

УДК 621.831.004.55

DOI:10.18372/0370-2197.1(106).19838

В. Б. МЕЛЬНИК¹, Д. В. ЛЕУСЕНКО¹, О.В. РАДЬКО²¹ Державний університет “Київський авіаційний інститут”, Україна² Національний університет оборони України, Україна**АНАЛІЗ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПОВЕРХНЕВИХ ТРИБОПЛІВОК, УТВОРЕНИХ В ЛОКАЛЬНОМУ КОНТАКТІ ЗУБЧАСТИХ ПЕРЕДАЧ ПІСЛЯ ПРИПРАЦЮВАННЯ В МАСЛЯНОМУ СЕРЕДОВИЩІ З КАРБОНОФТОРИДНИМИ ПРИСАДКАМИ**

Методами бомбардувальної ОЖЕ-спектроскопії встановлено вміст хімічних елементів та їх розподіл за глибиною органічних плівок СОП для індустриальних масел серії ІТД різної в'язкості без присадок та з хімічно активними присадками. Показано, що до складу плівки СОП входять, в основному, сполуки елементів С, О, Н. Плівки СОП інтенсивніше формуються в умовах тертя, в середовищі з більш в'язким маслом, містять більшу кількість вуглецю і кисню. Методами метало-фізичного аналізу поверхонь, після тертя в КФ-містких середовищах, виявлені в поверхневому шарі групи CF_2/CF_3 а також металофторидні сполуки типу MeF_3 . Причому перші, володіючи екрануючою дією, локалізують у собі зсувні деформації, внаслідок чого значно знижуються втрати на тертя контактуючих поверхонь, а другі підвищують протизносні та протизадирні властивості пар тертя, за рахунок утворення хімічно модифікованого фтором на глибину близько 5 мкм протизносного поверхневого шару.

Ключові слова: ефективність масляної дії, карбонфторидні присадки, оливи, товщина мастильного шару, самогенеруючі органічні плівки СОП, метод бомбардувальної спектроскопії

Одним з небагатьох методів, що дозволяють оцінювати вміст хімічних елементів у поверхневому шарі фізично адсорбованих та хімічно сорбованих елементів з мастильного середовища, є метод бомбардувальної спектроскопії.

Метод також дозволив оцінити розподіл хімічних елементів за товщиною шару, використовуючи поступове травлювання іонами аргону та одночасною зйомкою електронного спектру складу шару.

Методика дослідження. Умови роботи аргонного джерела іонів:

- енергія іонного пучка $E = 8$ КэВ при струмі пучка $I = 50$ мкА;
- струм фокусування $I = 4$ мкА.

На перших етапах травлення проводили східчасто через 1-2 хв. Навіть через 10 хв травлення проводили разом із записом спектра.

Умови зйомки спектрів та позначення параметрів приладу такі:

$E_p = 1,5$ КэВ – енергія первинних електронів;

$I_0 = 100$ мА - струм електронів, що реєструється в ланцюзі зразка, при даній E_p ;

$S = 100 \times 3$ – чутливість синхронного детектора;

т.с. = 10с. - Постійна часу;

$M = 14$ еВ - напруга модуляції;

$t = 10$ хв. - Час сканування;

$U = 3,7$ кВ. – напруга на каналному електронному помножувачі;

$N(E)$ – амплітуда сигналу з розподілу електронів за енергіями при заданому значенні E ;

$N(E)/dE$ – час, похідна амплітуди сигналу (швидкості рахунку).

Досліджувалися поверхневі плівки, отримані в результаті тертя при коченні зі ковзанням в індустріальних оліях серії ІТД з присадками і без присадок, що відрізняються в'язкістю в 10 разів.

Обговорення результатів. Загальною для електронних спектрів є наявність двох зон. Зона плівки СОП та зона безпосередньо пов'язана з основою сплаву – залізом. Плівка СОП містить, як правило, елементи С, О, Н. Залежно від складу присадок та навколишнього середовища в поверхневій плівці виявляється азот.

Максимальний вміст у СОП вуглецю забезпечує більш в'язке масло ІТД-680. Для малов'язкого масла ІТД-68 спостерігається значний вміст кисню в основі сплаву. Більш крутий характер розподілу кисню відповідає маслам із присадками.

Максимальний час травлення СОП відповідає маслам більшої в'язкості. Збільшення часу травлення СОП іонами аргону пояснюється більшою енергією зв'язку, створенням вторинних структур тертя більшої міцності, що містить менше дефектів будови, що обмежують дифузії кисню та азоту поверхні розділу.

Узагальнюючи проведені дослідження, можна зробити висновок, що плівки СОП інтенсивніше формуються, в даних умовах тертя, в середовищі з більш в'язким маслом, містить більшу кількість вуглецю та кисню, мають спадаючий характер концентрації до поверхні сплаву (сталі).

Плівки СОП, сформовані в більш в'язких мастилах, по інтенсивності зв'язку в кілька разів перевищують плівки, утворені в малов'язких оливах і оливах без присадок.

Для малов'язких масел спостерігається значна дифузія кисню через СОП вглиб металу, що свідчить про більш (дефектну) пухку будову СОП, що формуються в малов'язких маслах.

Механізм змащувальної дії карбонофторидних присадок. Механізм утворення хемосорбційних плівок присадками карбонофторидів багато в чому схожий на механізм утворення органічних плівок вуглеводнями оливи. Утворення плівок компонентами олії відбувається в умовах конкуренції за місце на поверхні між вуглеводнями оливи та фторвуглецевими сполуками КФ-присадки. Ця конкуренція діє в основному під час хемосорбції, і в ній можуть брати участь як активні елементи присадки (насамперед фтор), так і компоненти оливи. Антисадирна ефективність трибоплівки, що утворилася в результаті такої конкуренції, залежатиме від найбільш активної речовини фтору, переможця в конкурентній боротьбі:

Можна вважати встановленим існування двох механізмів виникнення плівок на металевих поверхнях:

- шляхом хемосорбції молекул КФ-присадки на поверхні тертя;
- шляхом хімічної реакції активного фтору із металевою поверхнею під дією тепла тертя.

Імовірно, у загальному вигляді механізм мастильної дії КФ-присадки складається з наступних процесів, рис.1.

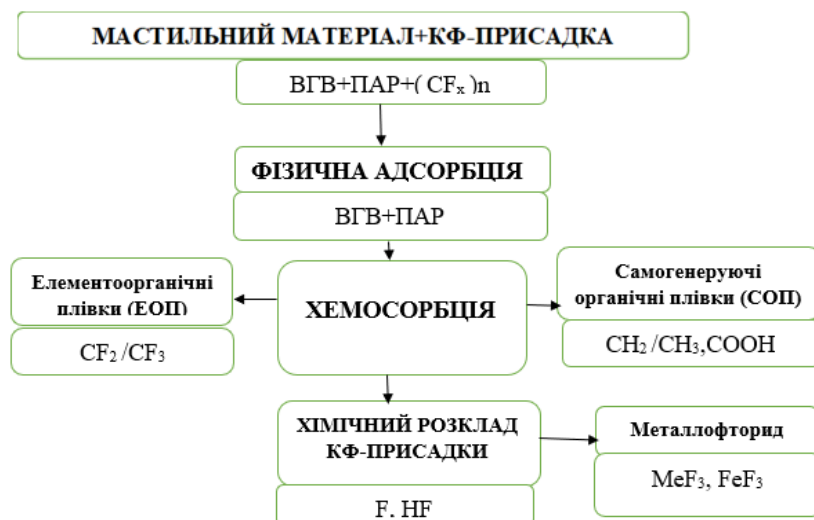


Рис. 1. Схема механізму змащувальної дії масляних середовищ з карбонофторидними присадками.

1. Фізичної адсорбції полярно-активних молекул оливи та ПАР на поверхні тертя.
2. Хемосорбції.
3. Хімічного розкладання молекул КФ-присадок за підвищених температур.
4. Хімічної взаємодії найбільш активних продуктів розкладання КФ-присадок із металом поверхні тертя (хімічне модифікування поверхонь тертя).

Обидва механізми утворення плівок не виключають, а навпаки, у багатьох випадках доповнюють один одного: спочатку відбувається хемосорбція, потім, в умовах тертя, після досягнення досить високої температури хемосорбована сполука вступає в реакцію з металом. [6]

Підтвердженням тому можуть бути результати дослідження поверхонь після тертя у фторвуглецевмісній суміші під рентгенівським фотоелектронним спектроскопом, наведені в [1], які показали два яскраво виражених піку величин F, - один у точці 664 еВ (зв'язувальна енергія), яка відповідає фториду заліза, а інший - у точці 665 еВ, завдяки групам CF₂/CF₃, органічної фторованої суміші [2,3].

При хімічній реакції КФ/ - присадок з металевою поверхнею спочатку має відбутися їхнє розкладання під дією тепла в зоні контакту. У цьому утворюються порівняно прості речовини - F фтор і фтористий водень HF. Ці речовини, взаємодіючи з поверхнею тертя будуть утворювати на ній плівки нових хімічних сполук металофториди MeF₃. Мікрорентгенівський фазовий аналіз поверхневого шару зразків після припрацювання в дизельному паливі ДЗ+1% КФ-присадки, проведений на установці ДРОН-3, показав наявність модифікованого поверхневого шару, для якого виявлено утворення фази FeF₃ (1,69; 1,87; 3, 74 Å).

Аналіз хімічного складу поверхневих плівок, утворених в локальному контакті зубчастих передач після припрацювання в масляному середовищі з карбонофторидними присадками. На рис.(2-4) наведені мікрофотографії поверхонь тертя, отримані на електронному мікроскопі Camscan-4", після припрацювання в трансмісійній олії ТАП-15 та масляному середовищі з 1% КФ-

присадки, що підтверджують наявність поверхневих плівок. Аналіз спектрограм хімічного складу плівки на вихідній поверхні сталі 40X (рис.2.) та зразках, що працювали в маслі ТАП-15 (рис. 3) та масляному середовищі з 1% КФ-присадки (рис. 4), показали наступне:

- на вихідній поверхні не виявлено підвищеного вмісту будь-яких елементів, крім заліза та хрому, що природно для сталі 40X;
- після роботи в масляному середовищі з КФ-присадкою і формування плівок, вміст хрому і заліза в поверхневому шарі в порівнянні з вихідним зменшувалося, отже, КФ-присадка здатна формувати хемосорбційні плівки, що мають захисну дію, що екранує, що оберігає тертьові деталі від безпосереднього контакту.

У поверхневому шарі після тертя в трансмісійній олії ТАП-15 зменшення заліза та хрому не виявлено, водночас з'явився незначний вміст сірки, хлору, калію. Наявність цих елементів пояснюється присутністю в маслі ТАП-15 хімічно активних галогенвмісних присадок. Можливо, ці присадки (зокрема сірчана) починають інтенсивно утворювати на поверхні сульфідні плівки при температурі вище 200°C [5,6]. Описувані дослідження були проведені при помірних температурах, очевидно, цим і пояснюється настільки незначний вміст сірки та інших елементів.

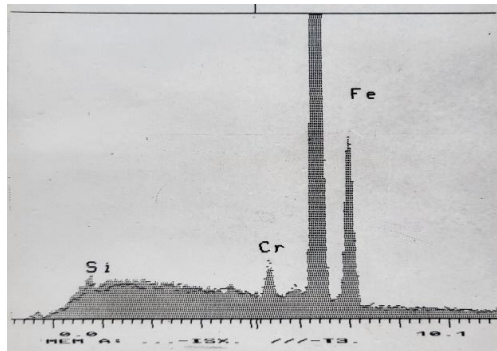


Рис. 2. Спектрограма вихідної поверхні зразків із сталі 40X



Рис. 3. Мікрофотографія і спектрограма хімічного складу поверхні зразка зі сталі 40X після роботи в маслі ТАП-15



Рис.4. Мікрофотографія та спектрограма хімскладу поверхні зразка зі сталі 40Х після приробітку в дизельному паливі з 1% КФ-присадки

Найбільш поширеними присадками в трансмісійних оліях є сульфол, ОТ-І, ОТП, ПЗ-6/9, ЛЗ-23К та ін у зв'язку з тим, що деякі з них (наприклад, ЛЗ-23К) є продуктом взаємодії ізопропілксантогенату калію з дихлоретаном можливе утворення на поверхні складних хімічних сполук, що містять поряд з хлором і сіркою калій. Присадка ЛЗ-23К застосовується у маслі ТАП-15. Практично не змінений вміст заліза в поверхневому шарі в порівнянні з вихідним дозволяє припустити, що сірка, хлор та інші елементи знаходяться в поверхневому шарі не в чистому вигляді, а у вигляді хімічних сполук з залізом.

Крім зменшення вмісту в поверхневому шарі заліза та хрому виявлено підвищений вміст фтору. Присутність фтору по глибині від вільної поверхні визначалося з видалення матеріалу поверхневого шару при бомбардуванні іонами аргону (обдування аргоном). Сліди фтору пропадають на глибині від поверхні 0,005 мм. Отже, товщина хімічно модифікованого КФ-присадками шару становить близько 5 мкм.

Таким чином, аналізуючи наведені вище літературні дані та власні металофізичні дослідження, можна припустити, що дві фази реакції КФ - присадок у процесі тертя, мабуть, відіграють велику роль у механізмі мастила хемосорбційні плівки є модифікатором тертя, а металевий фторид знижує інтенсивність зношування.

Висновки. 1. На підставі адсорбційно-хімічної теорії запропоновано модель механізму мастильної дії КФ-містять середовищ, що складається з наступних процесів: фізичної адсорбції КФ-присадок та полярно-активних молекул олії; хемосорбції фторвуглецевих сполук на поверхні тертя УГВ олії з утворенням на поверхні органічних плівок СОП та КФ-присадки з утворенням елементоорганічних плівок ЕОП; хімічного розкладання присадки та взаємодії продуктів розкладання з металом поверхні тертя з утворенням металофторидних сполук.

2. Методами бомбандувальної ОЖЕ-спектроскопії встановлено вміст хімічних елементів та їх розподіл за глибиною органічних плівок СОП для індустриальних масел серії ІТД різної в'язкості без присадок та з хімічно активними присадками. Показано, що до складу плівки СОП входять, в основному, сполуки елементів С, О, Н. Плівки СОП інтенсивніше формуються в умовах тертя, в середовищі з більш в'язким маслом, містять більшу кількість вуглецю і кисню. Плівки СОП, сформовані в більш в'язких оліях, за міцністю зв'язку в кілька разів перевищують плівки, утворені малов'язкими оліями, що мають більш пухку (дефектну) будову за рахунок дифузії кисню через СОП углиб металу.

3. Сучасними методами металофізичного аналізу поверхонь, після тертя в

КФ-містьких середовищах, виявлені в поверхневому шарі групи CF_2/CF_3 а також металофторидні сполуки типу MeF_3 . Причому перші, володіючи екрануючою дією, локалізують у собі зсувні деформації, внаслідок чого значно знижуються втрати на тертя контактуючих поверхонь, а другі підвищують протизносні та протизадирні властивості пар тертя, за рахунок утворення хімічно модифікованого фтором на глибину близько 5 мкм протизносного поверхневого шару.

Список літератури

1. Basset D., Hermant M., Martin J. Oil-soluble fluorinated compounds as antiwear and antifricition additives. ASLE, Transactions, v.27, №4, 1984.

2. Мельник В.Б. Адсорбційно-хімічна модель механізму змащувальної дії карбонофторидних присадок / Мельник В.Б., Нечипорук В.В., // Проблеми тертя та зношування: зб. наук. праць. К.: НАУ, 2014. №62. С.104-108.

3. Леусенко Д.В. Вплив фторвуглецевих сполук на антифрікційні та протизносні властивості трибосполучень//Проблеми тертя на зношування, 2024. №1(102). С.84-90.

4. Fujita H, Glovnea RP, Spikes HA. Study of zinc dialkydithiophosphate antiwear film formation and removal processes, part I: Experimental. Tribol Trans. 2005;48(4):558–66.

5. Zhang J, Spikes H. On the Mechanism of ZDDP Antiwear Film Formation. Tribol Lett. 2016;63(2):1–15.

6. Мельник В.Б. Фізико-хімічна модель механізму змащувальної дії присадок у локальному контакті зубчастих передач. Modern methods, innovations and experience of practical application in the field of technical sciences: proceedings of the international research and practice conference. (December 27-28, 2017.) Radom, (Republic of Poland) 2017. P. 126-130.

Стаття надійшла до редакції 03.02.2025.

Мельник Володимир Борисович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри прикладної механіки та інженерії матеріалів, Державний університет «Київський авіаційний інститут», м. Київ Україна, nau12@ukr.net. <https://orcid.org/0000-0003-4379-654X>.

Леусенко Дар'я Володимирівна – аспірантка кафедри прикладної механіки та інженерії матеріалів, Державний університет «Київський авіаційний інститут», м. Київ, nau12@ukr.net. <https://orcid.org/0000-0001-8024-6104>.

Радько Олег Віталійович – канд. техн. наук, старший науковий співробітник, доцент, професор кафедри авіації Інституту авіації та протиповітряної оборони Національного університету оборони України; м. Київ, Україна; Email: radlviv@ukr.net.

V. B. MELNYK, , D. V. LEUSENKO, O. V. RADKO

ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SURFACE TRIBOFILMS FORMED IN LOCAL CONTACT OF GEAR TRANSMISSIONS AFTER RUNNING IN AN OIL ENVIRONMENT WITH CARBONFLUORIDE ADDITIVES

The content of chemical elements and their distribution along the depth of organic films of SOP for industrial oils of the ITD series of different viscosities without additives and with chemically active additives were determined by bombardment OGE spectroscopy methods. SOP films are formed more intensively under friction conditions, in an environment with a more viscous oil, and contain a greater amount of carbon and oxygen. By methods of metallophysical analysis of surfaces, after friction in CF-containing environments, CF₂/CF₃ groups and also metal fluoride compounds of the MeF₃ type were detected in the surface layer. Moreover, the former, having a shielding effect, localize shear deformations, as a result of which friction losses of contacting surfaces are significantly reduced, and the latter increase the anti-wear and anti-seize properties of friction pairs, due to the formation of an anti-wear surface layer chemically modified with fluorine to a depth of about 5 microns.

Keywords: oil action efficiency, carbonofluorocarbon additives, oils, lubricating layer thickness, self-generating organic films SOP, bombardment spectroscopy method

References

1. Basset D., Hermant M., Martin J. Oil-soluble fluorinated compounds as antiwear and antifriction additives. ASLE, Transactions, v.27,№4, 1984.
2. Melnyk V.B. Adsorption-chemical model of the mechanism of lubricating action of carbonofluoro additives / Melnyk V.B., Nechyporuk V.V., // Problems of friction and wear: collection of scientific works. K.: NAU, 2014. №62. P.104-108.
3. Leusenکو D.V. The influence of fluorocarbon compounds on the antifriction and antiwear properties of tribocompounds//Problems of friction and wear, 2024. №1(102). P.84-90.
4. Fujita H, Glovnea RP, Spikes HA. Study of zinc dialkydithiophosphate antiwear film formation and removal processes, part I: Experimental. Tribol Trans. 2005;48(4):558–66.
5. Zhang J, Spikes H. On the Mechanism of ZDDP Antiwear Film Formation. Tribol Lett. 2016;63(2):1–15.
6. Melnyk V.B. Physico-chemical model of the mechanism of lubricating action of additives in local contact of gear gears. Modern methods, innovations and experience of practical application in the field of technical sciences: proceedings of the international research and practice conference.(December 27-28, 2017.) Radom, (Republic of Poland) 2017. P. 126-130.

Melnyk Volodymyr Borisovich – PhD in Engineering, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Applied Mechanics and Materials Engineering, State University "Kyiv Aviation Institute", Kyiv, Ukraine, nau12@ukr.net. <https://orcid.org/0000-0003-4379-654X>.

Leusenکو Darya Volodymyrivna – PhD student, Department of Applied Mechanics and Materials Engineering, State University "Kyiv Aviation Institute", Kyiv, nau12@ukr.net. <https://orcid.org/0000-0001-8024-6104>.

Radko Oleh Vitalioivych - PhD, Senior Researcher, Associate Professor; Professor National Defense University of Ukraine Kyiv, Ukraine. Email: radlviv@ukr.net. . <https://orcid.org/0000-0002-6391-5713>