем углеводородные радикалы, обращенные к жидкости. Вследствие этого становится невозможным упаковка мономолекулярного слоя, при которой углеводородные части молекул образуют связи с молекулами этого же слоя. Неизбежно образуются связи Ван-дер-ваальса между молекулами адсорбционного слоя и молекулами углеводородной жидкости (рис. 1.4).

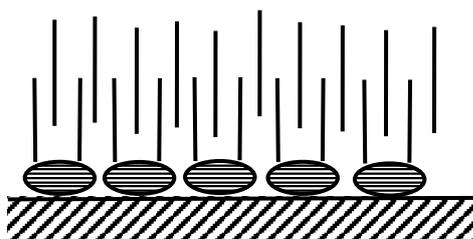


Рисунок 1.4 – Схема структуры адсорбционного слоя, образованного молекулами противоизносной присадки

Принципиальное различие влияния двух этих типов ПАВ на взаимодействие углеводородной жидкости с поверхностью металла обусловлено свойствами углеводородной части адсорбированного слоя. Мономолекулярные слои олеиновой кислоты и аналогичных соединений координационно-насыщены, межмолекулярные связи сосредоточены внутри слоя. Такие слои имеют низкую свободную энергию, вследствие чего адсорбция других молекул ПАВ или молекул углеводородов на них практически невозможна. Вследствие этого олеиновая кислота и ее аналоги никогда не используется для промышленного изготовления смазочных материалов. Наоборот, образованием моно-

молекулярных слоев обусловлен довольно сильный эффект Ребиндера в случае применения масел с добавкой олеиновой кислоты. Это облегчает процессы обработки металлов резанием, т.к. снижает работу по образованию новой поверхности.

В случае ПАВ с полярными группами, значительно превышающими по размерам межмолекулярные расстояния в углеводородах, плотная упаковка углеводородных радикалов или крайне затруднена вследствие малого требуемого угла α (малого перекрытия углеводородных частей молекул), или невозможна из-за стерических затруднений. К этому типу ПАВ относятся, например, диалкилдитиофосфаты, наиболее широко применяемые в качестве присадок. Поскольку углеводородная часть хемосорбированного монослоя имеет плотность упаковки значительно ниже, чем плотность упаковки в твердых и жидких углеводородах, образующиеся «пустоты» неизбежно заполняются молекулами углеводородов масла (рис. 1.5). Включение в структуру молекул ПАВ из раствора маловероятно вследствие отсутствия выигрыша в снижении свободной энергии при образовании Ван-дер-ваальсовых связей по сравнению с углеводородами, и электростатического отталкивания полярных групп.

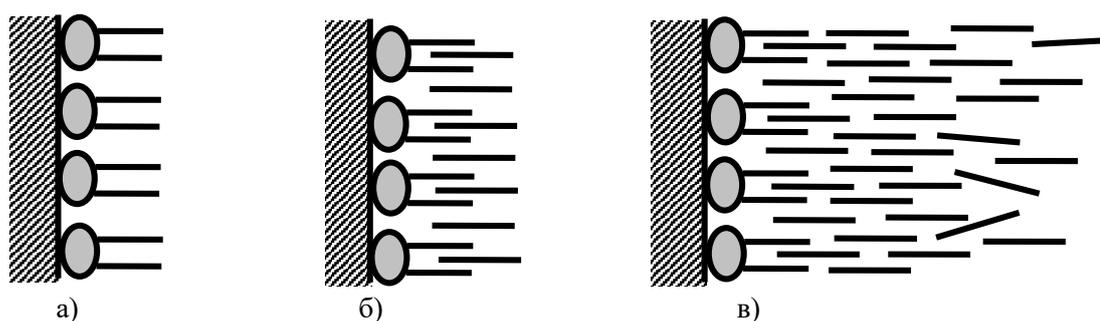


Рисунок 1.5 – а) хемосорбция ПАВ; б) включение молекул углеводородов в сорбционный слой; в) ориентирование

При включении в мономолекулярный адсорбционный слой (а) молекул углеводородов образуется поверхность (б) со скачкообразным изменением энтальпии и энтропии по нормали к поверхности раздела фаз. Поскольку энергия Ван-дер-ваальсовых связей при длине углеводородных цепей $C_{18}...C_{28}$ может достигать десятка кДж/моль (т.е. сравнима с удельной теплотой кристаллизации парафинов), а энтропия углеводородов в жидкой фазе отличается от энтропии твердых углеводородов не более, чем на 10%, можно судить о вероятности перехода углеводородных молекул преимущественно линейного строения в упорядоченную структуру (в). Компенсация снижения энтропии достигается за счет увеличения энтальпии связей между молекулами этой структуры, стабилизированной, в конечном счете, химическими связями ПАВ – металл.

Для каждого следующего ассоциированного слоя молекул, вследствие теплового движения, энтропия возрастает, а энтальпия межмолекулярных связей снижается. Результат образования упорядоченной структуры на границе раздела фаз и снижения упорядоченности (и вязкости) при удалении от границы – сглаживание скачков H и S на границе металл/масло – не противоречит термодинамическим представлениям о вероятности процессов.

Исходя из закономерностей процессов адсорбции, известных в коллоидной и физической химии, а также на основании сопоставления структуры ПАВ и их влияния на противоположные свойства смазочных масел, разработана модель граничного слоя, соответствующая всем известным экспериментальным данным и позволяющая прогнозировать трибологические свойства смазочных масел на основании результатов реологических измерений [78].

1.1.7 Современная модель структурированного граничного слоя смазки

Согласно представлениям, сложившимся в физической химии в конце XX века, о принципиально полимолекулярном характере адсорбции жидкости на поверхности твердого тела (теория БЭТ и др.), смачивание поверхности ме-

талла смазывающей жидкостью также должно приводить к изменению термодинамических параметров и механических свойств масла в слое некоторой конечной толщины.

Для некоторых моделей, предполагающих образование метастабильной жидкокристаллической фазы [55], свойства которой постоянны в слое толщиной h_s , имеющего границу с обычной жидкостью со скачкообразным изменением параметров, усредненная эффективная вязкость слоя равна:

$$\mu_{эфф} = \frac{\mu_{жск} \cdot h_s + \mu_0 \cdot (h - h_s)}{h}, \quad (6)$$

где $\mu_{эфф}$ – эффективная вязкость смазочного масла в слое толщиной h , $\mu_{жск}$ – вязкость жидкокристаллической фазы, h_s – толщина жидкокристаллического слоя, μ_0 – вязкость масла в объеме.

Хорошо известно, что при полимолекулярной адсорбции паров на поверхности твердого тела образуется слой жидкой фазы. Это явление хорошо изучено применительно к водяным парам (теория БЭТ). При этом свойства жидкой фазы специфичны и отличаются от свойств соответствующей жидкости. В случае адсорбции жидкости на поверхности твердого тела, фазовый переход в адсорбированном слое более чем вероятен, так как термодинамические параметры жидкой и твердой фаз различаются гораздо меньше, чем параметры жидкой и газообразной фаз. Предположение о жидкокристаллической природе слоя, прилегающего к поверхности металла, подразумевает возможность разрушения структуры этого слоя при некотором предельном напряжении сдвига и сохранении структуры при меньших напряжениях. При относительном смещении двух поверхностей, разделенных слоем смазки h , сдвиг сосредоточен во внутреннем слое смазки, имеющем вязкость μ_0 включающем часть жидкокристаллического слоя, разрушенного воздействием напряжения сдвига. Для слоя толщиной h , разделяющего поверхности эффективная вязкость:

$$\mu_{эфф} = \mu_0 \frac{h}{h - 2h_s} . (7)$$

Упорядоченность и структурированность слоя смазки, возникающие при взаимодействии с поверхностью при температурах выше, чем температура кристаллизации исходной жидкости, могут быть разрушены механическим воздействием. Для того слоя, как и для жидких кристаллов, существует предельное напряжение сдвига, разрушающее слой. Данное предположение полностью соответствует известным экспериментальным результатам, приведенным в [19–22].

Очевидно, что значение предельного напряжения сдвига $\tau_{пр}$ для жидкокристаллической фазы зависит от свойств этой фазы. Для моделей, предполагающих однородность структурированного слоя, при некотором значении $\tau_{пр}$ разрушению должен подвергаться весь слой, что противоречит экспериментальным данным. Для модели, предполагающей наличие градиента термодинамических параметров и механических свойств [22], $\tau_{пр}$ переменено по толщине слоя и связано с текущей вязкостью $\mu(h)$. Предполагаемый характер зависимости предельного напряжения сдвига $\tau_{пр}$ от расстояния до твердой поверхности, должен быть аналогичен зависимости $\tau_{пр}$ от температуры для таких сред, как пластичные смазки или твердые углеводороды [21]:

$$\tau_{пр} = a \cdot \exp\left(\frac{b}{T}\right). (8)$$

Поскольку значение предельного напряжения сдвига, при котором разрушается упорядоченное низкоэнтропийное состояние, зависит от значений термодинамических параметров, а последние имеют градиент в направлении от твердой поверхности к свободной жидкости, значение $\tau_{пр}$ должно быть функцией расстояния до исходной поверхности, на которой происходит адсорбция:

$$\tau_{np} = a \cdot \exp\left(\frac{b}{h_i}\right), \quad (9)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты, h_i – расстояние до поверхности.

Текущее значение напряжения сдвига в смазочном слое при рассматриваемом плоскопараллельном смещении обусловлено вязкостным сопротивлением. Поскольку прилегающие к металлической поверхности слои толщиной h_s имеют квазикристаллическую или жидкокристаллическую структуру, напряжение сдвига равно:

$$\tau = \frac{V_0 \cdot \mu_0}{(h - 2h_s) \cdot S_k}, \quad (10)$$

где V_0 – скорость смещения ограничивающих поверхностей, S_k – площадь контакта.

Значение толщины неподвижного слоя h_s определяется из условий:

$$\begin{cases} \frac{V_0 \cdot \mu_0}{h - 2h_s} = a \cdot \exp\left(\frac{b}{h_s}\right) \\ \mu_{эфф} = \mu_0 \frac{h}{h - 2h_s} \end{cases}, \quad (11)$$

где $\mu_{эфф}$ – эффективная вязкость смазочного слоя, которая должна вводиться в уравнения гидродинамической теории смазки для нахождения минимальной толщины смазочного слоя, при которой гидродинамические давления создают подъемную силу, уравновешивающую прижимающую нагрузку.

Система уравнений (11) описывает модель распределения скоростей и толщины разделяющего слоя смазки, удовлетворительно объясняющую многие экспериментальные данные. В частности, позволяет ответить на вопрос о том, почему при применении разных смазочных масел с одинаковой вязкостью в

одном и том же контакте трения, гидродинамический режим реализуется при разных значениях контактных давлений. То есть, позволяет объяснять влияние масел и присадок на нагрузочную способность подшипника, не связанное с вязкостью масла. Это особенно важно для возможности проводить гидродинамические расчёты подшипников ДВС при применении современных маловязких масел, таких, как Toyota SAE 0W-20 и других. Однако, непосредственное применение системы уравнений (11) в методах расчета затруднительно вследствие неопределенности значений параметров, входящих в выражение (9).

Более удобным способом описания механических параметров тонкого смазочного слоя служит непосредственное введение в расчет распределения значений вязкости по толщине слоя. Исходя из физически оправданного предположения об экспоненциальной зависимости мольной энтальпии и энтропии от расстояния до поверхности, зависимость динамической вязкости должна иметь аналогичный характер. В работах [13,14,16] предложена формула (12), в которой содержится один варьируемый параметр, который отражает индивидуальные свойства смазочного масла:

$$\mu_i = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{l_h}{h_i}\right), \quad (12)$$

где l_h – варьируемый параметр, имеющий размерность длины, величина которого характеризует приемистость масла к присадкам и адсорбционную активность присадок на поверхностях данного трибосопряжения. Для учета адсорбции на двух поверхностях с одинаковыми свойствами (h_s и l_h) предложена формула:

$$\mu_i = \mu_0 \left[\exp\left(\frac{l_h}{h_i}\right) \cdot \exp\left(\frac{l_h}{h-h_i}\right) \right]. \quad (13)$$

Формула (13) менее обоснована, чем другие приведенные. В настоящее время нет удовлетворительного описания взаимодействия адсорбционных слоев между собой.

При введении в (13) толщины высоковязкого или твердого слоя h_s , прилегающего к поверхности, в котором тангенциальные напряжения вызывают упругие деформации, выражение для усредненной или эффективной вязкости смазочного слоя толщиной, приобретает вид:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0}{(h-2h_s)} \int_{h_s}^{h-h_s} \left[\exp\left(\frac{l_h}{h_i}\right) \cdot \exp\left(\frac{l_h}{h-h_i}\right) \right] dh_i. \quad (14)$$

При задаваемом в методах расчета расстоянии h между поверхностями и исходя из принципа самопроизвольного достижения минимума диссипируемой энергии в системе, то есть, минимума силы жидкостного трения F , текущее значение $h_s(F, V)$ может быть рассчитано исходя из формулы (15) при условии (16):

$$F = \frac{\mu_0 \cdot V_0}{(h-2h_s)^2} \int_{h_s}^{h-h_s} \left[\exp\left(\frac{l_h}{h_i}\right) \cdot \exp\left(\frac{l_h}{h-h_i}\right) \right] dh_i, \quad (15)$$

$$\begin{cases} \mu_{эфф} = \mu(\mu_0, h, h_s, l_h) \\ F(\mu_{эфф}, h_s) = F_{\min} \end{cases}. \quad (16)$$

При рассмотрении формул (13) и (14) обращает на себя внимание, что при малых толщинах слоя усредненная вязкость и сила трения становятся бесконечно большими. Это противоречит всем экспериментальным данным, например [21, 23, 25], о достижении предельной силы трения и минимального коэффициента трения в гидродинамическом режиме перед переходом к контакт-

ному взаимодействию поверхностей (минимум на диаграмме Герси – Штрибека). В то же время известно, что параметры адсорбированного слоя смазки существенно влияют на параметры граничного трения. Из этого следует, что в смазочном слое существует явно выраженная граница между высоковязким слоем вблизи поверхности и периферийной частью адсорбционного слоя, упорядоченность которой разрушается при достижении определенных напряжений сдвига. Кроме того, из теорий полимолекулярной адсорбции следует, что адсорбция в адсорбированном слое вызывает своеобразный фазовый переход второго рода. Механические свойства слоя толщиной h_s , в частности, модуль упругости или вязкоупругое сопротивление сдвигу имеют предельные значения, не превышающие значения для твердой фазы материала смазочного масла, то есть, твердых парафинов. Условно описывая сопротивление сдвигу слоя h_s через значение динамической вязкости μ_s , получаем выражение (17):

$$\mu_i = \mu_0 + \mu_s \exp\left(-\frac{h_i}{l_h}\right), \quad (17)$$

где μ_s – параметр, имеющий смысл условного значения вязкости на бесконечно малом расстоянии от ограничивающей поверхности.

Для слоя, разделяющего две поверхности, изготовленные из различных материалов, например, для шейки коленчатого вала и вкладыша подшипника, при разных параметрах l_{h1} и l_{h2} получаем:

$$\mu_i = \mu_0 + \mu_s \left(\exp\left(-\frac{h_i}{l_{h1}}\right) + \exp\left(-\frac{h-h_i}{l_{h2}}\right) \right). \quad (18)$$

Усредненная вязкость слоя и сила жидкостного трения, соответственно описываются в виде:

$$\bar{\mu} = \mu_0 + \frac{\mu_s}{h - h_{s1} - h_{s2}} \int_{h_{s1}}^{h-h_{s2}} \left(\exp\left(\frac{-h_i}{l_{h1}}\right) + \exp\left(\frac{h_i - h}{l_{h2}}\right) \right) dh_i, \quad (19)$$

$$F = V_0 \left(\left(\frac{\mu_0}{h - h_{s1} - h_{s2}} \right) + \frac{\mu_s}{(h - h_{s1} - h_{s2})^2} \int_{h_{s1}}^{h-h_{s2}} \left(\exp\left(\frac{-h_i}{l_{h1}}\right) + \exp\left(\frac{h_i - h}{l_{h2}}\right) \right) dh_i \right). \quad (20)$$

Расчет h_s и l_h численными методами может быть выполнен исходя из условия (16).

Для углеводородных смазочных масел ожидаемое значение параметра μ_s должно быть ниже, чем для твердых парафинов при нормальных условиях и лежит в пределах $10^4 \dots 10^6$ Па·с. Следует заметить, что при включении зависимостей (18) и (19) в методики гидродинамического расчёта подшипников, получаемые величины минимальных толщин слоя, гидродинамических давлений и потери мощности на трение, очень слабо зависят от значения μ_s . Но этот параметр в наибольшей степени влияет на параметры контактного взаимодействия трущихся поверхностей и, следовательно, на условия перехода от жидкостного трения к граничному и интенсивность изнашивания.

1.2 ОБЗОР И АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ТРЕНИЯ И ИЗНАШИВАНИЯ ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ

Гипоидная зубчатая передача представляет собой коническое зацепление с непересекающимися осями. Характеристики: E – гипоидное смещение осей колес (рис. 1.6.), коэффициент гипоидного смещения $k_E = E/d = 0,2 \dots 0,3$, где d – диаметр колеса.

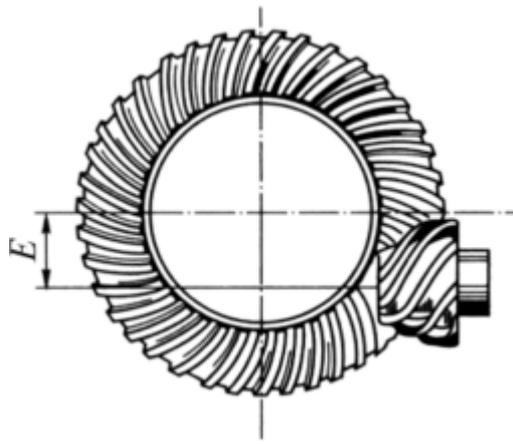


Рисунок 1.6 – Схема гипоидной передачи

Для таких передач при увеличении коэффициента гипоидного смещения повышается нагрузочная способность. Одновременно с этим увеличиваются асимметричность зацепления и продольное скольжение зубьев. Вследствие наличия трения скольжения, возрастает коэффициент трения по сравнению с коническими и косозубыми передачами. Как следствие, увеличиваются механические потери на трение и возрастает опасность задира. Вследствие этого, величина допустимого гипоидного смещения ограничена [88, 89].

Формирование контакта, близкого к линейному, в процессе изготовления достигается при использовании особого метода нарезания. При нарезании зубьев гипоидных колес, в результате применения специальных наладок станка обеспечивается получение контакта зубьев по линиям на профиле зуба, в пределах овального пятна контакта. В результате, приведенный радиус кривизны сопряженных поверхностей зубьев колес оказывается значительно большим, чем у зубьев конических колес, имеющих те же параметры, диаметр шестерни также больше, что приводит к большей прочности. Благодаря этому гипоидная передача может передавать большую нагрузку, чем коническая передача с таким же передаточным числом. Передаточное число гипоидной передачи и <10 , но может достигать и больших значений. Гипоидные передачи применяются для передачи мощностей порядка нескольких десятков киловатт, в таких узлах, как передачи задних мостов автомобилей, а также в разнообразном промышленном оборудовании: в станках, текстильных машинах и др. При

применении в мостах и главных передачах мобильной техники, гипоидные передачи дают возможность размещать карданный вал ниже оси ведущих колес автомобиля. Это приводит к понижению центра тяжести автомобиля и, следовательно, к повышению устойчивости.

К достоинствам гипоидных передач можно отнести следующие особенности: шестерня и колесо имеют двухсторонние опоры; при равных габаритных размерах, гипоидная передача имеет большую нагрузочную способность по сравнению с конической передачей с криволинейными зубьями; вследствие скользящего вхождения зубьев в контакт снижается шумность и повышается плавность; создается возможность передачи движения от одного ведущего вала на несколько ведомых валов.

К недостаткам гипоидных передач можно отнести следующее: начальный точечный контакт, а также значительное скольжение зубьев вдоль линии контакта и неблагоприятные условия для образования масляного клина могут вызывать заедание; значение гипоидного смещения ограничивается опасностью проявления заедания; большая чувствительность к погрешностям монтажа и сборки, сложность изготовления из-за геометрической сложности зацепления, а также необходимость использования специального оборудования.

Наибольшее распространение в задних мостах грузовых автомобилей получили гипоидные конические передачи. Работа гипоидной передачи заднего моста грузового автомобиля характеризуется высокими контактными давлениями и широким диапазоном скоростей и температур на поверхностях контакта зубьев [88].

Выделяют три метода повышения долговечности зубчатых передач в целом и гипоидных, в частности: за счёт улучшения геометрических параметров передачи, за счёт изменения физико-механических свойств материалов зубчатых колёс и за счёт улучшения свойств смазочного материала [86, 87].

Сегодня в главных передачах преимущественно применяют, так называемую, картерную систему смазки, когда одно или несколько зубчатых колёс по-

гружены в масляную ванну, а остальные детали передачи смазываются разбрызгиванием масла, поступающего к ним по каналам. Смазочное масло, его противоизносные свойства являются определяющими в повышении долговечности зубчатого зацепления и главной передачи в целом [88].

Выделяют следующие основные виды поверхностного разрушения зубьев передачи – усталостный, абразивный, адгезионный, коррозионно-механический, заедание. Авторы работы [87] отмечают среди главных факторов, от которых зависит механизм, характер, интенсивность и скорость изнашивания зубчатых колёс, следующие: контактную нагрузку, температуру, толщину смазочного слоя в зоне контакта, физико-химические и механические свойства конструкционных и смазочных материалов. Поскольку контактные напряжения переменны на рабочей поверхности зубьев, то природа разрушения поверхности усталостная, приводящая к образованию на поверхности осповидного износа, углублений, язвенок, раковин – питтинга, то есть выкрашивания. В.П. Когаев и Ю.Н. Дроздов [87] указывая на то, что положительное влияние на стойкость к выкрашиванию оказывает увеличение толщины смазочного слоя и что несущая способность зубчатых передач по выкрашиванию зависит от физико-химических свойств смазочного материала, тем самым подчёркивают его роль в обеспечении надёжности зубчатых передач.

Температура, возникающая в отдельных точках касания рабочих профилей зубьев, является главнейшим фактором при заедании для зубчатых колёс [87].

Типичным видом разрушения рабочих поверхностей зубьев гипоидных передач И.В. Крагельский [88] называет усталостное выкрашивание и заедание. Эффективной мерой против заедания зубьев является применение противозадирных присадок в составе трансмиссионных масел. Положительное влияние на усталостную долговечность может быть получено путём повышения вязкости масла, что способствует увеличению толщины смазочного слоя в контакте.

Ю.В. Мединцева и Т.Ю. Балицкая также указывают на то, что марка масла, состав его основы и присадок наряду с другими факторами влияет на процесс заедания в гипоидных передачах.

Дроздов Ю.Н. [87] показал, что интенсивность и кинетика развития процесса заедания зависят как от внешних факторов – нагрузки, температуры, физико-химических свойств смазочного материала, окружающей среды, так и от природы контактирующих материалов (физические, химические, механические, структурные свойства). Существенное значение имеют трибохимические процессы и химическое модифицирование поверхностей трения при повышенных температурах. Важным является замечание автора о том, что в соответствии с природой возникновения процесса заедания, связанной с условиями существования смазочного слоя в контакте зубьев, математические модели для прогнозирования строят на основе анализа контактно-гидродинамических и тепловых процессов.

В то же время И.В. Крагельский [88] пишет, что повышенный износ, а в некоторых случаях и заедание зубьев передач трансмиссий транспортных машин при работе на маслах без присадок свидетельствует о том, что гидродинамические и контактно-гидродинамические законы смазки для них не являются характерными. Значительное повышение долговечности зубатых колёс трансмиссий достигается использованием противозадирных и противоизносных присадок к маслам. Особое внимание необходимо уделять выбору химически активных присадок и температуре начала их взаимодействия с поверхностью металла. Автора работы [86] также говорит о том, что при выборе присадок не следует стремиться к односторонне направленному максимальному эффекту, а необходимо добиваться всесторонних оптимальных свойств масла с присадками.

В работе [88] И.В. Крагельский описывает процесс образования на поверхности металла адсорбированного слоя смазочного материала, который способен выдерживать высокие контактные давления и заявляет о том, что ад-

сорбированные и хемосорбированные вещества оказывают существенное влияние на износ. Слои, образованные на поверхностях трения в результате физической адсорбции, хемосорбции и химической реакции называются граничными. Свойства граничных слоёв отличаются от объёмных свойств смазочного масла.

Автор работы [88] подчёркивает особую важность температуры при трении, как фактора, оказывающего влияние на весь комплекс служебных свойств трущихся материалов. В связи с этим большое значение имеют сведения о температурных пределах работоспособности граничных смазочных слоёв как для выбора смазочных масел при их использовании в разных условиях применения, так и при разработке новых смазочных масел, в частности, трансмиссионных масел с новыми противоизносными и противозадирными присадками, имеющими повышенный температурный предел.

Выводы по разделу один:

1) Моторные масла – это смазочный материал, который используется с целью уменьшения трения в движущихся частях ДВС. Для обеспечения безотказной и долговечной работы автомобильного двигателя необходимо использовать моторные масла, которые по своим свойствам соответствуют их конструкции и условиям эксплуатации.

2) Гидравлические масла – одна из важных составляющих любой гидравлической системы. Ее основная функция состоит в передаче механической энергии от источника к месту назначения. При этом изменяется значение или направление приложенной силы.

3) Трансмиссионные масла – смазочные масла, применяемые для смазки коробок передач, раздаточных коробок, главных передач ведущих мостов, рулевых механизмов, а также зубчатых и цепных передач (редукторов) всех видов.

4) Несмотря на очевидность полимолекулярного характера адсорбции жидкостей на поверхности твердых тел при условии смачивания, в частности,

углеводородных смазочных материалов на металлических поверхностях, описание этого процесса до настоящего времени не разработано. Общепринятые теории полимолекулярной адсорбции, такие, как БЭТ или теория Де Бура и Цвиккера, неприменимы для обобщения для жидкостей с различной полярностью и разным характером межмолекулярных связей. Эти теории, особенно БЭТ, в качестве основного или единственного механизма межмолекулярных взаимодействий включают диполь-дипольные связи, так как разрабатывались применительно к адсорбции воды. Такие теории неприменимы для углеводородных масел с присадками основную роль играют дисперсионные взаимодействия Ван-дер-Ваальса, в том числе, между молекулами углеводородов и углеводородными радикалами присадок.

5) Уровень противоизносных свойств смазочных масел и пластичных смазок непосредственно связан с влиянием присадок, как ПАВ, на параметры полимолекулярной адсорбции базовых масел и определяется как адсорбцией ПАВ на трущихся поверхностях, так и их влиянием на вторичную адсорбцию основных компонентов масел. Эти процессы определяют, в первую очередь, механические параметры слоев смазочного материала, прилегающих к поверхности и величину распространения этого влияния (условную толщину граничного слоя с измененными механическими параметрами). Механизмы формирования таких слоев, их структура и механические параметры в настоящее время изучены крайне слабо.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследование адсорбционной способности импортных и отечественных моторных масел

Объект исследования – присадочные компоненты к смазочным маслам.

Эффективность противоизносного действия поверхностно-активных веществ (ПАВ), то есть, их способность влиять на параметры гидродинамического и граничного режимов трения, обусловлена как адсорбционной активностью полярной группы, так и параметрами углеводородных радикалов. Первый фактор определяет концентрационные и температурные параметры адсорбции. Вторым фактором определяет параметры вторичной адсорбции углеводородной смазывающей жидкости на поверхности, содержащей мономолекулярный слой ПАВ. Взаимодействие углеводородных радикалов ПАВ с углеводородными молекулами смазочного масла определяет термодинамические и механические параметры образующегося адсорбированного полимолекулярного слоя. Таким образом, следует ожидать увеличение противоизносного действия ПАВ как при увеличении размеров углеводородных радикалов, так и при повышении адсорбционной активности полярной группы. Адсорбционная активность диалкилдитиофосфатов металлов повышается при снижении активности иона металла. Вследствие этого, основным способом повышения противоизносной эффективности диалкилдитиофосфатов является оптимизация величины и структуры углеводородных радикалов.

Данная гипотеза отличается от распространенных представлений о преобладающей роли дитиофосфорной группы и ее химического взаимодействия с металлическими поверхностями трибосопряжения. Согласно таким представлениям, наибольшей противоизносной эффективностью должны обладать диалкилдитиофосфаты с минимальными размерами углеводородных радикалов, достаточными для растворимости присадки в базовом масле.

В качестве объекта исследования выбраны два современных моторных масла иностранного производства: Shell Rimula Super FE (после ребрендинга

2017 г. Shell Rimula R5E) и Valvoline Premium Blue E и два отечественных моторных масла на базе масел селективной очистки: М–10 ДМ и М8–Г₂К.

Методика исследования. В каждый образец масла вносили порошок железа карбонильного радиотехнического фракции 5 мкм (ГОСТ 13610–79). Смесь нагревали до температуры 100 °С, тщательно перемешивали, выдерживали при этой температуре сутки, затем охлаждали до комнатной температуры, после охлаждения масло сливали. Уплотнившийся осадок, содержащий масло, переносили на бумажный фильтр пористостью 5 мкм (марка «синяя лента») и промывали четырёххлористым углеродом. Растворитель с экстрагированным маслом помещали в сушильный шкаф и выдерживали до полного выпаривания растворителя при температуре 105 °С. После этого методом инфракрасной спектроскопии в исходном масле и экстрагированном масле измеряли содержание компонентов на приборе ИК-Фурье спектрометр ALPHA по методу ASTM E2412-04.

Методика определения ИК-спектров. Инфракрасную спектроскопию применяют для определения практически любой функциональной группы, строения молекул и для идентификации соединений.

В данной работе измерения проводили на приборе ИК-Фурье спектрометр ALPHA, предназначенного для анализа смазочных масел и других жидкостей. Измерительный модуль спектрометра позволяет анализировать образцы неагрессивных жидкостей. Модуль представляет собой кюветное отделение для измерения на пропускание со стандартным держателем образцов размером 2x3", в котором закрепляется различные жидкостные кюветы из селенида цинка.

Имеющийся в ФГАОУ ВО ЮУрГУ прибор оснащен программой для автоматической расшифровки спектров моторных масел. Определяемые автоматически по ASTM E2412-04 параметры:

- щелочное число;
- кислотное число;
- содержание присадок ZDDP;

- содержание сульфатов и сульфонов;
- содержание кислородных соединений;
- содержание этиленгликоля;
- содержание топливных фракций;
- содержание воды.

Более подробный анализ может быть выполнен при обычной обработке ИК-спектров.

2.2 Изучение противоизносных свойств моторных масел в присутствии присадок

Объект исследования – масло промышленное И-20 (технические характеристики представлены в таблице 2.1), пакет присадок FENOM (товарный продукт).

Таблица 2.1–Технические характеристики масла И-20А

Вязкость кинематическая при 40°С, мм ² /с	31,32
Кислотное число, мгКОН/г	0,008
Плотность, г/см ³	0,865
Температура вспышки, °С	206
Температура застывания, °С	–15
Зольность, %	0,003
Цвет по колориметру ЦНТ, ед.	0,5
Массовая доля серы, %	0,56

Присадка в моторное масло «FENOM синтетический» – стопроцентно синтетический продукт, который предназначен для очистки от высоко- и низкотемпературных отложений системы смазки и внутренних деталей бензиновых и дизельных двигателей, в которых используются синтетические моторные масла. Повышает моюще-диспергирующие свойства моторного масла, подде-

жащего смене. Обеспечивает улучшение подвижности поршневых колец. Восстанавливает мощность двигателя. Безопасен для каталитических нейтрализаторов, сальников и прокладок.

Методика исследования.

Подготавливаются три опытных образца:

- 1) Чистое промышленное масло И-20А;
- 2) Промышленное масло И-20А, содержащее 5% присадки FENOM;
- 3) Промышленное масло И-20А, содержащее 10% присадки FENOM.

Приготовленные образцы проверяли на машине трения с целью изучения противоизносных свойств моторных масел в присутствии присадок. В ходе проведения эксперимента выявляли зависимость момента трения от нагрузки.

2.3. Синтез дигексадецилдитиофосфата (1); диоктилдитиофосфата цинка (2)

В качестве противоизносных присадок в трансмиссионные масла вводят, преимущественно, диалкилдитиофосфаты цинка (ZDDP), являющиеся универсальным многофункциональным компонентом для нескольких типов смазочных материалов: моторных, трансмиссионных, гидравлических, турбинных масел, пластичных смазок и т.д. В отечественные моторные масла вводят присадку ДФ-11, содержащую гексильный и изооктильный углеводородные радикалы. В моторные масла иностранного производства вводят ZDDP с более длинными углеводородными радикалами, а также, иногда алкилтриазолы и алкилсалицилаты с длинными углеводородными радикалами $C_{16} \dots C_{18}$ и более. Имеются данные о более высоких противоизносных свойствах ZDDP с более длинными радикалами, чем у присадки ДФ-11 (C_6 и C_8). Исходя из механизма действия данного типа присадок [2, 3, 6...9, 11], следует ожидать, что размер и форма углеводородных радикалов молекул присадок должны существенно влиять на параметры адсорбционных слоев и демпфирующие свойства масла.

Это позволяет сформулировать следующие задачи для данного этапа работы:

1. Синтез противоизносной присадки на основе спирта октанол-1.
2. Синтез противоизносной присадки на основе спирта гексадеканол-1.
3. Испытание опытных образцов.
4. Выявление зависимости противоизносных свойств синтезированных присадок от длины углеводородной цепи.

Объект исследования – (1) дигексадецилдитиофосфат цинка и (2) диоктилдитиофосфат цинка.

Согласно литературным данным и НТД на производство присадки ДФ-11, наиболее распространенным методом синтеза диалкилдитиофосфатов цинка является реакция алифатических спиртов с пентасульфидом фосфора с последующей нейтрализацией диалкилдитиофосфорных кислот оксидом цинка. Как правило, образующийся продукт подвергают центробежной очистке для удаления избытка оксида цинка и вакуумирование для удаления сероводорода. Очищенный продукт для защиты от гидролиза смешивают с минеральным или синтетическим углеводородным маслом в соотношении 1:1. Полученная смесь используется в качестве присадки.

Методика синтеза

В круглодонную колбу вместимостью 250 мл с обратным холодильником помещали 50...70 мл толуола для защиты пентасульфида фосфора от контакта с воздухом, затем помещали пентасульфид фосфора и спирт: гексадеканол-1 или октанол-1 в мольном соотношении к пентасульфиду 4:1. В горло колбы устанавливали холодильник для отвода выделяющегося сероводорода и паров толуола. Колбу закрепляли на штативе над электрической плиткой с регулируемым нагревом. Нагревали до температуры чуть ниже температуры кипения толуола (95...105 °С). Нагрев продолжали при периодическом перемешивании в течение 2...4 часов. Нагрев прекращали не ранее, чем через 0,5 часа после полного растворения пентасульфида фосфора для обеспечения полной реакции растворимого моноалкилдитиофосфата со спиртом.

После прекращения нагревания и остывания колбы до температуры 40...45 °С отсоединяли холодильник и добавляли к содержимому колбы просушенный порошкообразный оксид цинка в мольном соотношении ZnO:P₂S₅ чуть больше, чем 1:1. Содержимое колбы нагревали при постоянном перемешивании. После окончания реакции полученный раствор очищали от остатков оксида цинка в лабораторной центрифуге. Очищенный раствор помещали в кварцевую или фарфоровую чашку, ставили на электрическую плитку, устанавливали термометр для измерения температуры содержимого чашки и отгоняли толуол при температуре 110...115 °С при интенсивной вентиляции. Полученную присадку разбавляли индустриальным маслом И-40А.

Состав продуктов реакции спиртов с пентасульфидом фосфора устанавливали элементным анализом

2.4 Исследование влияния иона металла, связанного с диалкилдитиофосфатом на антифрикционные и противоизносные свойства

Объектом испытаний выбраны дигексадецилдитиофосфаты цинка, кальция, бария и молибдена.

Данные соединения содержат ионы металлов (обладающие различной основностью – таблица 2.2), используемые в составе противоизносных присадок к моторным и трансмиссионным маслам. Длина углеводородного радикала диалкилдитиофосфорной кислоты выбрана на основе результатов сравнительных испытаний диалкилдитиофосфатов цинка. Образцы присадок синтезированы по стандартным методикам из пентасульфида фосфора, гексадецилового спирта, с последующим добавлением гидроксидов цинка, бария, кальция и молибдена (III).

Методика синтеза диоктилдитиофосфата цинка и дигексадецилдитиофосфатов цинка, бария, кальция и молибдена (III).

После того как пентасульфид фосфора и гексадеканол– 1 прореагировали до конца – отсоединяли холодильник и добавляли гидроксиды различных металлов в мольном соотношении к пентасульфиду фосфора 1:1, нагревали на

плитке постоянно перемешивая. После окончания реакции оставляли продукт реакции до полного испарения толуола и выхода сероводорода.

Таблица 2.2 – Константы диссоциации (K) гидроксидов металлов

Название	Химическая формула	Константа диссоциации
Бария гидроксид	Ba(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Кальция гидроксид	Ca(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Цинка гидроксид	Zn(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-5}$
Молибдена оксигидроксид	Mo(OH) ₃	—*

* – не проявляет основных свойств

2.5 Противоизносные компоненты высокотемпературных смазок

Исходя из изложенного ранее, целью данного этапа работы является изучение возможности повышения противоизносных свойств трансмиссионного масла при максимальных эксплуатационных температурах путём введения в него противоизносных компонентов, аналогичных компонентам высокотемпературных пластичных смазок. В качестве основного прототипа высокотемпературной противоизносной присадки выбран триарилфосфотионат.

Таким образом, для достижения поставленной цели должны быть решены следующие задачи:

- 1) Синтез триалкил-, триарил- и смешанных алкиларилфосфотионатов;
- 2) Проведение сравнительных испытаний противоизносных свойств полученных веществ и выбор наиболее эффективного;
- 3) Определение влияния выбранного вещества на противоизносные свойства трансмиссионного масла ТМ-5 при максимальных температурах эксплуатации.

Объект исследования – триарилфосфоротрионат.

Методика синтеза. Обычным методом синтеза таких присадок является реакция фенолята натрия с тиохлоридом фосфора (ком. Наименование «тиофосфорил хлористый»). Вторым методом является реакция бензилата натрия с тиохлоридом фосфора. В результате получают два продукта, несколько различающиеся по структуре – производные фенола и бензилового спирта, имеющие одинаковое обозначение триарилфосфоротрионаты.

2.6 Методика оценки смазывающей способности и противоизносных свойств смазочных масел

2.6.1 Обоснование выбора метода испытаний

Условия трения в трибосопряжениях различного типа существенно различаются. Даже в однотипных контактах – радиальных подшипниках скольжения или качения, зубчатых зацеплениях и т.д., в зависимости от геометрических параметров, нагрузок, скоростей и температур, могут изменяться виды трения (жидкостное – граничное – смешанное), преобладать те или иные механизмы контактного взаимодействия поверхностей. В связи с этим, для корректной оценки свойств смазочного материала и влияния присадок на эксплуатационные свойства, методы испытаний должны моделировать условия трения в предполагаемых условиях применения испытуемых смазочных материалов. Так, испытания в контактах скольжения и, на четырехшариковой машине трения, непригодны для оценки противоизносных и демпфирующих свойств масел в зубчатых передачах, то есть, в контактах качения с проскальзыванием.

Конформный контакт скольжения типа «ролик – колодка» используют для моделирования условий работы подшипников скольжения. В подшипниках скольжения преобладает гидродинамический режим трения. Это происходит потому, что в клиновидный зазор между взаимодействующими поверхностями, ввиду движения одной из поверхностей, затягивается масло и в результате возникает избыточное давление. Так называемый масляный клин разде-

ляет поверхности трения и создает жидкостную смазку. Ввиду этого, в контакте ролик – колодка достаточно сложно смоделировать переход от граничной смазки к граничному режиму трения, так как необходимо достичь достаточно высоких контактных давлений. Для этого нужно уменьшить площадь контакта поверхностей, либо увеличить нагрузку на контакт, которая ограничивается конструкцией машины трения.

При испытаниях на четырехшариковой машине трения моделируются условия точечного контакта трения. Он характеризуется высокими контактными давлениями и чистым скольжением. Однако, условия работы смазочного материала в данном сопряжении сильно отличаются от условий работы в большинстве узлов трения, применяемых в технических устройствах. Тем не менее, этот метод позволяет проводить качественное сравнение уровня противозносных свойств смазок и присадок в негидродинамических режимах трения.

Наиболее информативным из методов испытаний, применительно к зубчатым передачам, является метод измерения зависимостей коэффициента трения от нагрузки и температуры в контактах трения качения с проскальзыванием. В этом случае площадь контакта и контактные давления близки к эксплуатационным, гидродинамическая составляющая трения практически отсутствует, а антифрикционные свойства обусловлены наличием и свойствами невыдавливаемого при данных контактных давлениях слоя смазки. Таким образом, использованная методика позволяет напрямую оценивать демпфирующие свойства масла и его способность противодействовать усталостному выкрашиванию при длительной работе зубчатой передачи. В контактах качения с коэффициентом проскальзывания 10...25% обеспечивается наличие пятна контакта, обусловленного упругой деформацией, непрерывное перемещение пятна контакта по поверхности с сохранением геометрии поверхностей, достаточные для измерений значения силы трения. Значение силы трения позволяет оценивать толщину разделяющего слоя смазки и фиксировать значения нагрузки и температуры, при которых толщина слоя резко снижается.

2.6.2 Оценочные критерии

Как правило, наиболее информативной функциональной зависимостью, характеризующей эффективность смазочного материала, является экспериментальная кривая Герси-Штрибека – зависимость коэффициента трения от величины, обратной контактному давлению. Эта зависимость позволяет определять диапазоны параметров узла трения, при которых реализуются те или иные режимы трения. Оценочными критериями служат значения контактного давления, при которых происходит переход от гидродинамического режима к режиму граничной смазки (с преобладанием влияния адсорбционного слоя) и от режима граничной смазки к граничному трению. Таким образом, может быть выполнено сравнение диапазона контактных давлений, в котором параметры трения зависят от адсорбционного слоя, так и параметры самого слоя, влияющие на демпфирующие свойства масла. В случае контакта трения качения с проскальзыванием, площадь контакта непостоянна и зависит от нагрузки. Вследствие этого, целесообразно построение зависимости коэффициента трения от максимального контактного напряжения, рассчитанного по формуле Герца.

2.6.3 Установка ИИ 5018 для испытания трибологических и триботехнических материалов

Испытания проводили на универсальной машине ИИ 5018, производства ООО «Ивановский завод испытательных приборов». Данное оборудование предназначено для трибологических и триботехнических испытаний различных материалов. Оборудована двумя ведущими валами, один из которых отключаемый. Дополнительно оборудована съёмной масляной камерой для испытаний образцов в среде смазочного масла.



Рисунок 2.1 – универсальная машина ИИ 5018

Электромеханический привод позволяет плавно регулировать скорость вращения вала. Электромеханический измеритель момента трения расположен на нижнем вращающемся валу, имеет бесконтактный токосъем. Нагружение осуществляется пружинным нагрузителем с пьезоэлектрическим датчиком. Охлаждение шпинделей приводных валов – водяное, проточное.

Возможные схемы испытаний:

- а) Ролик – ролик. При различных коэффициентах проскальзывания, в т. ч. при 0 % (технически чистое качение) и 100 % (верхний диск неподвижен).
- б) Ролик – колодка. Моделирование подшипников скольжения.
- с) Вал – втулка.

Программно-технический комплекс (ПТК) машины содержит: компьютер, принтер, программное обеспечение. ПТК осуществляет прием и обработку информации, поступающей от датчиков испытательной машины в режимах позиционирования, подготовки и испытания.

Выходные данные: момент трения, сила прижима, температура, частота вращения, путь трения. Могут отображаться в табличном и графическом виде.

2.6.4. Методика испытаний на машине трения ИИ 5018

1. При выключенном электропитании машины трения на ведущий вал машины трения устанавливают стальной ролик диаметром 90 мм, выполненный из материала шейки коленчатого вала двигателя ЧН 15/16.

В держателе образца машины трения закрепляют колодку, выполненную из фрагмента вкладыша шатунного подшипника двигателя ЧН 15/16. Размеры колодки: в области стального основания $25 \times 10 \times 5$ мм, в области антифрикционного слоя $16 \times 2,5 \times 3$ мм. Между стальным основанием и бронзовым антифрикционным слоем высверлено поперечное отверстие диаметром 1,5 мм для помещения термопары.

Перед каждым испытанием цилиндрическую (рабочую) поверхность диска шлифовали шкуркой водостойкой зернистостью М40. Измерение шероховатости проводилось с помощью прибора АБРИС-ПМ7. Достижимая шероховатость $R_a = 1,16 - 1,20$ мкм.

После изготовления, а также перед каждым испытанием, поверхность колодки притирают к поверхности диска через шкурку водостойкую ЭС КЗ 75 708, толщина шкурки 0,15 – 0,16 мм. Толщина шлифовальной шкурки определяет радиальный зазор в модельном трибосопряжении. После шлифования измеряют площадь касания методом угольных пленок – покрытием сажей рабочей поверхности. После этого прижимают колодку к диску и устанавливают нагрузку 300 Н. Стопорным штифтом, вставленным в полумуфту вала со стороны шпинделя, проворачивают вал, на котором находится диск, затем снимают нагрузку и измеряют площадь касания колодки и диска, т. е. площадь колодки, на которой при проворачивании диска, исчезла ранее нанесенная копоть. Притирку продолжают до распространения контурной площади на всю рабочую поверхность колодки площадью 40 мм^2 .

2. Ролик и колодку промывают бензином – растворителем «Нефрас С2 80/120». В отверстие колодки помещают спай термопары и устанавливают колодку в держателе. Каретку с держателем опускают до касания колодки с ро-

ликом и устанавливают на каретку нагрузитель. Из резервуара на ролик подают смазочное масло И-20А со скоростью 0,05...0,1 см³/с. При начальной температуре узла трения 25...33 °С устанавливают скорость вращения вала машины трения 500 мин⁻¹, отмечают температуру и значение момента трения. После этого ступенчато увеличивают нагрузку с шагом 50 Н, фиксируя при каждом значении нагрузки момент трения и температуру узла трения. Испытания проводят до достижения предельного момента трения и самопроизвольной остановки машины.

Испытания повторяют не менее 3 раз до получения результатов, отличающихся не более, чем на 5%.

3. Измеренные значения нагрузки пересчитывают в значения контактного давления по формуле:

$$P = N/S_k, (21)$$

где P – контактное давление [МПа], N – нагрузка [Н], S_k – площадь контактирующей поверхности колодки = 40 мм².

Измеренные значения момента трения пересчитывают в значения коэффициента трения по формуле:

$$f_{mp} = \frac{F_{mp}}{N} = \frac{M}{r \cdot N}, (22)$$

где f_{mp} – коэффициент трения, F_{mp} – сила трения, M – момент трения, r – радиус ролика, N – нагрузка.

По полученным данным строят графики $f_{mp}(P)$ и $f_{mp}(1/P)$.

2.6.4.1 Методика испытаний дигексадецилдитиофосфата и диоктилдитиофосфата цинка

В мерный цилиндр класса точности 2 вместимостью 100 см³ помещали 98

см³ масла И-20А. В стеклянном стакане вместимостью 30 см³ взвешивали 2 г диоктилдитиофосфата цинка и помещали в мерный цилиндр с маслом И-20А. Масло перемешивали в течение 10...20 минут при температуре 25...30 °С до полного растворения диоктилдитиофосфата цинка. Проводили подготовку ролика и колодки по п.1. (в 2.6.4.). Испытания проводили согласно п. 2. (в 2.6.4.) при подаче в контакт трения 2%-го раствора диоктилдитиофосфата цинка в масле И-20А.

Результаты измерений пересчитывали и обрабатывали согласно п. 3. (в 2.6.4.).

В мерный цилиндр класса точности 2 вместимостью 100 см³ помещали 98 см³ масла И-20А. В стеклянном стакане вместимостью 30 см³ взвешивали 2 г дигексадецилдитиофосфата цинка и помещали в мерный цилиндр с маслом И-20А. Масло перемешивали в течение 10...20 минут при температуре 25...30 °С до полного растворения дигексадецилдитиофосфата цинка. Проводили подготовку ролика и колодки по п. 1. (в 2.6.4.). Испытания проводили согласно п.2. (в 2.6.4.) при подаче в контакт трения 2%-го раствора дигексадецилдитиофосфата цинка в масле И-20А.

Результаты измерений пересчитывали и обрабатывали согласно п.3. (в 2.6.4.).

2.6.4.2 Методика сравнительных испытаний диалкилдитиофосфатов кальция, бария и молибдена (III)

В мерный цилиндр класса точности 2 вместимостью 100 см³ помещали 98 см³ масла И-20А. В стеклянном стакане вместимостью 30 см³ взвешивали 2 г дигексадецилдитиофосфата бария и помещали в мерный цилиндр с маслом И-20А. Масло перемешивали в течение 10...20 минут при температуре 25...30 °С до полного растворения дигексадецилдитиофосфата бария. Проводили подготовку ролика и колодки по п.1. (в 2.6.4.). Испытания проводили согласно п.2. (в 2.6.4.) при подаче в контакт трения 2%-го раствора дигексадецилдитиофосфата цинка в масле И-20А.

Результаты измерений пересчитывали и обрабатывали согласно п. 3. (в 2.6).

В мерный цилиндр класса точности 2 вместимостью 100 см³ помещали 98 см³ масла И-20А. В стеклянном стакане вместимостью 30 см³ взвешивали 2 г дигексадецилдитиофосфата молибдена и помещали в мерный цилиндр с маслом И-20А. Масло перемешивали в течение 10...20 минут при температуре 25...30 °С до полного растворения дигексадецилдитиофосфата молибдена. Проводили подготовку ролика и колодки по п. 1. (в 2.6.4.). Испытания проводили согласно п.2. (в 2.6.4.) при подаче в контакт трения 2%-го раствора дигексадецилдитиофосфата молибдена в масле И-20А.

Результаты измерений пересчитывали и обрабатывали согласно п. 3. (в 2.6.4.).

В мерный цилиндр класса точности 2 вместимостью 100 см³ помещали 98 см³ масла И-20А. В стеклянном стакане вместимостью 30 см³ взвешивали 2 г дигексадецилдитиофосфата кальция и помещали в мерный цилиндр с маслом И-20А. Масло перемешивали в течение 10...20 минут при температуре 25...30 °С до полного растворения дигексадецилдитиофосфата кальция. Проводили подготовку ролика и колодки по п. 1. (в 2.6.4.). Испытания проводили согласно п. 2. (в 2.6.4.) при подаче в контакт трения 2%-го раствора дигексадецилдитиофосфата кальция в масле И-20А.

Результаты измерений пересчитывали и обрабатывали согласно п.3. (в 2.6.4.).

2.6.4.3 Методика сравнительных испытаний триарил- и триалкилфосфоро-тионатов

Сравнение трибологических характеристик проводили путем измерений коэффициента трения качения с проскальзыванием на машине трения ИИ 5018. Контакт представляет собой два цилиндрических ролика из стали 45, установленных на валах, вращающихся с одинаковой угловой скоростью. Диа-

метры роликов 90 и 45 мм, угловая скорость вращения 300 мин^{-1} , сила прижатия роликов 2000 Н. Фосфоротионаты вводили в трансмиссионное масло класса ТМ-5 по ГОСТ 17479.2-85 (GL-5 по классификации API, класса вязкости 75W-90 по SAE J306), в количестве 2% массовых. Трансмиссионное масло использовали в качестве базового для определения совместимости исследуемых компонентов со стандартными пакетами присадок. Масло подавали в контакт в избыточном количестве. Сравнивали коэффициенты трения при температурах 25, 50, 100 и 150 °С.

2.6.5. Методика испытания на четырехшариковой машине трения

На рис. 2.2 показан общий вид четырехшариковой машины трения и схема узла трения.

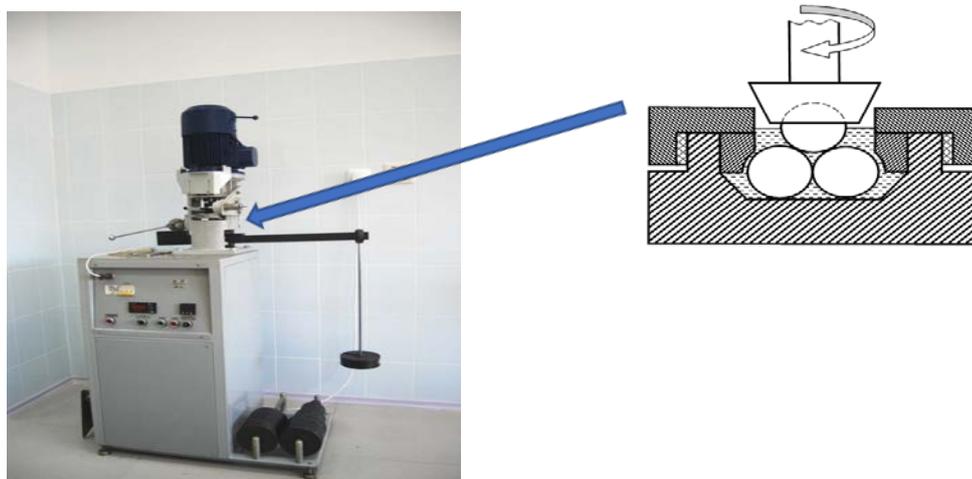


Рисунок 2.2 – Четырехшариковая машина трения ЧМТ-1

Четырехшариковая машина трения ЧМТ-1 содержит узел трения, обеспечивающий трение скольжения между стальными шариками.

Три нижних шарика неподвижно закреплены в чашке машины с испытуемым смазочным материалом. Верхний шарик, закрепленный в шпинделе машины, вращается относительно трех нижних с заданной нагрузкой прижима с частотой вращения $(1460 \pm 70) \text{ мин}^{-1}$. В состав оборудования входят:

Шарики диаметром $(12,70 \pm 0,01)$ мм по ГОСТ 3722, изготовлены из стали ШХ-15 по ГОСТ 801.

Микроскоп с не менее чем 20-кратным увеличением, снабженный отсчетной шкалой с ценой деления не более 0,01 мм.

Секундомер.

Нефрас марки СЗ-80/120 (БР-1 "Галоша") или другой растворитель, удаляющий смазочный материал с деталей узла трения и не оставляющий пленки и другие загрязнения.

Испытания эффективности противоизносной присадки проводили стандартным методом по ГОСТ 9490-75 п. 3.9. Данный метод предусматривает измерение величины следов износа, возникающего в процессе трения скольжения под нагрузкой. Поскольку контакт трения между стальными шарами имеет малую площадь, то при достаточно высокой нагрузке пятна износа достигают размеров, обеспечивающих надежное измерение при коротком времени испытаний даже для наиболее эффективных смазочных материалов. Трение осуществляется между стальным шариком, закрепленным на вращающемся шпинделе машины трения и тремя шарами, неподвижно закрепленными в емкости со смазочным материалом. Недостатком данного метода является отличие кинематической схемы и контактных давлений от параметров большинства технических трибосопряжений. Тем не менее, данный метод достаточно информативен для качественного сравнения противоизносных свойств различных смазочных материалов и присадок. Метод предусматривает варьирование температуры узла трения и прижимающей нагрузки.

Продолжительность испытаний при определении показателя износа по п. 3.9. составляет 60 мин.

Показатель износа определяют при постоянной нагрузке, установленной в нормативно-технической документации на испытуемый или аналогичный смазочный материал.

Основными значениями нагрузки являются 196 Н (20 кгс) – для топлив и маловязких масел без присадок и 392 Н (40 кгс) – для моторных, трансмиссионных, редукторных масел и пластичных смазок. Для определения противоизносных свойств материала проводят не менее трех последовательных измерений.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование механизма действия противоизносных присадок

Как известно, трение в условиях граничного режима смазки – собирательное понятие, которое охватывает процессы трения поверхностей, покрытых плёнками разных видов: оксидными, адсорбционными, плёнками мыл и продуктов реакции содержащихся в масле активных компонентов с металлом поверхности. Самоорганизация трибосистемы в режиме граничного трения проявляется путём образования защитных структур, которые экранируют металлические поверхности пар трения от непосредственного контакта, схватывания и интенсивного разрушения. Именно такие защитные структуры и представляют собой тонкие граничные плёнки, формирование которых определяет совместное действие деформации, нагрева, диффузии и химических реакций.

Исследование физико-химических явлений, имеющих место при формировании граничных плёнок на твёрдых поверхностях, имеет фундаментальное значение для изучения процессов трения, изнашивания, решения многих триботехнических задач.

3.1.1 Исследование адсорбционной способности импортных и отечественных моторных масел

Обработка результатов. На рисунке 3.1 представлены ИК-спектры импортных моторных масел (товарный и экстрагированный образцы) марок Shell Rimula Super FE и Valvoline Premium Blue E. В таблице 3.1 представлены данные о содержании компонентов в данных образцах, полученные методом ИК – спектроскопии. Спектры в необрезанном виде представлены в приложениях 9,10. Протоколы аналитических измерений (данные из которых сведены в таблице 3.1) приведены в приложениях 1 – 4.

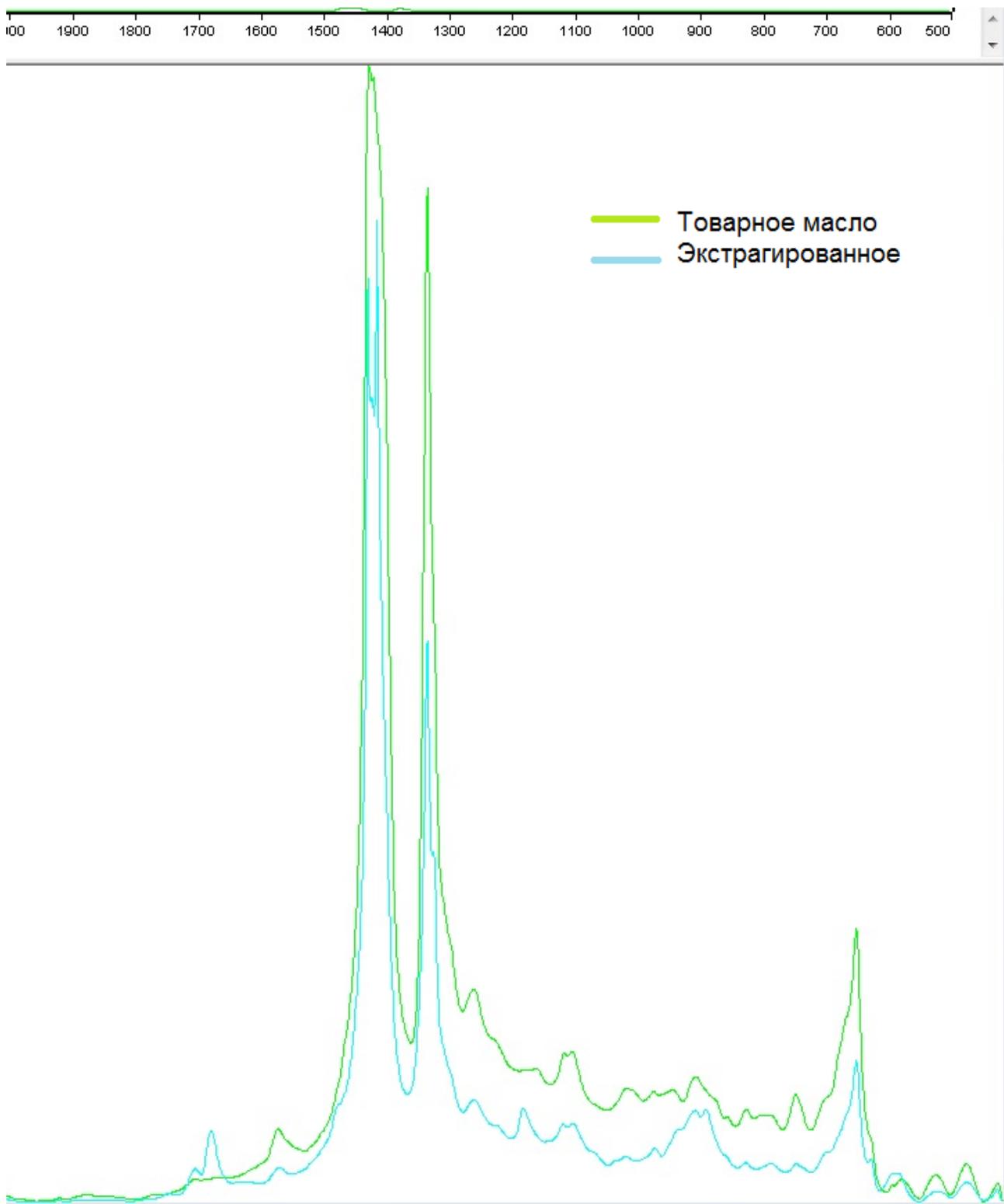


Рисунок 3.1 – ИК – спектры товарного и экстрагированного масел марки Shell Rimula Super FE

Таблица 3.1– Показатели качества образцов импортных товарных и экстрагированных масел

Наименование показателей	Значение показателей образцов:			
	Shell Rimula Super FE		Valvoline Premium Blue E	
	Товарный образец	Экстрагированный образец	Товарный образец	Экстрагированный образец
Бензин, ед. абс/мм ²	0,0290	0, 0120	0,0110	0,014
Этиленгликоль, ед. абс/мм ²	0,6740	0,81	-0,2370	-0,163
Сульфаты, ед. абс/мм ²	14,686	12,6	16, 913	17,22
Общее щелочное число, мг(КОН)/г	12,09	1,494	11,3554	10,3484
Дизельное топливо, ед. абс/мм ²	221,4	244,2	217, 4	210,8
Противоизносные присадки (ZDDP), ед. абс/мм ²	16,844	12,048	18,819	18,285
Нитраты, ед. абс/мм ²	-0,02	-0,015	-0,021	-0,016
Продукты окисления, ед. абс/мм ²	11,175	3,596	12,118	14,3
Сажа, %	-0,1910	-0,1910	-0,1885	-0,186
Вода, ед. абс/мм ²	19, 861	8,943	15,938	19,465

В таблице 3.2 представлены данные о содержании компонентов в отечественных моторных маслах (товарный и экстрагированный образцы) марок М-10 ДМ и М8-Г₂Ж, полученные методом ИК – спектроскопии. На рисунке 3.2 пред-

ставлены ИК-спектры данных образцов. Спектры в необрезанном виде представлены в приложениях 11,12. Протоколы аналитических измерений (данные из которых сведены в таблице 3.2) приведены в приложениях 5 – 8.

Таблица 3.2 – Показатели качества образцов отечественных товарных и экстрагированных масел

Наименование показателей	Значение показателей образцов:			
	М-10 ДМ		М8-Г ₂ К	
	Товарный образец	Экстрагированный образец	Товарный образец	Экстрагированный образец
Бензин, ед. абс/мм ²	0,009	0,009	0,01	0,027
Этиленгликоль, ед. абс/мм ²	1,1031	1,159	0,622	0,557
Сульфаты, ед. абс/мм ²	13,395	14,406	11,523	15,017
Общее щелочное число, мг(КОН)/г	10,7194	4,4064	3,8574	6,71
Дизельное топливо, ед. абс/мм ²	280,4	280,7	245,4	221,1
Противоизносные присадки (ZDDP), ед. абс/мм ²	11,806	12,274	11,836	16,848
Нитраты, ед. абс/мм ²	-0,0210	-0,0160	-0,019	-0,021
Продукты окисления, ед. абс/мм ²	3,899	7,057	2,9	14,168
Сажа, %	-0,1885	-0,1185	-0,1835	-0,1835
Вода, ед. абс/мм ²	17,77	23,8130	15,962	18,3110

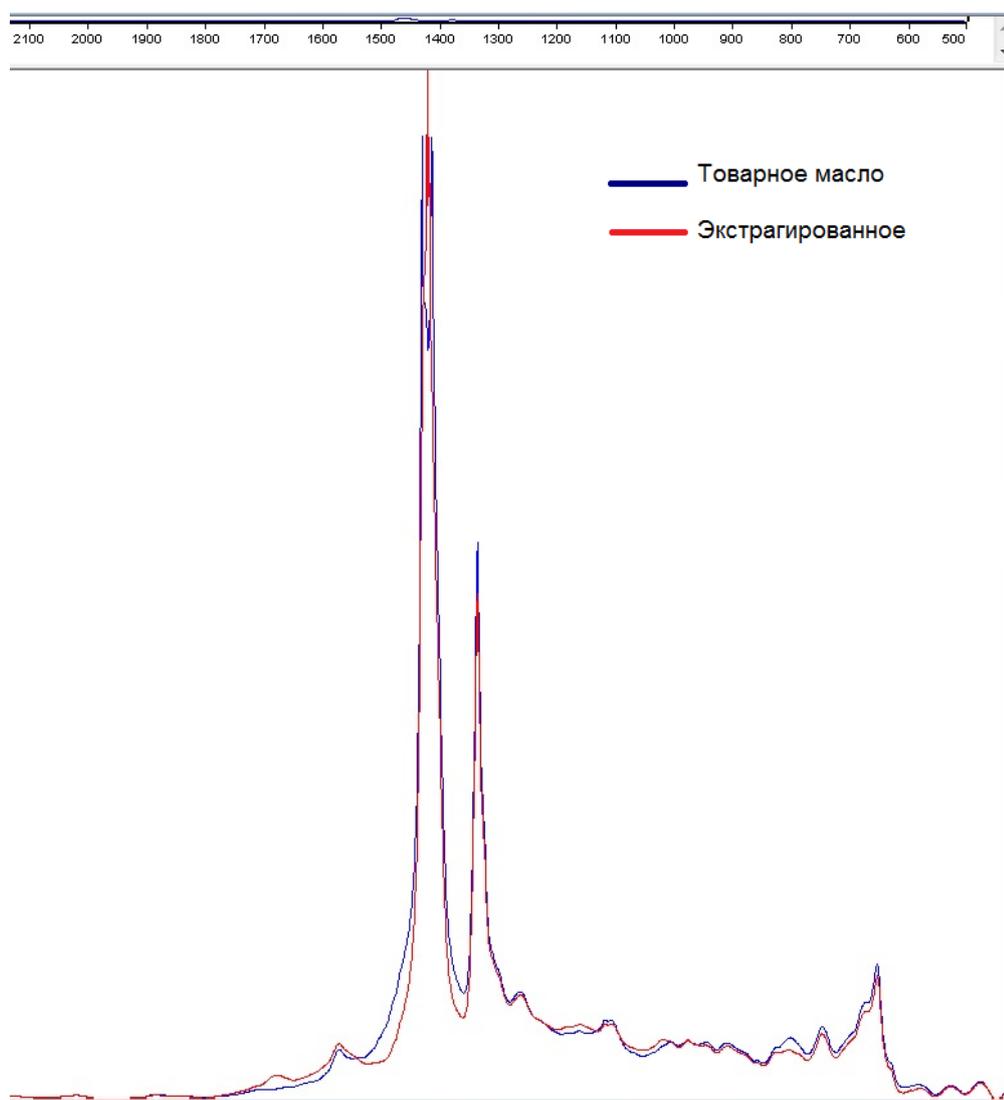


Рисунок 3.2– ИК – спектры товарного и экстрагированного масел марки М-10 ДМ.

Как видно из представленных данных принципиального различия между свойствами отечественных и импортных моторных масел по данным ИК-спектров не выявлено. По результатам анализа ИК-спектров (таблицы и рисунки 3.1 и 3.2) можно судить о том, что концентрирования противоизносных присадок (диалкилдитиофосфаты цинка – DDTPZ) в слое, прилегающем к поверхности металла, как в импортных, так и отечественных маслах не происходит. Поглощение на волновом числе 1000 см^{-1} характеризуется содержанием алкилдитиофосфатами. Полосы поглощения на волновых числах $1000 - 1010\text{ см}^{-1}$, обусловленным скелетным колебанием связи P-O-C и 650 см^{-1} и 540 см^{-1} ,

обусловленным асимметричными и симметричными колебаниями связи фосфор – сера [89].

3.1.2 Изучение противоизносных свойств моторных масел в присутствии присадок

Обработка результатов. В ходе проведения эксперимента выявляется зависимость момента трения от нагрузки. Чтобы наглядно представить данную зависимость, необходимо построить кривые Герси (рисунок 3.3), которые связывают коэффициент трения с обратной нагрузкой:

$$f_{\text{тр}} = \frac{M}{P \cdot 0,045} \quad (23)$$

где $f_{\text{тр}}$ – коэффициент трения; M – момент трения, Н·м; 0,045 – радиус ролика машины трения, м; P – прижимная сила, Н.

Данные, полученные на машине трения и рассчитанные по формуле 23, представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Данные, используемые для построения кривых Герси

Нагрузка P , Н	Момент трения M , Н·м			Коэффициент трения $f_{\text{тр}}$		
	Чистое И-20	И-20+5% FENOM	И-20+10% FENOM	Чистое И-20	И-20+5% FENOM	И-20+10% FENOM
1	2	3	4	5	6	7
50	0,3	0,2	0,2	0,13333	0,088889	0,088889
100	0,4	0,3	0,2	0,08889	0,066667	0,044444
150	0,5	0,3	0,3	0,074074	0,044444	0,044444
200	0,5	0,3	0,3	0,055556	0,033333	0,033333
250	0,5	0,4	0,3	0,044444	0,035556	0,026667
300	2,3	0,5	0,3	0,17037	0,037037	0,022222

Окончание таблицы 3.3

1	2	3	4	5	6	7
350	2,4	0,5	0,5	0,152381	0,031746	0,031746
400	2,5	0,5	0,5	0,138889	0,027778	0,027778
450	2,7	2,3	0,5	0,133333	0,11358	0,024691
500	3	2,3	0,5	0,133333	0,102222	0,022222
550	3,4	2,5	2,3	0,137374	0,10101	0,092929
600	3,7	2,7	2,3	0,137037	0,1	0,085185
700	4,3	3,7	2,9	0,136508	0,11746	0,092063
800	5,1	4,2	3,2	0,141667	0,116667	0,088889
900	6,7	4,7	3,4	0,165432	0,116049	0,083951
1000	8,3	6,1	4,5	0,184444	0,135556	0,1

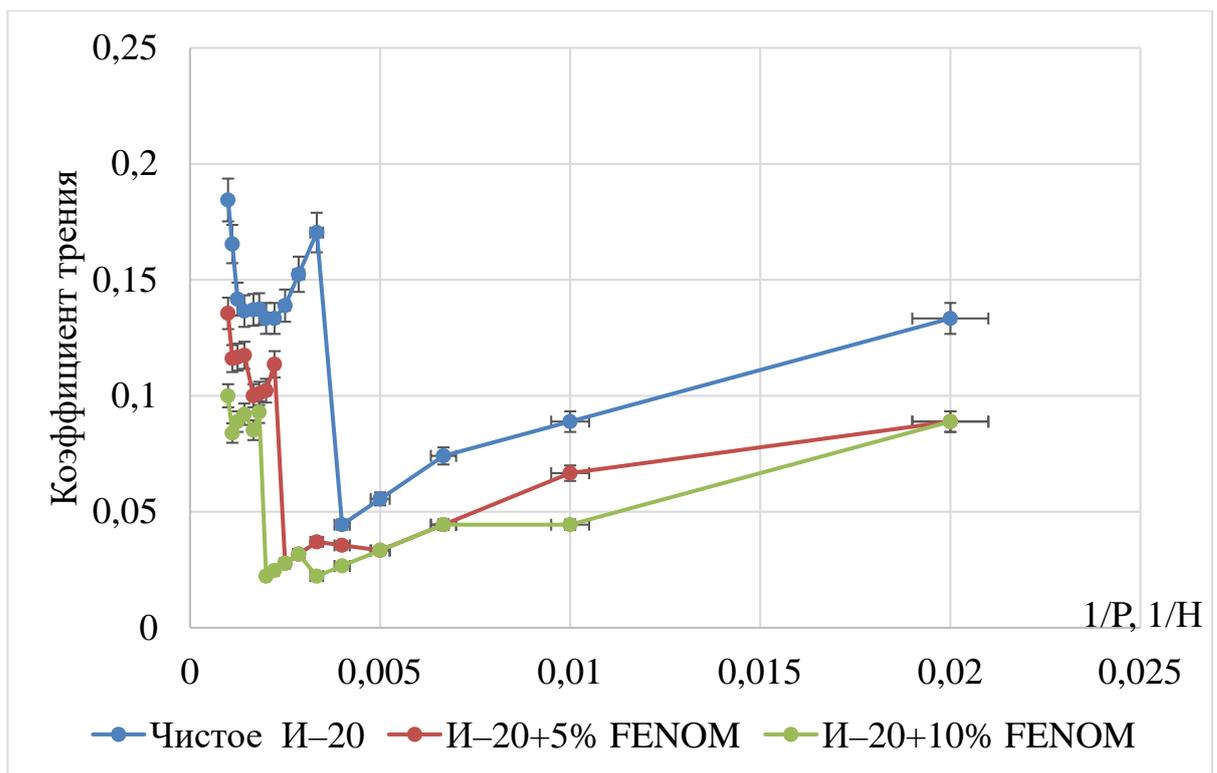


Рисунок 3.3–Зависимость коэффициента трения от обратной нагрузки
 Ряд 1–Чистое И-20; Ряд 2– И-20+5%FENOM; Ряд 3– И-20+10% FENOM

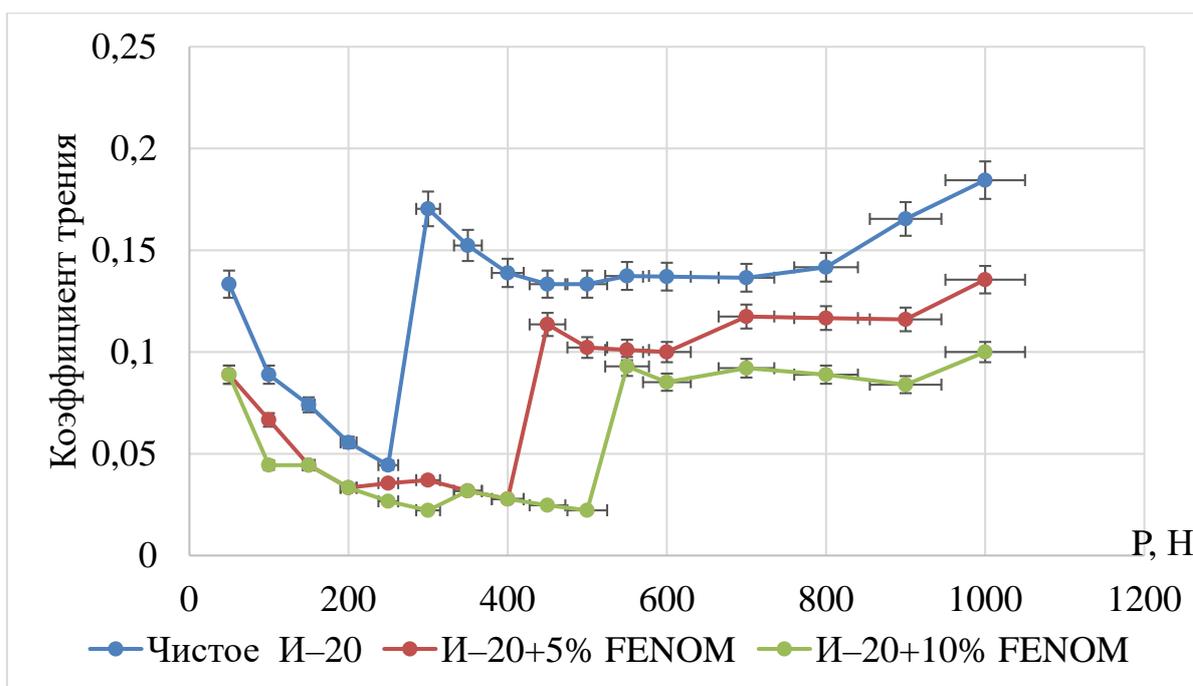


Рисунок 3.4 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки

Ряд 1–Чистое И-20; Ряд 2– И-20+5%FENOM; Ряд 3– И-20+10% FENOM

3.1.3 Обсуждение результатов и выводы

Так как концентрирования противоизносных присадок (диалкилдитиофосфаты цинка – DDTPZ) в слое, прилегающем к поверхности металла, как в импортных, так и отечественных маслах не происходит, то можно сделать вывод о том, что высоковязкий граничный полимолекулярный адсорбционный слой образован другими компонентами масла. Предложена гипотеза, что роль DDTPZ, как и других противоизносных присадок, сводится к инициированию процессов полимолекулярной адсорбции углеводородов, вследствие высокой поверхностной энергии мономолекулярного слоя диалкилдитиофосфатов цинка. Можно предположить, что различная противоизносная способность обусловлена качеством противоизносных присадок, а именно специфическим взаимодействием диалкилдитиофосфатов цинка с углеводородной основой.

Результаты по определению механизма действия противоизносных присадок

Выводы о механизме действия противоизносных и антифрикционных присадок можно сделать на основании проявления их действия в различных режимах трения. Гидродинамический режим трения характеризуется линейной зависимостью f_{mp} от $1/P$ или гиперболической f_{mp} от P . Как видно из приведенной диаграммы Герси (рис. 3.3), введение маслорастворимых противоизносных компонентов увеличивает диапазон нагрузок (контактных давлений), в котором трение происходит в гидродинамическом режиме. Для чистого масла этот режим реализуется до $P = 250$ Н, для масла с 5% присадки FENOM – 400 Н, для масла с 10% присадки FENOM - 500 Н. Более наглядно это видно на диаграммах в координатах $f_{mp} - P$ (рис. 3.4). Из полученных результатов следует, что основным механизмом противоизносного действия DDTPZ и аналогичных ПАВ, является обеспечение жидкостного трения при более высоких контактных нагрузках, чем для масел без присадок. В оптимальном варианте – во всем диапазоне нагрузок на узел трения.

Кроме того, на диаграмме, изображённой на рисунке 3.4, обращает на себя внимание отсутствие четкого минимума коэффициента трения. Область минимальных значений коэффициента трения соответствует довольно широкому диапазону нагрузок и контактных давлений. Постоянство значений коэффициента трения свидетельствует о постоянстве условий трения: либо о постоянстве состояния контактирующих поверхностей, либо о постоянстве параметров смазочного слоя, разделяющего поверхности. Наличие этой области противоречит всем известным теориям граничного трения, предусматривающим увеличение степени взаимодействия поверхностей (перекрытия рельефов) при увеличении нагрузки. Единственным разумным объяснением существования такой области в конформных контактах жидкостного трения, может быть особый режим перехода жидкостного трения в режим граничной смазки, известный из ряда работ [13,14, 23 и др.]. Таким образом, полученные законо-

мерности соответствуют представлениям об адсорбционном механизме действия рассмотренных присадок. Сопоставление результатов гидродинамических расчётов моделей подшипников скольжения и результатов экспериментальных измерений [13,14,23 и др.]. показывает, что значительное различие расчётных данных с экспериментальными наблюдается при расчётных минимальных толщинах смазочного слоя менее 1,5 – 2 мкм. Поскольку присутствие маслорастворимых присадок проявляется в гидродинамическом режиме, адсорбция изменяет реологические параметры разделяющего слоя масла порядка 1 мкм, то есть, имеет полимолекулярный характер.

Выводы по разделу 3.1

Таким образом, по полученным результатам выбраны следующие критерии оценки эффективности разрабатываемых противоизносных компонентов:

1) влияние на диапазон контактных давлений, в котором реализуется гидродинамический режим (до достижения минимального f_{mp});

2) влияние на диапазон контактных давлений, в котором выполняется закон Амонтона, то есть механические параметры контакта трения относительно постоянны.

3) интенсивность изнашивания трущихся поверхностей, измеренная при максимальных контактных давлениях, при которых выполняется закон Амонтона.

3.2 Выявление зависимости противоизносных свойств диалкилдитиофосфатов цинка от длины углеводородного радикала

3.2.1 Синтез дигексадецилдитиофосфата (1); диоктилдитиофосфата цинка (2)

Были синтезированы дигексадецилдитиофосфорная и диоктилдитиофосфорная кислоты (по методике, указанной в п. 2.3) для дальнейшего получения дигексадецилдитиофосфата и диоктилдитиофосфата цинка. Для установления

состава продуктов реакции можно обратиться к результатам элементного анализа, предварительно рассчитав количество серы и фосфора, которое должно получиться в продуктах реакции. Результаты расчёта и сопоставление с данными элементного анализа представлены в табл. 3.4. Также подтверждением может служить аналитический отчёт измерения содержания DDTPZ в чистом масле И – 40 и в масле И – 40 с добавлением 0,5 % синтезированного дигексадецилдитиофосфата цинка. (По методике ASTM E2412-04. Протоколы представлены в приложениях 13 и 14).

Таблица 3.4 – Сравнение процентного содержания серы и фосфора в синтезированных дигексадецилдитиофосфорной и диоктилдитиофосфорной кислотах

Образец	Процентное содержание серы		Процентное содержание фосфора	
	Расчетное	Элем. ан.	Расчетное	Элем. ан.
Дигексадецилдитиофосфорная кислота	11,07	10,91	5,36	5,27
Диоктилдитиофосфорная кислота	18	16,99	8,96	9,7

По данным, представленным в таблице 3.4 можно сделать вывод, что полученные вещества соответствуют заявленным.

3.2.2 Трибологические испытания синтезированных присадок

Для испытаний трибологических характеристик необходимо исследовать зависимости коэффициента трения от контактного давления при смазке: базовым маслом И–20А; маслом И–20А, содержащим 2% диоктилдитиофосфата цинка; маслом И–20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата цинка. Масло И–20А – минеральное масло без присадок, широко используемое в качестве рабочей жидкости для гидросистем промышленного оборудования и

мобильной техники. Испытания проводили в режиме граничного трения, обусловленном высокой исходной шероховатостью поверхностей трибосопряжения: $R_a = 1,16...1,20$.

3.2.3 Результаты испытания

Результаты измерения зависимости коэффициента трения от контактного давления при смазке маслом И–20А приведены в таблице 3.5 и на рисунке 3.5. Площадь контакта 40 мм^2 , смазка избыточная.

Таблица 3.5 – Зависимость коэффициента трения от контактного давления для смазочного масла И–20А

Коэффициент трения	Контактное давление P, МПа	Величина $1/P$	Температура контакта, °С
1	2	3	4
0,17	0,0	-	32,5
0,124	1,6	0,6324	32,6
0,087	3,2	0,3162	32,8
0,083	4,7	0,2108	33,2
0,092	6,3	0,1581	33,4
0,087	7,9	0,1265	34,6
0,085	9,5	0,1054	35
0,082	11,1	0,0903	36
0,085	12,7	0,0791	36,6
0,090	14,2	0,0703	37,5
0,095	15,8	0,0632	39,4
0,099	17,4	0,0575	40,6
0,105	20,6	0,0486	44,3
0,105	22,1	0,0452	45,7
0,104	23,7	0,0422	48,2
0,103	25,3	0,0395	49,9
0,103	26,9	0,0372	53,2
0,101	28,5	0,0351	56,6
0,102	30,0	0,0333	56,3
0,096	31,6	0,0316	58,5
0,093	33,2	0,0301	60
0,091	34,8	0,0287	61,3
0,091	36,4	0,0275	63,1
0,100	38,0	0,0264	63,9

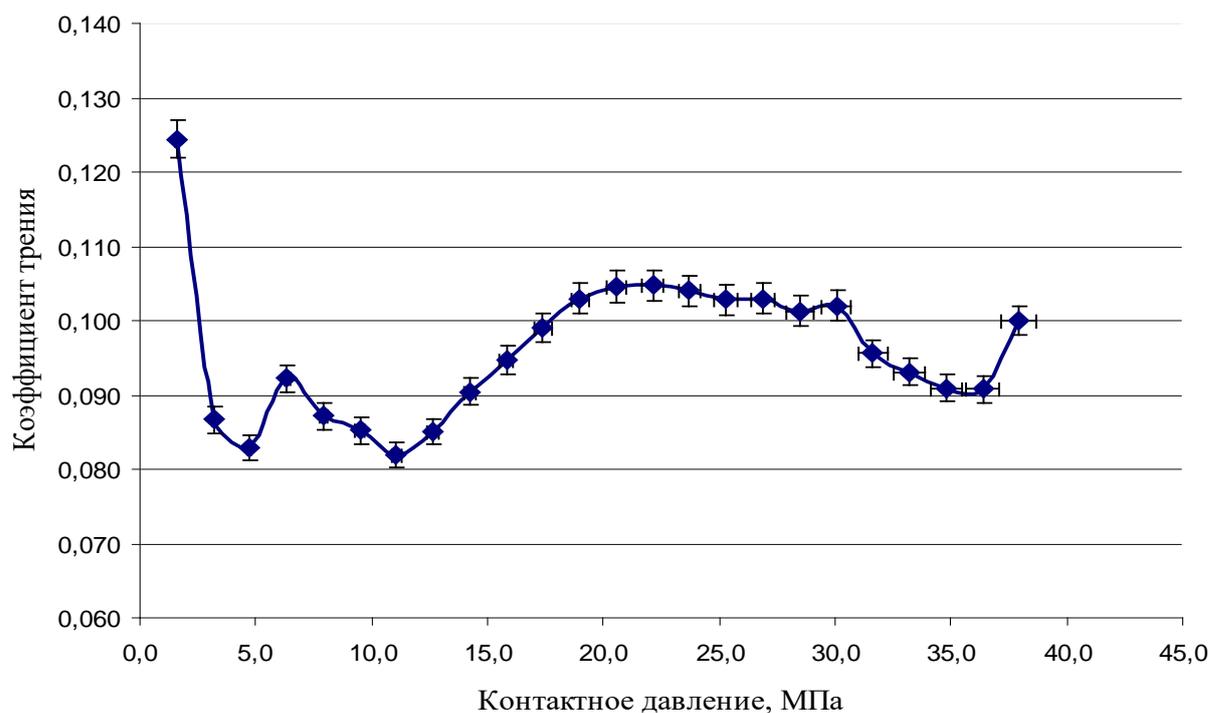


Рисунок 3.5 – Зависимость коэффициента трения от контактного давления при смазке маслом И–20А

Результаты измерения зависимости коэффициента трения от контактного давления при смазке 2%-м раствором диоктилдитиофосфата цинка в масле И–20А приведены в таблице 3.6. и на рисунке 3.6. Площадь контакта 40 мм², смазка избыточная.

Таблица 3.6 – Зависимость коэффициента трения от контактного давления смазочного масла – 2%-й раствор диоктилдитиофосфата цинка в масле И–20А

Коэффициент трения	Контактное давление P, Мпа	Величина 1/P	Температура контакта, °С
1	2	3	4
–	0,0	–	24
0,147	1,6	0,6324	24,2
0,100	3,2	0,3162	24,7
0,089	4,7	0,2108	25,2
0,098	6,3	0,1581	25,9
0,098	7,9	0,1265	26,8

Окончание таблицы 3.6

1	2	3	4
0,094	9,5	0,1054	27,7
0,093	11,1	0,0903	28,6
0,093	12,7	0,0791	29,5
0,096	14,2	0,0703	30,4
0,099	15,8	0,0632	32,2
0,099	17,4	0,0575	33,4
0,099	19,0	0,0527	35,1
0,099	20,6	0,0486	36,9
0,101	22,1	0,0452	39
0,101	23,7	0,0422	40,4
0,100	25,3	0,0395	42,5
0,099	26,9	0,0372	44,3
0,097	28,5	0,0351	46,7
0,096	30,0	0,0333	48,2
0,096	31,6	0,0316	52,3
0,095	33,2	0,0301	54,5
0,094	34,8	0,0287	54,6
0,091	36,4	0,0275	57,7
0,089	38,0	0,0264	61,7

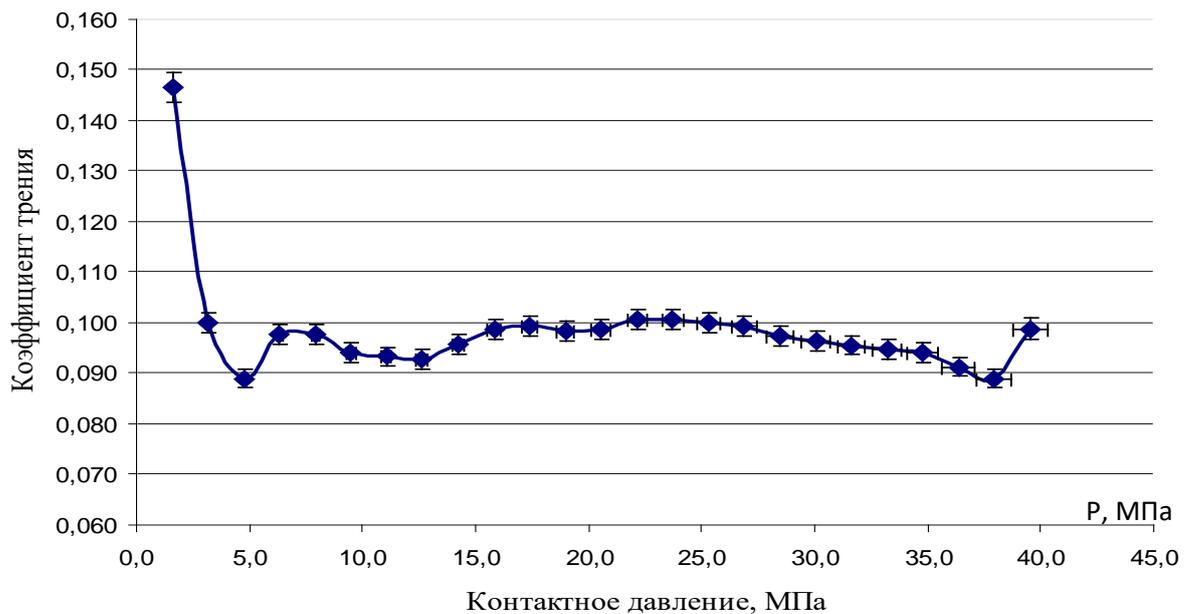


Рисунок 3.6 – Зависимость коэффициента трения от контактного давления при смазке 2%-м раствором диоктилдитиофосфата цинка в масле И-20А

Результаты измерения зависимости коэффициента трения от контактного давления при смазке 2%-м раствором дигексадецилдитиофосфата цинка в масле И-20А приведены в таблице 3.7 и на рисунке 3.7. Площадь контакта 40 мм², смазка избыточная.

Таблица 3.7 – Зависимость коэффициента трения от контактного давления для смазочного масла – 2%-й раствор дигексадецилдитиофосфата цинка в масле И-20А

Коэффициент трения	Контактное давление P, МПа	Величина 1/P	Температура контакта, °С
1	2	3	4
0,12	0	—	32,4
0,089	1,6	0,6324	32,6
0,071	3,2	0,3162	32,8
0,070	4,7	0,2108	33,3
0,077	6,3	0,1581	33,6
0,077	7,9	0,1265	34,6
0,077	9,5	0,1054	35,1
0,077	11,1	0,0903	35,5
0,077	12,7	0,0791	36,6
0,078	14,2	0,0703	37,8
0,082	15,8	0,0632	38,5
0,085	17,4	0,0575	39,9
0,087	19,0	0,0527	41,3
0,088	20,6	0,0486	43,1
0,089	22,1	0,0452	44,7
0,089	23,7	0,0422	46

Окончание таблицы 3.7

1	2	3	4
0,089	25,3	0,0395	47,9
0,088	26,9	0,0372	48,3
0,087	28,5	0,0351	50
0,085	30,0	0,0333	51,8
0,084	31,6	0,0316	52,9
0,081	33,2	0,0301	54,6
0,079	34,8	0,0287	56,2
0,077	36,4	0,0275	57,9
0,076	38,0	0,0264	58,7
0,076	39,5	0,0253	60,4
0,074	41,1	0,0243	62,8
0,072	42,7	0,0234	64
0,071	44,3	0,0226	65
0,071	45,9	0,0218	67,6
0,074	47,4	0,0211	66,7

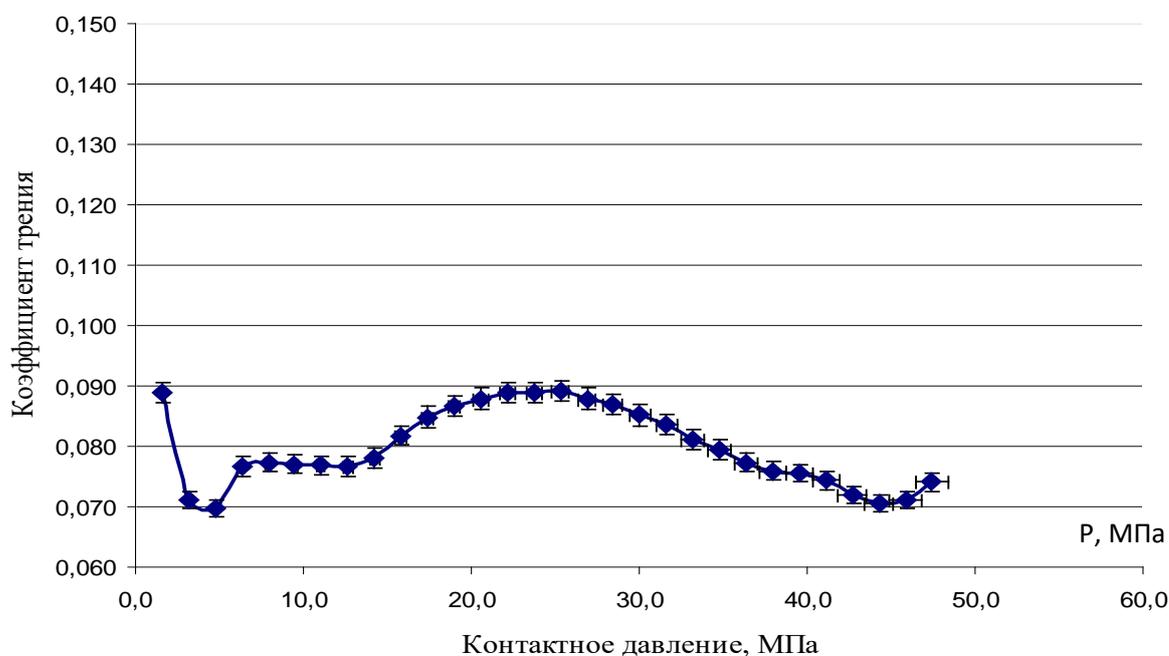


Рисунок 3.7 – Зависимость коэффициента трения от контактного давления при смазке 2%-м раствором дигексадецилдитиофосфата цинка в масле И-20А

Сравнение зависимостей коэффициента трения от контактного давления для смазочного масла И-20А, смазочного масла – 2%-й раствор диоктилдифосфата цинка в масле И-20А, смазочного масла – 2%-й раствор дигексадецилдифосфата цинка в масле И-20А отображено на рисунке 3.8.

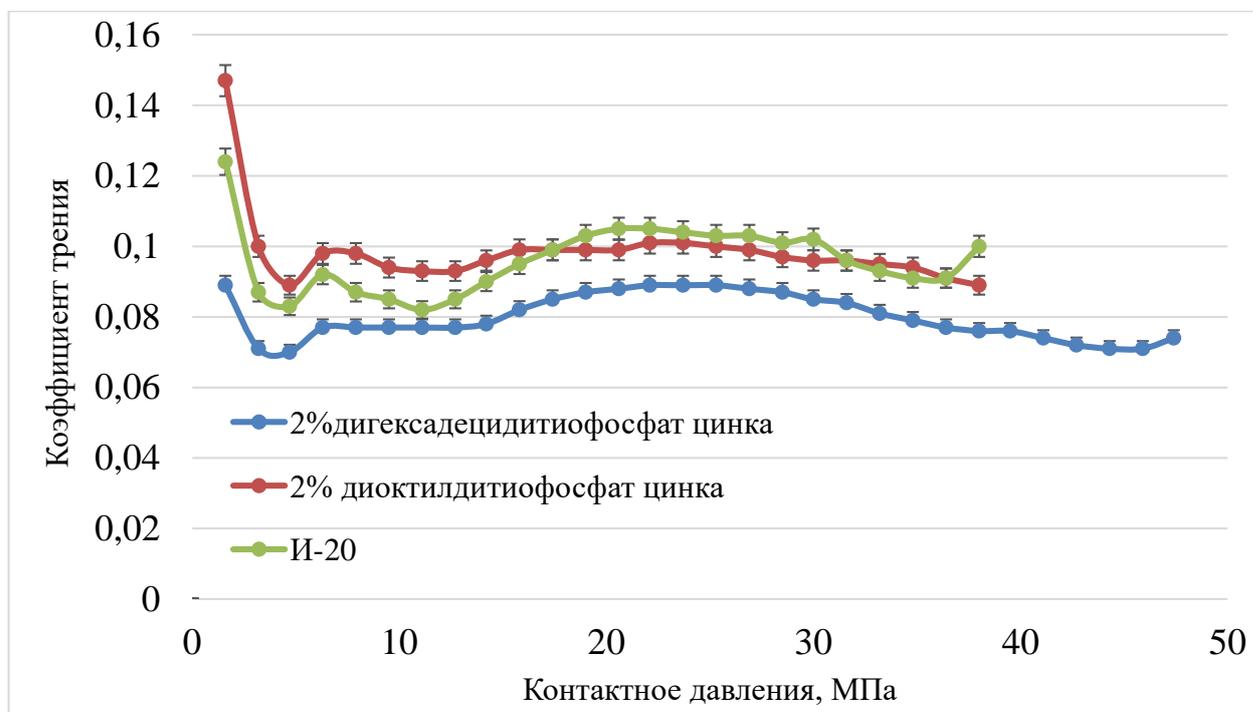


Рисунок 3.8 – Зависимости коэффициента трения от контактного давления

При использовании смазочной композиции, содержащей 2% диоктилдифосфата цинка, значения коэффициентов трения незначительно отличаются от значений, полученных при использовании базового масла И-20А. Визуально отмеченное снижение величины износа поверхностей не было измерено. При использовании смазочной композиции, содержащей 2% дигексадецилдифосфата цинка, было зафиксировано значительное снижение коэффициентов трения в режиме граничной смазки и, как следствие, повышение контактного давления при котором достигается максимальный для данных испытаний момент трения 5 Н*м. Визуально отмеченное отсутствие износа поверхностей не измерялось.

Выводы по разделу 3.2

1. При всех контактных давлениях выше 7 МПа режимы трения соответствуют режиму граничной смазки без существенной зависимости коэффициента трения от контактного давления. Режимы граничного трения достигнуты при следующих значениях контактного давления:

- для базового масла И-20А – 34,8 МПа;
- И20А + 2% диоктилдитиофосфата цинка – 38,4 МПа;
- И20А + 2% дигексадецилдитиофосфата цинка – 45,9 МПа.

2. Испытаниями установлена более высокая эффективность противоизносной присадки, содержащей более длинные углеводородные радикалы С16 по сравнению с присадкой, содержащей углеводородные радикалы С8 и экспериментально подтверждена ее эффективность.

3.3 Исследование влияния иона металла, связанного с диалкилдитиофосфатом на антифрикционные и противоизносные свойства

Были синтезированы дигексадецилдитиофосфата цинка, бария, кальция и молибдена (III) по методике, указанной в п 2.4 и испытаны на машине трения ИИ 5018 для выявления зависимости коэффициента трения от температуры.

Результаты зависимости коэффициента трения от температуры в модельном трибосопряжении при смазке маслом И-20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата цинка, приведены в таблице 3.8 и на рисунке 3.9.

Таблица 3.8 – Зависимость коэффициента трения от температуры при смазке маслом И–20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата цинка

Температура, °С	Момент трения, Н·м	Коэффициент трения
1	2	3
85	5,25	0,077
90	5,27	0,078

1	2	3
95	5,28	0,078
100	5,25	0,077
105	5,22	0,077
110	5,18	0,077
115	5,2	0,077
120	5,23	0,077
125	5,25	0,078
130	5,25	0,078
135	5,27	0,078
140	5,26	0,078
145	5,25	0,078
150	5,25	0,078
155	5,24	0,077
160	5,2	0,077

Результаты зависимости коэффициента трения от температуры в модельном трибосопряжении при смазке маслом И-20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата бария, приведены в таблице 3.9 и на рисунке 3.9.

Таблица 3.9 – Зависимость коэффициента трения от температуры при смазке маслом И–20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата бария

Температура, °С	Момент трения, Н·м	Коэффициент трения
1	2	3
85	4	0,059
90	4	0,059
95	4,14	0,061

Окончание таблицы 3.9

1	2	3
100	5	0,074
105	4,6	0,068
110	3,82	0,057
115	4,8	0,071
120	4,95	0,073
125	4,98	0,074
130	5	0,074
135	5,2	0,077
140	5,05	0,075
145	5,3	0,079
150	5,5	0,081
155	5,6	0,083
160	5,8	0,086

Результаты зависимости коэффициента трения от температуры в модельном трибосопряжении при смазке маслом И-20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата кальция, приведены в таблице 3.10 и на рисунке 3.9.

Таблица 3.10 – Зависимость коэффициента трения от температуры при смазке маслом И–20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата кальция

Температура, °С	Момент трения, Н·м	Коэффициент трения
1	2	3
100	5,98	0,089
105	5,98	0,089
110	6	0,089
115	6,05	0,090

1	2	3
120	6,1	0,090
125	6,1	0,090
130	6,17	0,091
135	6,22	0,092
140	6,18	0,092
145	5,9	0,087
150	5,62	0,083
155	5,48	0,081
160	5,45	0,081
165	5,3	0,079
170	5,3	0,079

Результаты зависимости коэффициента трения от температуры в модельном трибосопряжении при смазке маслом И-20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата молибдена (Ш), приведены в таблице 3.11 и на рисунке 3.9.

Таблица 3.11 – Зависимость коэффициента трения от температуры при смазке маслом И-20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата молибдена

Температура, °С	Момент трения, Н·м	Коэффициент трения
1	2	3
90	5	0,074
95	5,1	0,076
100	5,1	0,076
105	5,08	0,075
110	5,1	0,076
115	5,06	0,075

Окончание таблицы 3.11

1	2	3
120	5	0,074
125	4,95	0,073
130	4,9	0,073
135	4,88	0,072
140	5,07	0,075
145	5	0,074
150	4,88	0,072
155	4,8	0,071
160	4,75	0,070
165	4,63	0,069
170	4,5	0,067

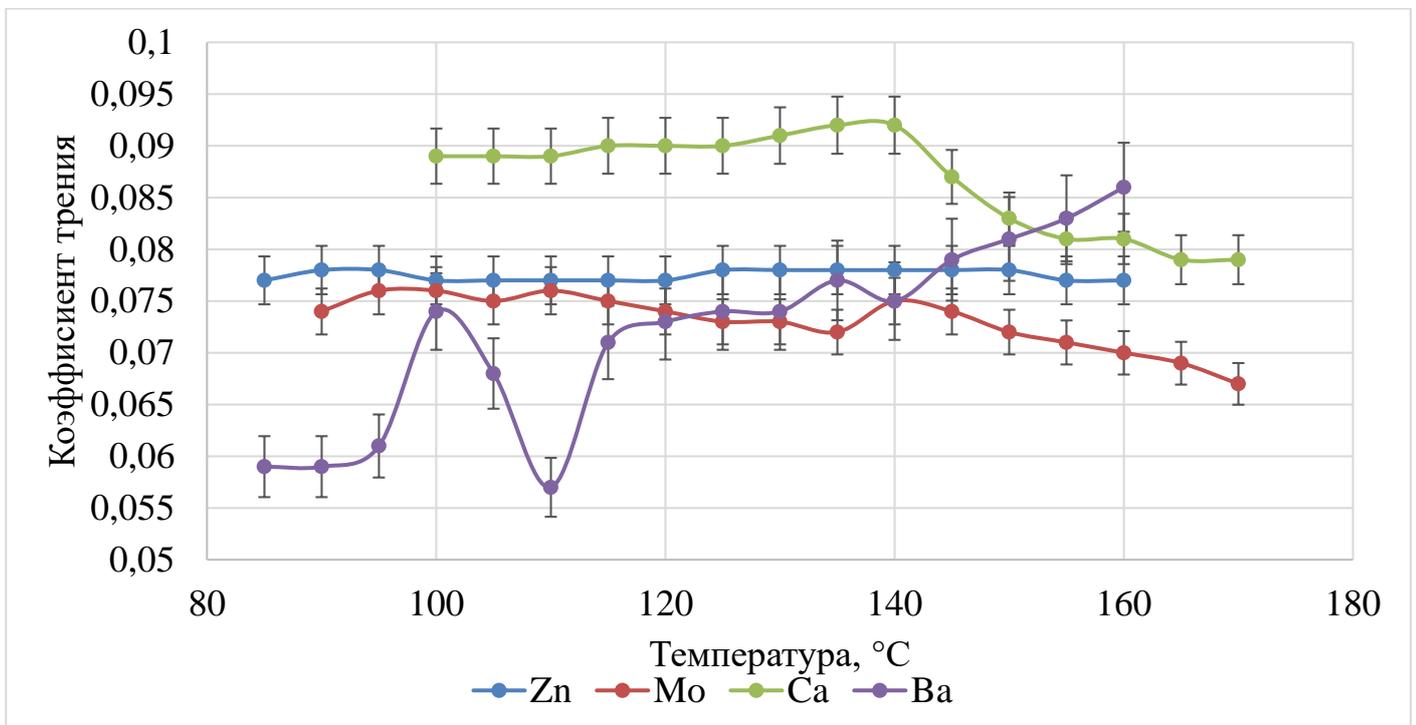


Рисунок 3.9 – Зависимости коэффициента трения от температуры при смазке маслом И–20А, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфатов молибдена, цинка, бария и кальция

Рекомендации

При смазке маслами, содержащими соединения кальция и бария, после испытаний на ролике имеются следы износа в виде матовой полосы серого цвета. При смазке маслами, содержащими соединения цинка и молибдена, после испытаний следы износа отсутствуют. Для дальнейших испытаний были выбраны образцы, показавшие лучшие результаты (дигексадецилдитиофосфаты молибдена, цинка).

Далее были проведены испытания противоизносных и антифрикционных свойств, полученных образцов дигексадецилдитиофосфатов молибдена и цинка при введении их в трансмиссионное масло ТАД – 17. Опытные образцы испытывали на машине трения ИИ 5018 для выявления зависимости момента трения от температуры. Зависимость антифрикционных свойств от температуры – важный параметр, определяющий максимальную температуру в зубчатых передачах и вероятность задира. Затем были проведены испытания на четырехшариковой машине трения по методике, указанной в п. 2.6.5. для определения диаметра пятна износа.

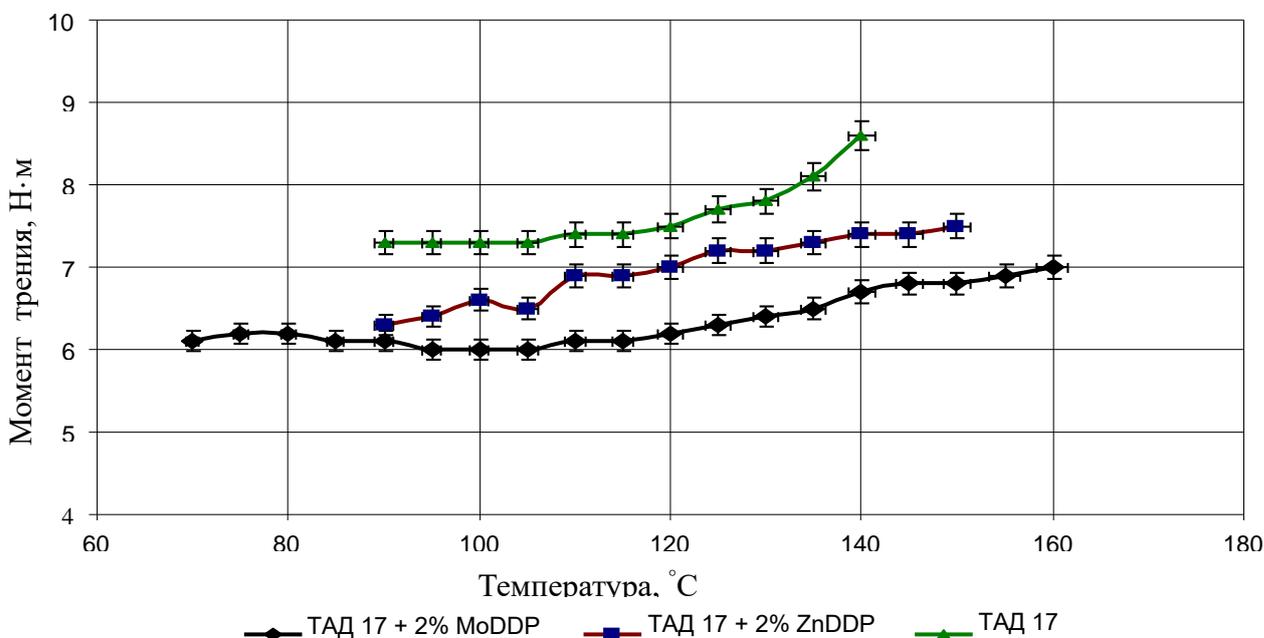


Рисунок 3.10 – Зависимости момента трения от температуры при смазке трансмиссионным маслом ТМ-5, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфатов молибдена и цинка

Зависимости момента трения от температуры при смазке трансмиссионным маслом ТМ-5, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфатов молибдена и цинка представлены на рисунке 3.10. Результаты испытаний на четырехшариковой машине трения представлены в таблице 3.12. Машина трения ЧМТ-1, осевая нагрузка 396 Н.

Таблица 3.12 – Результаты испытаний по ГОСТ 9490-75 п. 3.9. при смазке: базовым трансмиссионным маслом ТАД 17; маслом ТАД 17, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата цинка; маслом ТАД 17, содержащим 2% дигексадецилдитиофосфата молибдена (III)

Смазочный материал	*Средний диаметр пятна контакта, мм	**Средняя площадь пятна контакта, мм ²	**Минимальное контактное давление, достигнутое в ходе испытаний, МПа
ТАД-17	0,5	0,196	673
ТАД-17 + 2% ZDDP	0,37	0,107	1220
ТАД-17 + 2% MoDDP	0,35	0,096	1360

Выводы по разделу 3.3

По полученным результатам эффективность присадок возрастает в ряду металлов Ba – Ca – Zn – Mo (III). Прослеживается только закономерность связи эффективности присадки с химической активностью металла. При ослаблении основности металла противоизносные свойства солей возрастают. На рисунке 3.10 приведены результаты испытаний трансмиссионного масла класса ТМ-5 с добавками ZDDP и MoDDP. Как видно из рисунка, даже на фоне высоких антифрикционных свойств масла ТАД – 17, синтезированные присадки приводят к существенному повышению этих свойств. Эффективность MoDDP превышает эффективность ZDDP. Испытания на четырехшариковой машине

показали закономерное повышение противоизносных свойств трансмиссионного масла при введении в него изготовленных образцов присадок и более высокую эффективность MoDDP (таблица 3.12).

3.4. Противоизносные компоненты высокотемпературных смазок

3.4.1 Результаты испытаний триарил- и триалкилфосфоротионатов

Были синтезированы триалкил-, триарил- и смешанные алкиларилфосфоротионаты по методике, указанной в п 2. 5. Испытаны их антифрикционные свойства в контакте качения со скольжением. А также проведены испытания противоизносных свойств на четырехшариковой машине трения.

3.4.1.1 Результаты испытаний антифрикционных свойств в контакте трения качения со скольжением

В результате измерений, выполненных согласно методике по п. 2.6.5.3, при испытаниях триарил-, триалкил- и алкиларилфосфоротионатов в контакте трения качения со скольжением, определены зависимости коэффициента трения от температуры при введении указанных веществ в трансмиссионное масло Лукойл ТМ-5 (API GL-5) SAE 75W90, СТО 00044434-009-2006.

Результаты испытаний представлены на рисунке 3.11.

Как видно из представленных на рисунке 3.11 данных, введение в масло Лукойл ТМ-5 SAE 75W90 всех испытанных веществ в количестве 2% массовых, существенно улучшает антифрикционные свойства масла. Наиболее существенное различие наблюдается в диапазоне температур 80...130 °С. При смазке исходным маслом Лукойл ТМ-5 SAE 75W90 и маслом Лукойл ТМ-5 SAE 75W90, содержащим дополнительно введенные фосфоротионаты скорость самопроизвольного нагрева деталей трибосопряжения и время достижения максимальной температуры 150 °С, значительно различались. В условиях испытаний данное время составило 11 мин. для исходного масла и 21-23 мин. для масла, содержащего дополнительно введенные триалкилфосфоротионаты.

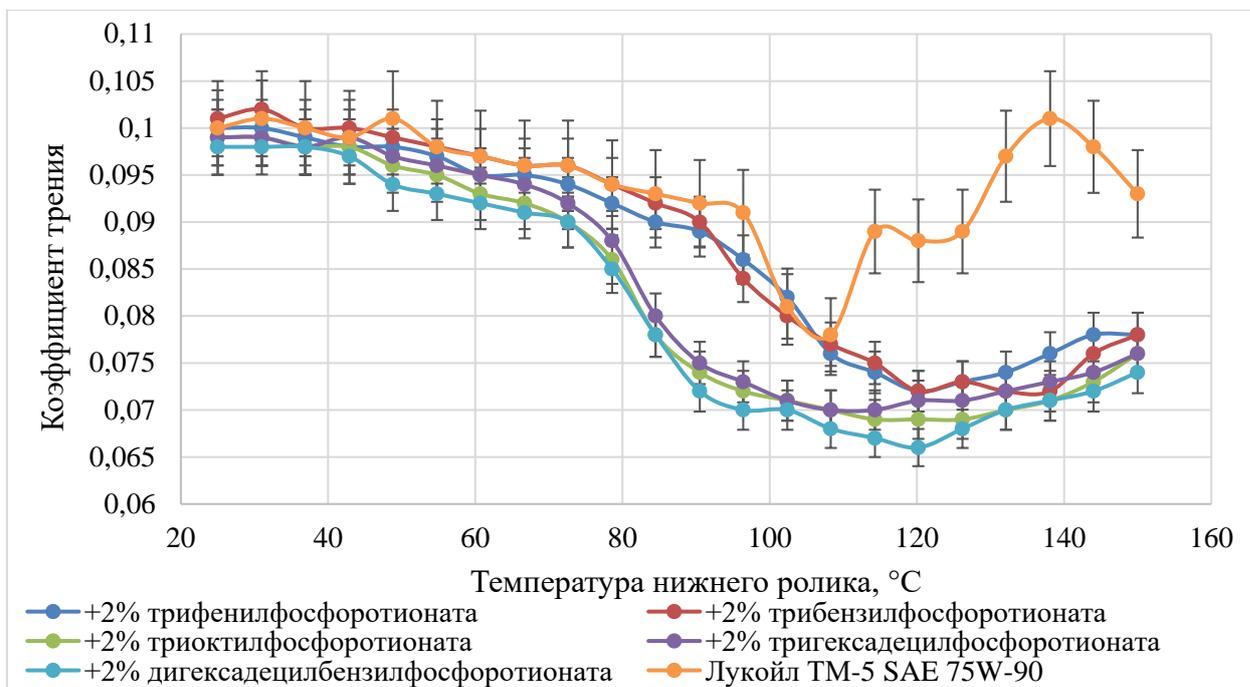


Рисунок 3.11 – Зависимости коэффициента трения от температуры в контакте качения со скольжением при смазке исходным маслом Лукойл ТМ-5 SAE 75W90 и маслом Лукойл ТМ-5 SAE 75W90 с добавками 2% фосфоротионатов различного состава

Таким образом, значимым эффектом от дополнительного введения триалкил- и триарилфосфоротионатов является снижение силы трения в диапазоне температур 80...140 °С, что позволит в условиях эксплуатации снизить генерирование тепла в зубчатых передачах и предотвратить достижение критических температур. Причем, добавка ди- и триалкилфосфоротионатов позволяет снизить силу трения при температурах на 30 °С ниже, чем в случае добавки триарилфосфоротионатов. Это можно объяснить меньшим индукционным эффектом (+I эффектом) алкильных радикалов по сравнению с ароматическими, и, следовательно, большей кислотностью тиофосфорной группы в алкильных производных, приводящей к повышению их теплоты адсорбции на поверхности металла.

3.4.1.2 Результаты испытаний противоизносных свойств дигексадецилбензилфосфороксионата и тригексадецилфосфороксионата

Результаты испытаний дигексадецилбензилфосфороксионата и тригексадецилфосфороксионата на четырехшариковой машине трения по методике ГОСТ 9490-75. при осевой нагрузке 392 Н представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Результаты измерений диаметра пятна износа для масла Лукойл ТМ-5 SAE 75W90; масла Лукойл ТМ-5 SAE 75W90, содержащим 2% дигексадецилбензилфосфороксионата; масла Лукойл ТМ-5 SAE 75W90, содержащим 2% тригексадецилфосфороксионата

Смазочный материал	Минимальное контактное давление, достигнутое в ходе испытаний, МПа	Средний диаметр пятна контакта, мм	Средняя площадь пятна контакта, мм ²
Лукойл ТМ-5	657	0,446	0,199
Лукойл ТМ-5 + 2% дигексадецилбензилфосфороксионата	1117	0,342	0,117
Лукойл ТМ-5 + 2% тригексадецилфосфороксионата	1136	0,339	0,115

Как видно из представленных в таблице 3.13 данных, введение 2% дигексадецилбензилфосфороксионата или тригексадецилфосфороксионата в трансмиссионное масло Лукойл ТМ-5 SAE 75W90 приводит к снижению площади пятна износа на 80...85%. Это соответствует снижению износа в 2,5...3 раза по массе для шариков диаметром 12,5 мм.

Выводы по разделу 3.4

Из результатов, полученных в ходе проведенных работ, следует, что добавление в трансмиссионное масло триалкилфосфоротионатов в качестве противоизносных и противозадирных присадок способно существенно снизить как температуры, достигаемые зубчатыми передачами в ходе эксплуатации, так и скорость изнашивания при данных температурах. Это позволяет сделать вывод о способности разработанных противоизносных компонентов существенно повысить работоспособность, ресурс и нагрузочную способность зубчатых передач.

3.5 Исследование эффективности дигексадецилдитиофосфата цинка в базовых полиальфаолефиновых маслах

Выполнено исследование сравнительной эффективности дигексадецилдитиофосфата цинка (ZDDP C16) с диоктилдитиофосфатом цинка (ZDDP C8) и присадкой ЦД-7 (ZDDP C7) в базовых полиальфаолефиновых маслах. В качестве базовых масел использованы масла производства Нижнекамского завода синтетических масел (ПАО "Нижнекамскнефтехим", входящий в холдинг АО «ТАИФ-НК»): ПАОМ-4С, ПАОМ-8С и ПАОМ-13С.

Испытания проводили по методике ГОСТ 9490-75 п. 3.9.

В таблице 3.14 приведены результаты сравнения показателя Ди (диаметр пятна износа) для ZDDP C16 и ZDDP C8 при разных концентрациях в масле ПАОМ-4С.

Таблица 3.14 – Зависимости диаметра пятна износа от концентрации ZDDP C16 и ZDDP C8 в масле ПАОМ-4С

Концентрация присадки, %	0	0,25	0,5	0,75	1,0
Диаметр пятна износа, мм, ZDDP (C16)	0,87	0,54	0,49	0,52	0,45
ZDDP (C8)	0,87	0,56	0,51	0,49	0,44

На рисунке 3.12. приведены данные таблицы 3.14 в графическом виде.

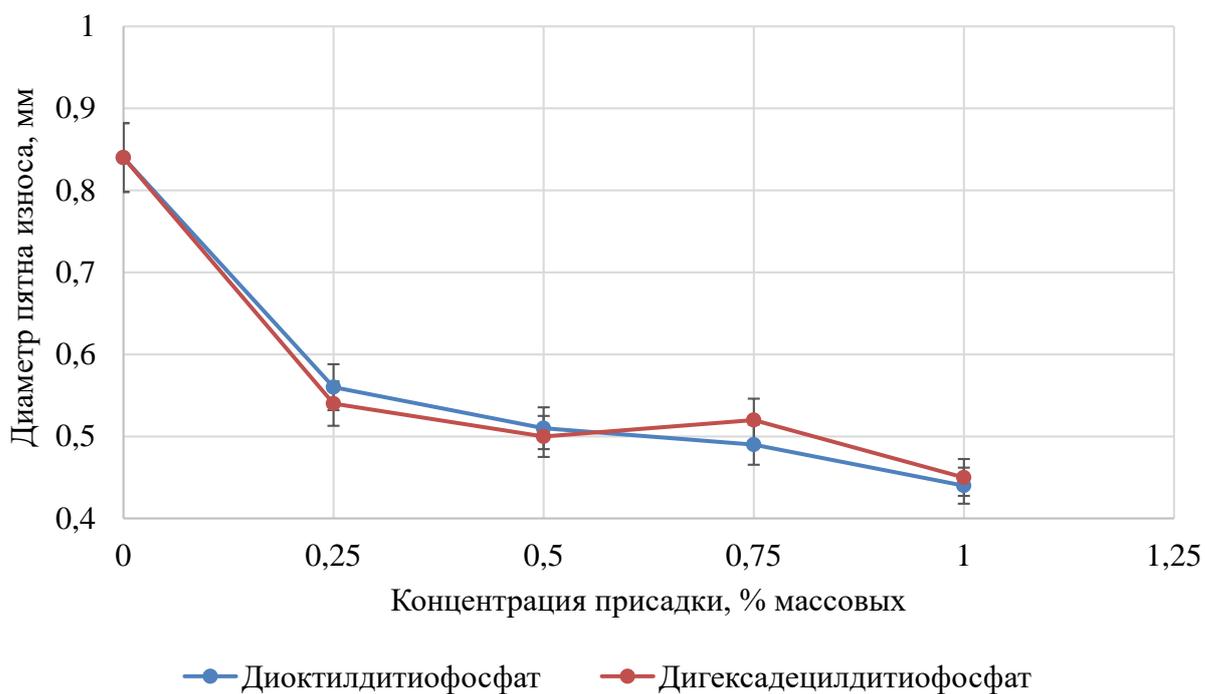


Рисунок 3.12 – Зависимости диаметра пятна износа от концентрации ZDDP C16 и ZDDP C8 в масле ПАОМ-4С

Таблица 3.15 – Влияние присадок ZDDP C16 и ЦД-7 на противоизносные свойства базовых ПАОМ

Смазочный материал		Ди, мм (40 кгс, 1 час)
ПАОМ-4С	Основа	0,90
	1% ЦД-7	0,65
	1% ZDDP (C16) (Челябинск)	0,50
ПАОМ-8С	Основа	0,65
	1% ЦД-7	0,63
	1% ZDDP (C16) (Челябинск)	0,55
ПАОМ-13С	Основа	0,68
	1% ЦД-7	0,67
	1% ZDDP (C16) (Челябинск)	0,38

В таблице 3.15. приведены результаты испытаний присадок ZDDP C16 и ЦД-7 в маслах ПАОМ-4С, ПАОМ-8С и ПАОМ-13С, выполненные в лаборатории НИИ «Триботехники и смазки» УГАТУ. Данные испытания выполнены в качестве независимой экспертизы эффективности разработанной присадки ZDDP C16.

Выводы по разделу 3.5

Как следует из приведенных результатов, предельная эффективность диалкилдитиофосфатных присадок в ПАО базовых маслах достигается при концентрации около 0,5 % массовых и при повышении концентрации практически не меняется. Для минеральных масел И-20А и И-40А снижение пятна износа наблюдается до концентраций 1 – 1,5 %. Вероятной причиной предельного значения Ди при малых концентрациях является низкая растворимость ZDDP в ПАОМ, вследствие чего предельная адсорбция происходит при меньших концентрациях присадок, чем в минеральных маслах. Сравнительно большие, чем в минеральных маслах, значения диаметра пятен износа, могут быть объяснены затруднением образования полимолекулярного адсорбционного слоя данными ПАОМ, полученными полимеризацией α -децена. Молекулы ПАО, полученные данным способом, содержат относительно длинные боковые цепи C_8 , при короткой основной цепи молекулы, в среднем $C_4 - C_8$. Вследствие этого, рассмотренные ПАОМ имеют повышенную энтропию по сравнению с минеральными маслами. Это имеет как положительные последствия: снижение вязкости и температуры кристаллизации; так и отрицательные: снижение растворяющей способности по отношению к ПАВ и приемистости к противоизносным присадкам. Косвенно это подтверждается результатами, приведенными в таблице 3.14.: отсутствие закономерности результатов для однотипных ПАОМ с разной вязкостью может быть связано с особенностями технологии производства ПАОМ-8С и особенностями структуры молекул этого масла.

Результаты, приведенные в таблице 3.14. подтверждают предположение о более высокой противоизносной эффективности диалкилдитиофосфатов

цинка с углеводородными радикалами C_{16} и более. Следует заметить, что испытания проводились при одинаковых массовых концентрациях присадок, однако рассмотренные присадки имеют разное содержание т.н. «активных элементов» - цинка, фосфора и серы. ZDDP с радикалами C_{16} и более, имеют более высокие противоизносные свойства по сравнению с ЦД-7, ДФ-11 и др. при меньшем в 1,5 – 1,6 раза массовом содержании цинка, фосфора и серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получено экспериментальное подтверждение полимолекулярного характера адсорбции углеводородной жидкости на поверхности металла в присутствии ПАВ и определяющего влияния адсорбции на трибологические характеристики углеводородной жидкости.

2. Получены зависимости влияния на трибологические характеристики смазочных масел диалкилдитиофосфатов металлов с различными размерами углеводородных радикалов, различной основностью нейтрализующего металла. Установлено, что противоизносные свойства смазочных масел, содержащих диалкилдитиофосфаты металлов, повышаются при увеличении размеров углеводородных радикалов и снижении основности иона металла.

3. Установлено влияние параметров углеводородного радикала, входящего в состав триалкилфосфоротионатов и триарилфосфоротионатов, на противоизносные и антифрикционные свойства. Установлено, что триалкилфосфоротионаты оказывают более сильное влияние на противоизносные и антифрикционные свойства смазочных масел, чем триарилфосфоротионаты.

4. Разработаны и синтезированы противоизносные присадки, превосходящие по эффективности присадки, производящиеся в настоящее время в Российской Федерации. Экспериментально показана большая эффективность разработанных присадок при введении их в состав как минеральных масел, так и синтетических полиальфаолефинов. Полученные результаты полностью соответствуют теоретическим представлениям о механизме действия противоизносных присадок, заключающемся в инициировании полимолекулярной адсорбции углеводородных компонентов масла на поверхности металла, модифицированной мономолекулярным слоем ПАВ.

Разработанный состав и метод синтеза противоизносных компонентов смазочных материалов готовы для организации опытно-промышленного про-

изводства на базе существующих технологии и оборудования для производства присадки ДФ-11. Используемые в работе теоретические подходы и методы исследования позволяют выполнять дальнейшие исследования по созданию противоизносных компонентов для производства полноценных импортозамещающих смазочных масел и пластичных смазок.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Наиболее перспективными направлениями дальнейших исследований в данной области являются:

– разработка диалкилдитиофосфатов цинка с разветвленными углеводородными радикалами, обеспечивающими максимальную эффективность в базовых ПАО маслах;

– синтез и изучение противоизносных компонентов, не содержащих цинк, серу и фосфор, аналогичных присадкам в смазочных маслах иностранного производства (коммерческий термин «безцинковые масла», низкотольные моторные масла).

Предмет исследований: устойчивость к эксплуатационным воздействиям, эффективность в синтетических базовых маслах, температурные и концентрационные пределы эффективности, влияние на коррозионно-химическое изнашивание. Цель дальнейшей разработки: создание компонентной базы для производства полноценных импортозамещающих моторных, трансмиссионных, гидравлических, компрессорных и других смазочных масел, и пластичных смазок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Теоретические основы химмотологии / А. А. Братков, Г. С. Шимонаев, А. Ф. Горенков и др.; Под ред. А. А. Браткова. – М.: Изд-во Химия, 1985. – 315 с.
2. Бондарь, В.В. Технология органических веществ. 1966: сб. ст. / гл. ред. В.В. Бондарь. – М.: ВИНТИ, 1968. –195 с.
3. Заславский, Ю.С. Трибология смазочных материалов / Ю.С. Заславский. – М.: Изд-во Химия. – 1991. –240 с.
4. Синельников, А.Ф. Автомобильные масла. Краткий справочник/ Синельников, А.Ф., Балабанов, В.И. – М.: ООО Книжное издательство «За рулем». – 2005. – 158 с.
5. Виппер, А.Б. Нефтепереработка и нефтехимия/ Виппер, А.Б., Караулов А.К. и др. – М.: Изд-во Химия. – 1994. – 276 с.
6. Буяновский, И.А. Роль поверхностных взаимодействий в трибо- логическом процессе / И.А. Буяновский // Химия и технология топлив и масел. – 1992. №11. С.7– 13.
7. Оболенцев, Р.Д. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах / Р.Д. Оболенцев. – Уфа, 1963. – Т. 5. – 264 с.
8. Присадки к маслам: труды второго всесоюзного научно-технического совещания / под ред. С.Э. Крейна. – М.: Химия, 1968. – 348 с..
9. Виппер, А.Б. Зарубежные масла и присадки / А.Б. Виппер. – М.: Химия, 1981. – 189 с.
10. Заславский, Ю.С., Механизм действия противоизносных присадок к маслам. / Ю.С. Заславский.– М.: Химия. – 1978. – 224 с.
11. Матвеевский Р.М. Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов / Р.М. Матвеевский. – М.: Наука. –1971. – 227 с.
12. ГОСТ 23.221– 84 Обеспечение износостойкости изделий. Метод оценки температурной стойкости смазочных материалов.

13. Mukhortov, I. Rheological Model of a Boundary Layer of Lubricant / Mukhortov, I., Zadorojznaya, E., Levanov, I. // Society of Tribologists and Lubrication Engineers Annual Meeting and Exhibition Annual Meeting & Exhibition, 15– 19 May, 2011, Hilton Atlanta, Atlanta, Georgia (USA).

14. Mukhortov I. Multimolecular adsorption lubricants and its integration in the theory fluid friction / Mukhortov, I., Zadorojznaya, E., Levanov, I. // Society of Tribologists and Lubrication Engineers Annual Meeting and Exhibition 2013. Detroit Marriott at the Renaissance Center, Detroit, Michigan, USA. P. 147– 149.

15. Spikes, H. The history and mechanisms of ZDDP. Tribology Letters. 2004; 17: P. 469–489.

16. Ryk, G. Testing piston rings with partial laser surface texturing for friction reduction. / Ryk, G., Etsion, I. // Wear 261(2006). – P. 792–796.

17. BoHoon Kim, Jiechao C. Jiang, Pranesh B. Aswath. Mechanism of wear at extreme load and boundary conditions with ashless anti-wear additives: Analysis of wear surfaces and wear debris. Materials Science and Engineering Department, University of Texas at Arlington, Arlington, TX 76019, United States. Received 26 February 2010, Revised 8 September 2010, Accepted 25 October 2010, Available online 4 November 2010.

18. Pedro, M.T. Torque loss of type C40 FZG gears lubricated with wind turbine gear oils / Pedro, M.T. Marques, Carlos M.C.G. Fernandes, Ramiro C. Martins, Jorge H.O. Seabra// Tribology International. – V. 71, March 2014. – P. 7– 16.

19. Carlos, M.C.G. Torque loss in thrust ball bearings lubricated with wind turbine gear oils at constant temperature / Carlos, M.C.G. Fernandes, Pedro, Amaro, M.P, Ramiro C. Martins, Jorge H.O. Seabra // Tribology International. – V. 66, October 2013. – P. 194 – 202.

20. Balasubramaniam Vengudusamy, Alexander Grafl, Franz Novotny-Farkas, Werner Schöfmann. Comparison of frictional properties of gear oils in boundary and mixed lubricated rolling–sliding and pure sliding contacts. Tribology International. – V. 62, June 2013. – P. 100 – 109.

21. Hargreaves, D.J. Assessing the energy efficiency of gear oils via the FZG test machine / Hargreaves, D.J., Planitz, A. //Tribology International. – V. 42, Issue 6, June 2009. – P. 918 – 925.

22. José A. Brandão. Measurement of mean wear coefficient during gear tests under various operating conditions / José A. Brandão, Pedro Cerqueira, Jorge H.O. Seabra, Manuel J.D. Castro // Tribology International. – V. 102, October 2016, Pages 61– 69.

23. Мухортов, И.В. Усовершенствованная модель реологических свойств граничного слоя смазки / И.В. Мухортов, Н.А. Усольцев, Е.А. Задорожная, И.Г. Леванов //Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2010. – № 5. – С.8 –19.

24.Истицкая, Н.Н. Топливо, масла и технические жидкости / Н.Н. Истицкая, Н.А. Кузнецов. – М.: Агропромиздат. – 1989. – 304 с.

25. Григорьев, М.А. Износ долговечность автомобильных двигателей / М.А. Григорьев, Н.Н Понаморев. – М.: Машиностроение. – 1976. – 257 с.

26. Васильева, Л.С. Автомобильные топлива, смазочные материалы и технические жидкости. Ч. 1 – 2 / Л.С. Васильева, Р.Я. Иванова. – М.: Высшая школа. – 1976. – 162с.

27. Трёмбач, Е.В. Моторные и трансмиссионные масла, присадки / Е.В. Трёмбач. – Ростов на Дону: Феникс. – 2000. – 160 с.

28. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, А. Бнатов и др.; под ред. В.М. Школьников. – Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Изд-во центр «Техинформ». – 1999. – 596 с.

29. Чичинадзе, А.В. Трение, износ и смазка / А.В. Чичинадзе, Э.М. Берлинер, Э.Д. Браун и др. – М.: Машиностроение. – 2003. – 567 с.

30. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам/ А.М. Кулиев. – Ленинград: Химия. – 1959. – 312 с.

31. Виноградов, Г.В. Опыт исследования противозадирных свойств углеводородных смазочных сред / Г.В. Виноградов. – В. кн.: Методы оценки

противозадирных и противоизносных свойств смазочных материалов. – М.: Наука. – 1969. – С. 3 – 11.

32. Матвеевский, Р. М. Противозадирная стойкость смазочных сред при трении в режиме граничной смазки / Р.М. Матвеевский, И.А. Буяновский, О.В. Лазовская. – М.: Наука. – 1978. – 192 с.

33. Левин, А.Я. Новые лабораторные методы оценки качества моторных масел / А.Я. Левин, Г.Л. Трофимов, О.В. Иванова и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – С. 50– 51.

34. Берлинер, Э.М., Исследование мономолекулярных слоев масляных смазочно-охлаждающих жидкостей/ Э.М.Берлинер, М.А. Колобов, С.Б. Боцевский. – М.: Изд-во Вузов. Машиностроение. – 1993. – С. 145– 150.

35. Боуден, Ф.П. Трение и смазка твердых тел/ Ф.П.Боуден, Д.К.Тейбор. – М.: Машиностроение. – 1968. – 543 с.

36. Исследование механизма действия присадок: Доклады II Международного симпозиума. Галле (ГДР), февраль 1976.

37. Forbes, E. S. The load-carrying action of organo-sulphur compounds / E. S. Forbes. – Wear. – 1970. – V. 15. – P. 87 – 96.

38. Sato Kachio, Junkatsu – J. Japan Soc. Lubr. Eng., 1970. – V.15. № 6. – P. 343 – 352.

39. Boundary Lubrication (An Appraisal of World Literature). N. Y., ASME Publ. 1969. –576 p.

40. Виноградов, Г. В. Химия и технология топлив и масел / Г. В. Виноградов, М. Д. Безбородько, О. Е. Морозова.– 1956. – С. 47.

41. Исследование механизма действия присадок: Доклады III международного симпозиума. Братислава (ЧССР), октябрь 1978. – 454 с.

42. Cameron, H. Critical Conditions for Hydrodynamic Lubrication of Porous Metal Bearings / H. Cameron, V.T. Morgan, A.E. Stainshy // Institution of mechanical Engineers Proceedings. – 1962. – V. 176. – No. 28. – 761

43. Martin J. M. et al. – Rev. Inst, franc, petrole. – 1975. – V. 30, № 2. – P. 330 – 350.
44. Каплан, С. З. Вязкостные присадки и загущенные масла /С. З. Каплан, И. Ф. Радзевенчук. – Л.: Химия. – 1982. – 136 с.
45. Шарапов, В. И. Химия и технология топлив и масел / В. И. Шарапов, А. В. Виленкин, Г. И. Кичкин. – 1965. – № 12, с. 44.
46. Лашхи, В. Л. – Нефтепереработка и нефтехимия / В. Л. Лашхи, Н. М. Маряхин, А. Б. Виппер, В. Н. Бауман.– 1976. –с. 31.
47. Присадки к маслам и топливам. М.: Гостоптехиздат. – 1961. 396 с.
48. Кулиев, А.М. Производство присадок к маслам /А.М. Кулиев, Г.А.Зейналова, А.Б. Абдинова//Химия и технология топлив и масел. – 1963. – №6. – С.24
49. Bates, T.W. A Correlation Between Engine Oil Rheology and Oil Film Thickness in Engine Journal Bearings/ T.W. Bates, B. Williamson, J.A. Spearot, C.K. Murphy// SAE Paper 860376 Society of Automotive Engineers. – Detroit. – 1986.
50. Wan, Y. Effects of diol compounds on the friction and wear of aluminum alloy in a lubricated aluminum-on-steel contact / Wan, Y., Liu, W., Xue, Q. // Wear. – 1996. – V. 193. – P. 99 – 104.
51. Spearot, J.A. Measuring the Effect of Oil Viscosity on Oil Film Thickness in Engine Journal Bearings/ J.A. Spearot, C.K. Murphy, R.C. Rosenberg // SAE Paper 831689 Society of Automotive Engineers. – Detroit. – 1983.
52. А. А. Марков. Экспериментальное исследование влияния адсорбции смазочных масел на износостойкость металлов / Марков А.А., Луньков Ю.В., Назарова Т.Н., Гусев В.К. // Трение и износ. – 1984. – Т. 5. № 3. С. 538 – 541.
53. Годфрей Д. Механизм смазочного действия трикрезилфосфата при трении стали // Новое о смазочных материалах. М.: Химия. – 1967. – С. 25-43.
54. Li, X.K. On the influence of lubricant on dynamics of two-dimensional journal bearings/ X.K. Li, D. Rh. Gwynllyw, A.R. Davies, T.N. Phillips // J. Non-Newtonian Fluid Mech.– 2000. –V.93. – P. 29–59.

55. Gecim, B.A. Non-Newtonian Effect of Multigrade Oils on Journal Bearing Performance/ B.A. Gecim // Tribology Transaction. – 1990. – V. 3. – P. 384–394.
56. Аллен, С.Д. Теория смазки для микрополярных жидкостей / С.Д. Аллен, К.А. Клайн // Проблемы трения и смазки. –1970. – № 4. – С. 67–70.
57. Knight, G.D. Analysis of Axially Grooved Journal Bearings with Heat Transfer Effects / G.D. Knight, L.E. Barrett // Transactions of the ASME. – 1986. – V. 30. – P. 316–323.
58. Paranjpe, R.S. Comparison between Theoretical Calculations and Oil Film Thickness Measurements Using the Total Capacitance Method for Crankshaft Bearings in a Firing Engine / R.S. Paranjpe, S. I. Tseregounis, M. B. Viola // Tribology Transaction. – 2000. – V. 43. – P. 345–356.
59. Cho M.R. Oil Film Thickness in Engine Connecting-Rod Bearing With Consideration of Thermal Effects: Comparison Between Theory and Experiment/ M.R. Cho, D.C. Han, J.K. Choi // Journal of Tribology. – October 1999. – V. 121. – P. 901-907.
60. Tseregounis, S.I. Determination of Bearing Oil Film Thickness (BOFT) for Various Engine Oils in an Automotive Gasoline Engine Using Capacitance Measurements and Analytical Predictions / S.I. Tseregounis, R.S. Paranjpe, M.B. Viola // SAE Paper 982661 Society of Automotive Engineers, Detroit. – 1998.
61. Кулиев А. М. Химия и технология- присадок к маслам и топливам. М.: Химия. – 1972. – 360 с.
62. Кулиев А. М., – Мамедов Ф. И. Производные, фенолов и тиолов. Баку: Элм. – 1982. – 228 с.
63. Погодаев, Л.И. Влияние присадок к смазочным маслам на износостойкость трибосопряжений / Погодаев, Л.И., Кузьмин, В.Н., Нахимович, Е. // Проблемы машиностроения и надежности машин (РАН). – № 4 – 2002. – С.63 – 74.
64. Ковальский, Б.И. Методология контроля и диагностики смазочных материалов, как элементов систем приводов многокомпонентных машин / Б.И. Ковальский. Сб. науч. труд.– 2005. – 412 с.

65. Малышева, Н.Н. Температурная стойкость моторных и трансмиссионных масел / Н.Н. Малышева, Б.И. Ковальский // Вестник КГАУ. Вып. 12 – Красноярск. – 2006. – С. 237– 240.

66. Малышева, Н.Н. Способ определения термической стабильности смазочных материалов / Н.Н. Малышева, Б.И. Ковальский // Транспортные средства Сибири: Межвуз. сб. науч. тр. с международным участием. Вып. 10. – Красноярск: ИПЦ КГТУ. – 2004. – С. 337-354.

67. Малышева, Н.Н. Метод определения температурной стойкости смазочных материалов / Н.Н. Малышева, Б.И. Ковальский // Наука. Промышленность. Оборона: Труды VII всероссийской научно-практической конференции. – Новосибирск. – 2006. – С. 275– 279.

68. Безбородов, Ю.Н. Разработка метода испытания трансмиссионных масел по установлению группы эксплуатационных свойств / Безбородов, Ю.Н. Сб. науч. труд. – 2004. – 154 с.

69. Малышева, Н.Н. Температурная стойкость моторных отработанных масел / Н.Н. Малышева, Б.И. Ковальский // Вестник КГТУ. Вып.41. Машиностроение-Красноярск: ИГЦКГТУ. – 2006. – С.31-36.

70. Пат 2222012 РФ МКИЗ G.01 N33/30 способ определения работоспособности смазочных масел /Б.И. Ковальский, С. И . Васильев, Р.А. Ерашов. – 2004. Бюл. №2.

71. Пат 2240558 РФ МКИЗ G.01 N33/30 способ определения термической стабильности смазочного масла /Б.И. Ковальский, СИ. Васильев, Р.А. Ерашов. – 2004. Бюл. №32.

72. Истицкая, Н.Н. Топливо, масла и технические жидкости / Н.Н. Истицкая, Н.А. Кузнецов. – М.: Агропромиздат. – 1989. – 304 с.

73. Папок, К.К. Смазочные масла / К.К. Папок. – М.: Воениздат. – 1962. – 255 с.

74. Малышева, Н.Н. Механизм образования продуктов деструкции в отработанных моторных маслах / Н.Н. Малышева, Б.И. Ковальский, А.А. Метелица // Механика и процессы управления. Том 1. XXXVI Уральского семинара. - Екатеринбург: УрОРАН. – 2006. – С. 204 – 211.

75. Малышева, Н.Н. Влияние присадок на деструкцию базовой основы смазочных материалов / Н.Н. Малышева // Наука. Промышленность. Оборона: Труды VII всероссийской научно-практической конференции. – Новосибирск. – 2006. – С.280 – 282.

76. Кондаков, Л.А. Рабочие жидкости и уплотнения гидравлических систем / Л.А. Кондаков. – М.: Машиностроение. – 1982. – 216 с.

77. Кужаров, А.С. Молекулярные механизмы самоорганизации при трении / А.С. Кужаров, С. Б. Булгаревич, А.А. Кужаров. // Трение и износ. – 2002. – Т. 23. №6. – С. 645– 651.

78. Гершман, И.С. Реализация диссипативной самоорганизации поверхностей трения в трибосистемах / И.С. Гершман, Н.А. Буше // Трение и износ. – 1995. – Т.16. №1. – С. 61– 70.

79. Ахматов, А.С. Молекулярная физика граничного трения / А.С. Ахматов– М.: Наука. – 1964. – 541 с.

80. Ахматов, А.С. Граничный смазочный слой как квазитвердое тело / Труды II Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах/ А.С. Ахматов – М.: Изд-во АН СССР. – 1949. – С. 144– 154.

81. Щедров, В.С. О прочности граничных пленок на соприкасающихся твердых поверхностях. / Трение и износ в машинах/ В.С. Щедров. – М.: Изд-во АН СССР. –1950. – С. 96 – 108.

82. Кончиц, В.В. Смазочные свойства органических отложений на поверхности трения при повышенной температуре / В.В. Кончиц, С. В. Коротневич, Д. Саутин // Трение и износ. – 2002. – С. 170 – 175.

83. Мышкин, Н.К. К определению температурной стойкости граничных слоев / Н.К. Мышкин, В.В. Кончиц // Трение и износ. – 1981. – №4. – С. 725-728.

84. Ребиндер, П.А. Влияние активных смазочно-охлаждающих жидкостей на качество обработки металлов / П.А. Ребиндер. – М.: Изд-во АН СССР. – 1946. – 108 с.
85. Мышкин, Н.К. Трибология в работах В.А Белого / Н.К. Мышкин, М.И. Петрокобец, Ю.М. Плескачевский и др. // Трение и износ. – 2002. – Т.23. №3. С.230 – 235.
86. Когаев, В.П. Прочность и износостойкость деталей машин / Когаев, В.П., Дроздов, Ю.Н. – М.: Машиностроение. – 1991. – 319 с.
87. Крагельский, И.В. Трение, изнашивание и смазка / Крагельский, И.В. Алисина, В.В. //М.: Машиностроение.– 1978 . – Книга 1 – 400 с.
88. Крагельский, И.В. Основы расчётов на трение и износ / Крагельский, И.В., Добычин, М.Н., Комбалов, В.С. – М.: Машиностроение. – 1977. – 526 с.
89. ASTM E 2412 –04. Standard Practice for Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry. ASTM International, West Conshohocken, PA. – 2004. – 24 p.
90. Рождественский, Ю.В. Применение неньютоновских моделей смазочных жидкостей при расчете сложнонагруженных узлов трения поршневых и роторных машин. / Ю.В. Рождественский, Е.А. Задорожная, И.Г. Леванов, И.В. Мухортов// Тезисы докладов научно – технической конференции, посвященной 120-летию М.М. Хрущева. – М.: Трибология – машиностроение. – 2010. – 65 с.
91. Кеннел, И.В. Реология смазки в реальных подшипниках / И.В. Кеннел, С. Бупара // Журн. Америк, общества инженеров-механиков. Сер. Проблемы трения и смазки. – 1975. – №2. – С. 93 – 102.
92. Типей, Н.Н. Подшипники скольжения. Расчёт, проектирование, смазка / Н. Типей, В.Н. Константинеску, А. Ника, О. Бицэ // – Бухарест. – 1964. – 457 с.
93. Прокопьев, В.Н. Влияние неньютоновских свойств масел на нагруженность шатунных подшипников коленчатого вала / В.Н. Прокопьев, Е.А. Задорожная, И.Г. Леванов // Двигателестроение. – 2008. – № 3. – С. 40–42.

94. Прокопьев, В.Н. Многосеточные алгоритмы интегрирования уравнения Рейнольдса в задачах динамики сложнонагруженных подшипников скольжения / В.Н. Прокопьев, А.К. Бояршинова, Е.А. Задорожная // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2005. – №5. – С. 16–21.

95. Фёдоров, Д. Программный комплекс для расчёта характеристик опор скольжения высокоскоростных роторов/ Д. Фёдоров// Гидродинамическая теория смазки – 120 лет: Труды Международного научного симпозиума. В 2-х томах. Т.1. – М.: Машиностроение – 1, Орёл: ОГТУ, 2006. – С. 392–399.

96. Вержбицкий, В.М. Численные методы (математический анализ и обыкновенные дифференциальные уравнения): Учеб. пособие для вузов / В.М. Вержбицкий. – М.: ООО «Издательский дом «Оникс 21 век» Высшая школа. – 2005. – 400 с.

97. Сальвадори, М.Д. Численные методы в технике/ М.Д. Сальвадори; пер. с англ. О.В. Локуциевского; под ред. К.А. Семендяева // – М.: Вузовская книга. – 2007. – 264 с.

98. Гаврилов, К.В. Применение алгоритма сохранения массы при расчете гидромеханических характеристик и оптимизации конструктивных параметров сложнонагруженных подшипников скольжения. – диссертация канд. тех. наук. – Челябинск. – 2006. – 157 с.

99. Прокопьев, В.Н. Динамика и смазка трибосопряжений поршневых и роторных машин: монография / В.Н. Прокопьев, Ю.В. Рождественский, В.Г. Караваяев и др. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. – 2010. – Ч. 1. – 136 с.

100. Прокопьев, В.Н. Модификации алгоритма Элрода и их применение для расчета гидродинамических давлений в смазочных слоях сложнонагруженных опор скольжения /В.Н. Прокопьев // Вестник ЮУрГУ. – 2001. – № 6 (06). – С.52–61.

101. Прокопьев, В.Н. Применение алгоритмов сохранения массы при расчете гидродинамических давлений в смазочных слоях опор скольжения / В.Н. Прокопьев, А.К. Бояршинова, К.В. Гаврилов // Труды XXII Российской школы «Наука и технологии». – Миасс: РАН. – 2002. – С. 164–175.

102. Рождественский, Ю.В. Связные задачи динамики и смазки сложнонагруженных опор скольжения: диссертация д.т.н. / Ю. В. Рождественский. – Челябинск. – 1999. – 347 с.

103. Прокопьев, В.Н. Совершенствование методики расчёта сложнонагруженных подшипников скольжения, смазываемых неньютоновскими маслами / В.Н. Прокопьев, Е.А. Задорожная, В.Г. Караваев, И.Г. Леванов // Проблемы машиностроения и надёжности машин. – 2010. – № 1. – С. 63–67.

104. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009610350. Комплекс программ анализа динамики и гидромеханических характеристик неавтономных подшипников скольжения коленчатых валов двигателей внутреннего сгорания «Подшипники скольжения многоопорных валов» / В. Н. Прокопьев, Ю. В. Рождественский, К. В. Гаврилов, Н. А. Хозе-нюк, И. Г. Леванов, А. А. Мыльников, Бобин Д. С.; заявитель и правообладатель: Южно-Уральский государственный университет. – заявка № 2008615350; заявл. 17.11.08 ; зарегистр. 14.01.09.

105. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612188. Программа исследования характеристик статически нагруженных подшипников скольжения «Микрореология» / И. В. Мухортов, Е. А. Задорожная, И. Г. Леванов, В. А. Кузнецов, А. В. Чеснов; заявитель и правообладатель: Южно-Уральский государственный университет. – заявка № 2010610346; заявл. 25.01.10 ; зарегистр. 24.03.10.

106. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №. 2012617386 от 16.08.2012 Программа исследования характеристик, динамически нагруженных трибосопряжений с учетом процессов теплообмена в смазочных слоях и граничных режимов трения / Мухортов И.В., Задорожная Е.А., Леванов И.Г., Гаврилов К.В.; заявитель и правообладатель: Южно-Уральский государственный университет.

107. Леванов, И.Г. Методика расчёта сложнонагруженных подшипников скольжения, работающих на неньютоновских маслах: диссертация канд. техн. наук / И.Г. Леванов. – Челябинск. – 2011. – 132 с.

108. Задорожная, Е.А. Совершенствование и расширение области применения метода расчета динамики и гидромеханических характеристик опор скольжения с плавающими втулками: диссертация канд. техн. наук / Е.А. Задорожная – Челябинск. – 2002. – 171 с.

109. Нахимович Е., Погодаев Л.И. Моделирование процесса изнашивания и прогнозирование долговечности опор качения/ Е. Нахимович, Л. И. Погодаев. – С-Пб.: Изд-во СПбГТУ. – 2002. – 130 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:22:04

Страница : 1 из 1

Дата измерений : 07.07.2014 12:04:56
Тип контейнера[Manual Mode]

Имя пользователя : Pochkaylo
Номер пробы : Shell Rimula R5E

Идентификатор пробы :	0	
Метод измерения :	Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum	
TBN: mgKOH/g	N/A	12.0934
Gasoline (abs/mm2)	N/A	0.0290
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)	N/A	0.6740
Sulfate By-Products (abs/mm2)	N/A	14.6860
Diesel Fuel (absorbance)	N/A	221.4000
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)	N/A	16.8440
Nitration By-Products (abs/0.1mm)	N/A	-0.0200
Oxidation By-Products (abs/mm2)	N/A	11.1750
Soot %	N/A	-0.1910
Water (abs/mm2)	N/A	19.8610

ПОДПИСЬ

ДАТА

Рисунок П1 – Аналитический отчет измерения содержания DDTPZ в товарном масле Shell Rimula Super FE по методике ASTM E2412-04



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:21:34

Страница : 1 из 1

Дата измерений : 07.07.2014 12:10:11

Тип контейнера[Manual Mode]

Имя пользователя : Pochkaylo

Номер пробы : Shell Rimula R5E-Fe

Идентификатор пробы : метод измерения	Позиция пробы : 0 Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum		
TBN: mgKOH/g		N/A	1.4944
Gasoline (abs/mm2)		N/A	0.0120
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)		N/A	0.8100
Sulfate By-Products (abs/mm2)		N/A	12.6000
Diesel Fuel (absorbance)		N/A	244.2000
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)		N/A	12.0480
Nitration By-Products (abs/0.1mm)		N/A	-0.0150
Oxidation By-Products (abs/mm2)		N/A	3.5960
Soot %		N/A	-0.1910
Water (abs/mm2)		N/A	8.9430

 ПОДПИСЬ

 ДАТА

Рисунок П2 – Аналитический отчет измерения содержания DDTPZ в экстрагированном масле Shell Rimula Super FE по методике ASTM E2412-04



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:24:38

Страница : 1 из 1

Дата измерений : 07.07.2014 12:15:57

Тип контейнера[Manual Mode]

Имя пользователя : Pochkaylo

Номер пробы : Valvoline Premium Blue
E

Идентификатор пробы : метод измерения	Позиция пробы : 0		
Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum			
Nitration By-Products (abs/0.1mm)	N/A		-0.0210
Oxidation By-Products (abs/mm2)	N/A		12.1180
Soot %	N/A		-0.1885
Water (abs/mm2)	N/A		15.9380
TBN: mgKOH/g	N/A		11.3554
Gasoline (abs/mm2)	N/A		0.0110
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)	N/A		-0.2370
Sulfate By-Products (abs/mm2)	N/A		16.9130
Diesel Fuel (absorbance)	N/A		217.4000
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)	N/A		18.8190

 ПОДПИСЬ

 ДАТА

Рисунок ПЗ – Аналитический отчет измерения содержания DDTPZ в
товарном масле Valvoline Premium Blue E по методике ASTM E2412-04



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:24:21

Страница : 1 из 1

Дата измерений : 07.07.2014 12:20:43

Тип контейнера[Manual Mode]

Имя пользователя : Pochkaylo

Номер пробы : Valvoline Premium Blue
E-Fe

Идентификатор пробы : метод измерения	Позиция пробы : 0		
Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum			
TBN: mgKOH/g	N/A		10.3484
Gasoline (abs/mm2)	N/A		0.0140
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)	N/A		-0.1630
Sulfate By-Products (abs/mm2)	N/A		17.2200
Diesel Fuel (absorbance)	N/A		210.8000
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)	N/A		18.2850
Nitration By-Products (abs/0.1mm)	N/A		-0.0160
Oxidation By-Products (abs/mm2)	N/A		14.3000
Soot %	N/A		-0.1860
Water (abs/mm2)	N/A		19.4650

 ПОДПИСЬ

 ДАТА

Рисунок П4 – Аналитический отчет измерения содержания DDTPZ в
экстрагированном масле Valvoline Premium Blue E по методике
ASTM E2412-04



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:20:39

Страница : 1 из 1

Дата измерений : 07.07.2014 12:23:44

Имя пользователя : Pochkaylo

Тип контейнера[Manual Mode]

Номер пробы : M-10 DM

Идентификатор пробы : метод измерения	Позиция пробы : 0		
.	Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum		
TBN: mgKOH/g	N/A		10.7194
Gasoline (abs/mm2)	N/A		0.0090
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)	N/A		1.0310
Sulfate By-Products (abs/mm2)	N/A		13.3950
Diesel Fuel (absorbance)	N/A		280.4000
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)	N/A		11.8060
Nitration By-Products (abs/0.1mm)	N/A		-0.0210
Oxidation By-Products (abs/mm2)	N/A		3.8990
Soot %	N/A		-0.1885
Water (abs/mm2)	N/A		17.7700

 ПОДПИСЬ

 ДАТА

Рисунок П5 – Аналитический отчет измерения содержания DDTPZ в
товарном масле M-10 ДМ по методике ASTM E2412-04



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:20:20

Страница : 1 из 1

Дата измерений : 07.07.2014 12:26:18

Имя пользователя : Pochkaylo

Тип контейнера[Manual Mode]

Номер пробы : M-10 DM-Fe

Идентификатор пробы : метод измерения	Позиция пробы : 0		
Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum			
TBN: mgKOH/g	N/A		4.4064
Gasoline (abs/mm2)	N/A		0.0090
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)	N/A		1.1590
Sulfate By-Products (abs/mm2)	N/A		14.4060
Diesel Fuel (absorbance)	N/A		280.7000
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)	N/A		12.2740
Nitration By-Products (abs/0.1mm)	N/A		-0.0160
Oxidation By-Products (abs/mm2)	N/A		7.0570
Soot %	N/A		-0.1885
Water (abs/mm2)	N/A		23.8130

 ПОДПИСЬ

 ДАТА

Рисунок П6 – Аналитический отчет измерения содержания DDTPZ в экстрагированном масле M-10 ДМ по методике ASTM E2412-04



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:23:54

Страница : 1 из 1

Имя пользователя : Pochkaylo

Номер пробы : M8-G2K

Дата измерений : 07.07.2014 12:28:42

Тип контейнера[Manual Mode]

Идентификатор пробы : метод измерения	Позиция пробы : 0		
.	Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum		
Sulfate By-Products (abs/mm2)	N/A	11.5230	
Diesel Fuel (absorbance)	N/A	245.4000	
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)	N/A	11.8360	
Nitration By-Products (abs/0.1mm)	N/A	-0.0190	
Oxidation By-Products (abs/mm2)	N/A	2.9000	
Soot %	N/A	-0.1835	
Water (abs/mm2)	N/A	15.9620	
TBN: mgKOH/g	N/A	3.8574	
Gasoline (abs/mm2)	N/A	0.0100	
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)	N/A	0.6220	

 ПОДПИСЬ

 ДАТА

Рисунок П7 – Аналитический отчет измерения содержания DDTPZ в
товарном масле M8-G2K по методике ASTM E2412-04



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:23:35

Страница : 1 из 1

Дата измерений : 07.07.2014 12:31:02

Тип контейнера[Manual Mode]

Имя пользователя : Pochkaylo

Номер пробы : M8-G2K-Fe

Идентификатор пробы : метод измерения	Позиция пробы : 0		
Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum			
TBN: mgKOH/g	N/A		6.7124
Gasoline (abs/mm2)	N/A		0.0270
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)	N/A		0.5570
Sulfate By-Products (abs/mm2)	N/A		15.0170
Diesel Fuel (absorbance)	N/A		221.1000
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)	N/A		16.8480
Nitration By-Products (abs/0.1mm)	N/A		-0.0210
Oxidation By-Products (abs/mm2)	N/A		14.1680
Soot %	N/A		-0.1835
Water (abs/mm2)	N/A		18.3110

 ПОДПИСЬ

 ДАТА

Рисунок П8 – Аналитический отчет измерения содержания DDTPZ в экстрагированном масле M8–Г2К по методике ASTM E2412-04

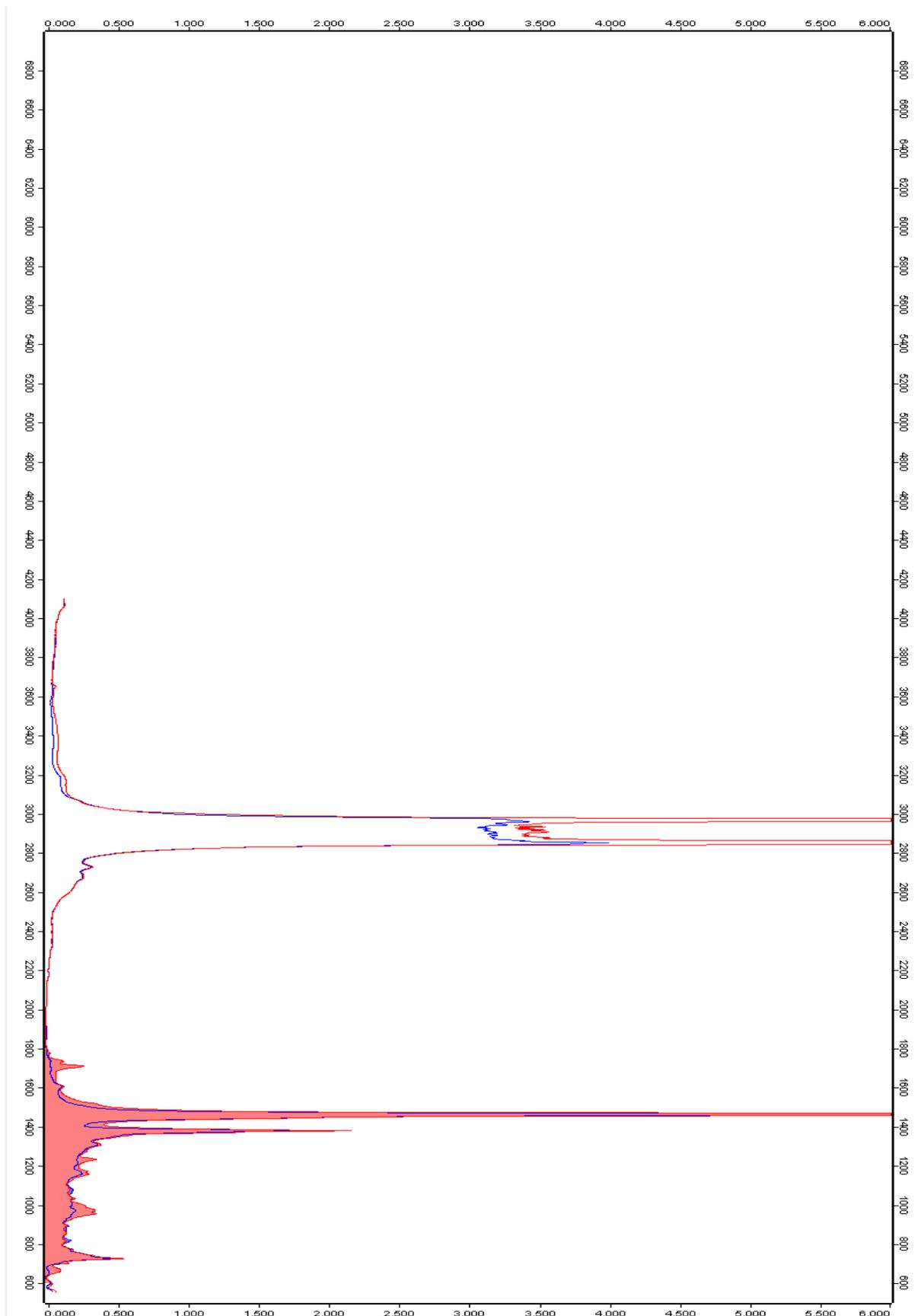


Рисунок П9 – ИК – спектры товарного и экстрагированного масел марки Shell Rimula Super FE. Красный – товарное масло, синий – экстрагированное

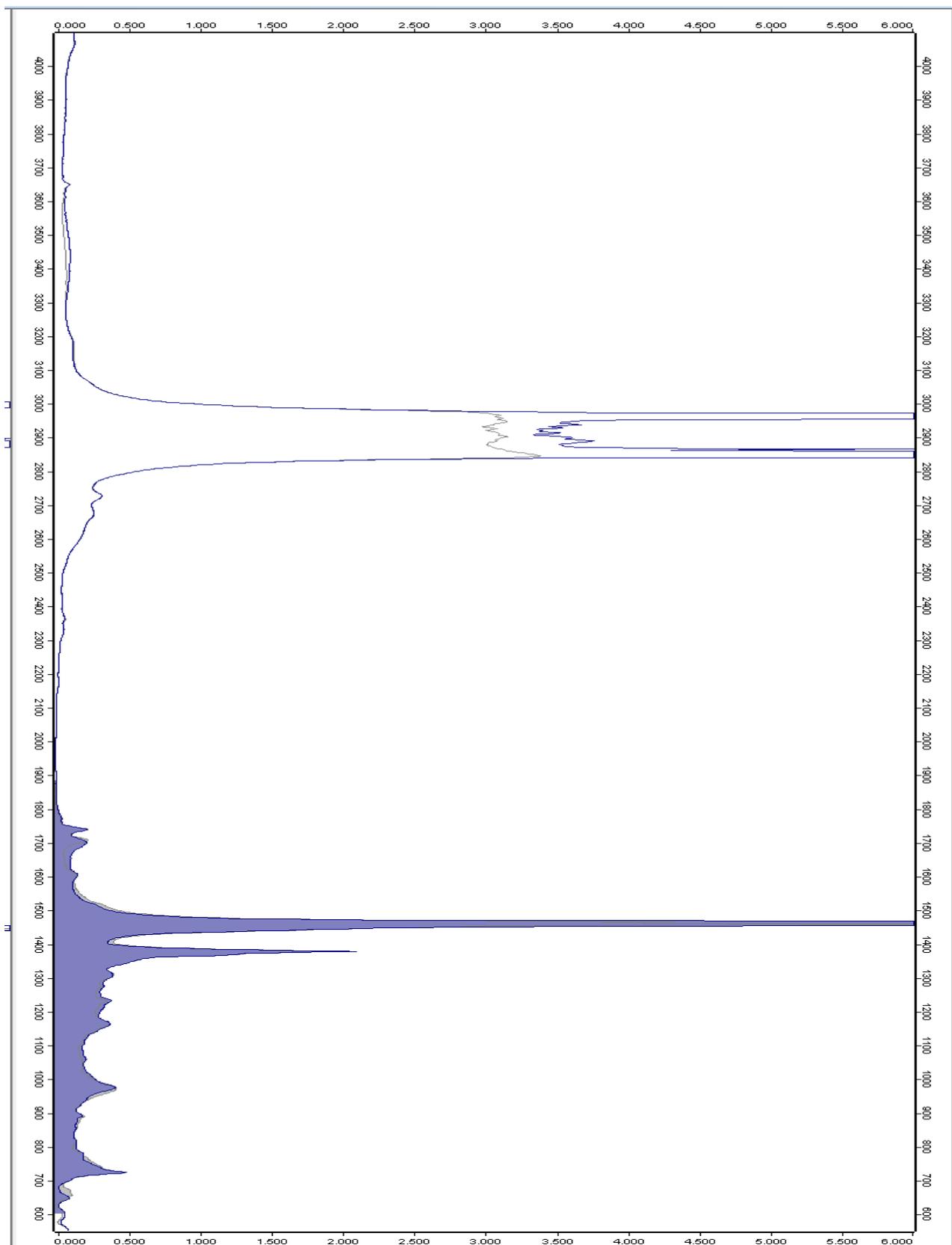


Рисунок П10 – ИК – спектры товарного и экстрагированного масел марки Valvoline Premium Blue E.

Серый – товарное масло, синий – экстрагированное

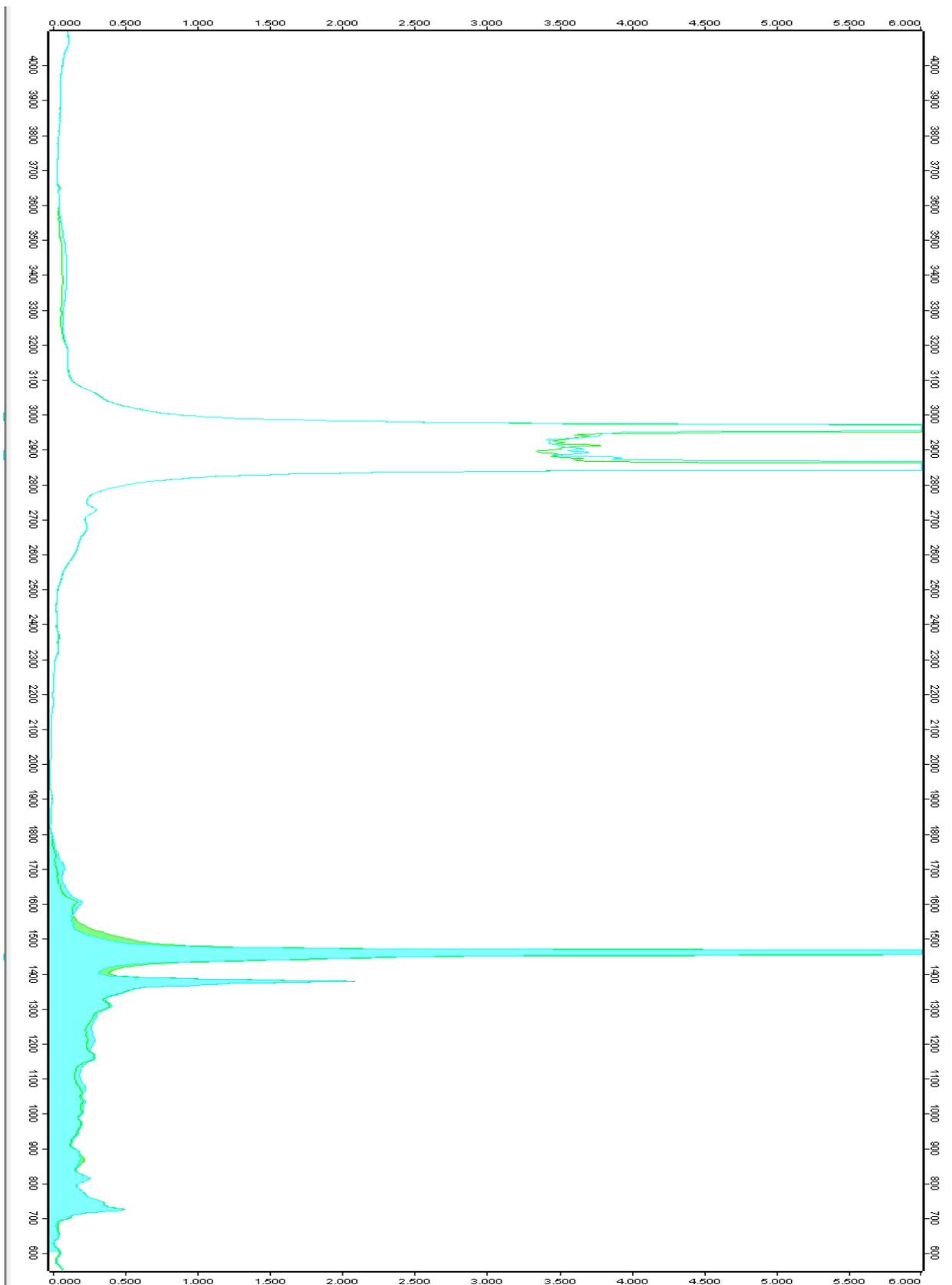


Рисунок П11 – ИК – спектры товарного и экстрагированного масел марки М-10 ДМ. Зелёный – товарное масло, голубой – экстрагированное

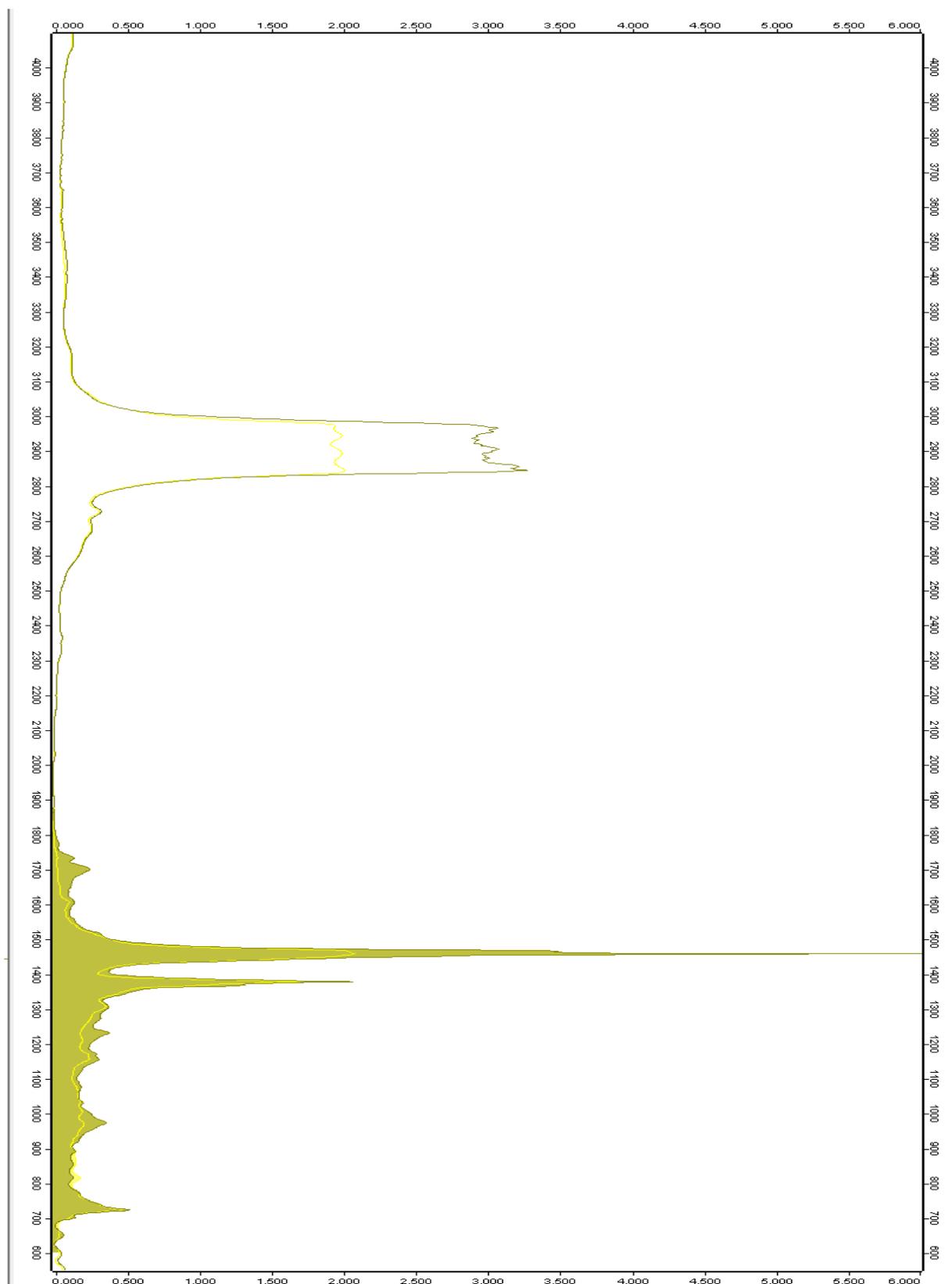


Рисунок П12 – ИК – спектры товарного и экстрагированного масел марки М8-Г2К. Жёлтый – товарное масло, горчичный – экстрагированное



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:18:03

Страница : 1 из 1

Дата измерений : 05.04.2016 13:20:19

Имя пользователя : Pochkaylo

Тип контейнера[Manual Mode]

Номер пробы : i-40

Идентификатор пробы : метод измерения	Позиция пробы : 0		
.	Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum		
TBN: mgKOH/g	N/A		0.2364
Gasoline (abs/mm2)	N/A		0.0150
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)	N/A		1.2350
Sulfate By-Products (abs/mm2)	N/A		12.1750
Diesel Fuel (absorbance)	N/A		254.4000
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)	N/A		10.9100
Nitration By-Products (abs/0.1mm)	N/A		-0.0140
Oxidation By-Products (abs/mm2)	N/A		2.6900
Soot %	N/A		-0.2235
Water (abs/mm2)	N/A		4.0510

 ПОДПИСЬ

 ДАТА

Рисунок П13 – Аналитический отчет измерения содержания DDTPZ в
чистом масле И –40 по методике ASTM E2412-04



Аналитический отчет измерения масла

Дата : 22.04.2012 0:16:05

Страница : 1 из 1

Имя пользователя : Pochkaylo

Номер пробы : i-40 A 0.5zddp

Дата измерений : 05.04.2016 13:28:34

Тип контейнера[Manual Mode]

Идентификатор пробы : метод измерения	Позиция пробы : 0		
.	Direct Trending Crankcase - ASTM Petroleum		
TBN: mgKOH/g	N/A		5.0714
Gasoline (abs/mm2)	N/A		0.0140
Ethylene Glycol (Antifreeze) (abs/mm2)	N/A		0.6490
Sulfate By-Products (abs/mm2)	N/A		15.3510
Diesel Fuel (absorbance)	N/A		244.3000
Antiwear (ZDDP) (abs/mm2)	N/A		23.4890
Nitration By-Products (abs/0.1mm)	N/A		-0.0120
Oxidation By-Products (abs/mm2)	N/A		1.5840
Soot %	N/A		-0.2210
Water (abs/mm2)	N/A		4.6210

 ПОДПИСЬ

 ДАТА

Рисунок П14 – Аналитический отчет измерения (по методике ASTM E2412-04) содержания DDTPZ в чистом масле И –40, с добавлением 0,5 %

синтези-

рованного дигексадецилдитиофосфата цинка