

**ПОВЕРХНОСТНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ
ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ
ФТОРУГЛЕРОДНЫМИ ПАВ**

Мария Юрьевна Карелина, д-р пед. наук, проф., karelinamu@mail.ru,
МАДИ, Россия, 125319, Москва, Ленинградский пр., 64

***Аннотация.** В статье рассматриваются методы снижения износа поверхности в трибосопряжениях путем модификации поверхностей трибосопряжений фторуглеродными поверхностно-активными веществами, а также технология нанесения защитной молекулярной пленки, метод электролитического фторирования и реакция сополимеризации.*

***Ключевые слова:** эксплуатационный ресурс, технология поверхностно-энергетической модификации поверхностей, перфторкарбоновые кислоты, электролитическое фторирование, фотохимическая сополимеризация.*

**SURFACE-ENERGY MODIFICATION OF TRIBOUNIT AREA
BY MEANS OF FLUOROCARBON SURFACE ACTIVE MATERIALS**

Maria Yu. Karelina, Dr.Sc., professor, karelinamu@mail.ru,
MADI, 64, Leningradsky Prosp., Moscow, 125319, Russia

***Abstract.** The article examines the method of working surface wear reduction in tribounits by modifying surfaces in a surface-energy way by means of fluorocarbon surface-active materials. It also describes the technology of applying a protective molecular film, as well as the method of electrolytic fluoridation, and also the copolymerization reaction.*

Keywords: *service life, technology of surface-energy modification of an area, perfluorocarboxylic acids, electrolytic fluoridation, photochemical copolymerization.*

Введение

Для повышения эксплуатационного ресурса, снижения расходов на техническое обслуживание и ремонт, экономии горючесмазочных материалов при эксплуатации машин, механизмов и оборудования особое значение приобретает проблема уменьшения износа рабочих поверхностей в трибосопряжениях.

Одним из направлений решения этой задачи является технология поверхностно-энергетической модификации поверхностей. Для этой цели применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые обладают необходимыми для этого свойствами благодаря тому, что в их молекулах связаны противоположные по своей природе фрагменты: гидрофильный, представляющий собой высокомолекулярную гетероатомную группировку; карбоксильная ($-\text{COO}-$) или сульфонатная группы или их модификации, и гидрофобный или органофильный, в качестве которого, как правило выступает достаточно длинный углеводородный радикал. При замене водорода на фтор в углеводородном радикале возникает высокая поверхностная активность вещества.

Уникальные свойства ПАВ с перфторированными радикалами (F-ПАВ) связаны с химической природой фтора и обусловлены особенностями молекулярного строения перфторрадикалов. Связь углерод-фтор является наиболее прочной среди связей, встречающихся в молекулах органических соединений. Энергия ее разрыва превышает 100 ккал/моль.

По своим «геометрическим» параметрам фтор ближе к водороду, чем любой другой элемент: его ковалентный радиус 0,064 нм и ван-дер-ваальсовый радиус 0,135 нм против 0,032 и 0,11 нм соответственно у водорода. Благодаря этому атомы фтора плотно обволакивают углеродную цепь, чем затрудняют проникновение практически любых реагентов к слабому звену молекулы – углерод-углеродной связи, не вызывая в то же

время ее растяжения. Кроме того, фтор является наиболее электроотрицательным элементом, а это означает, что среди органических соединений перфторированный радикал содержит углерод в состоянии максимальной степени окисления, что делает их устойчивыми к действию окислителей и, наоборот, придает им потенциально повышенную тенденцию к взаимодействию с восстановителями.

Все это позволяет получить плотную упаковку молекул на поверхности за счет адсорбции из раствора.

Полученная защитная молекулярная пленка (ЗМП) толщиной 3–4 нм позволяет снизить коэффициент трения в 3–4 раза, а поверхностную энергию до 1000 раз. Это обеспечивает поверхностям трибосопряжений антифрикционные и антиадгезионные свойства.

Сформированная ЗМП выдерживает температуру до 400°C, не разрушается при ударных нагрузках до 300 кг/см², не растворяется в углеводородных растворителях.

Технология нанесения ЗМП является уникальным средством по повышению ресурса работы машин в 1,5–10 раз за счет снижения коэффициента трения и износа поверхностей трибосопряжений и с успехом может быть применена в различных областях техники:

- в машиностроении (металлорежущий, штамповый, измерительный инструмент, пресс-формы, направляющие, вращающиеся опоры, редукторы станков и т.д.);
- в компрессорах и насосах всех типов (цилиндропоршневая группа, подшипники, коленчатые валы, поршневые кольца и т.д.);
- в автомобильной и тракторной технике (двигатели, трансмиссия, гидросистемы, уплотнительные манжеты, подшипники и т.д.);
- в городском транспорте (ходовая часть троллейбусов, трамваев и т.д.);
- в железнодорожном транспорте (дизели локомотивов, опоры колесных пар, редукторы, компрессоры, гидросистемы, опоры электродвигателей, генератор и т.д.).

Технология поверхностно-энергетической модификации F-ПАВ из всех известных технологий нанесения износостойких покрытий и методов повышения износостойкости узлов и деталей наиболее универсальна,

применима к деталям любой формы из самых различных материалов (сталь, чугун, бронза, латунь, алюминий, пластмасса, резина, керамика и др.) и позволяет получить комплекс свойств поверхности, не достижимый для других технологий [1].

При этом механические свойства (твердость, шероховатость и т.п.) и линейные размеры деталей не меняются. Процесс нанесения ЗМП на поверхность экологически безопасный, технологичный и экономичный.

Технология позволяет осуществить модификацию рабочих поверхностей трибосопряжений как в процессе изготовления деталей в качестве финишной операции, так и в процессе эксплуатации, используя в качестве промежуточной технологической среды рабочее масло, которым смазывается трибосопряжение для доставки к рабочим поверхностям модифицирующих композиций.

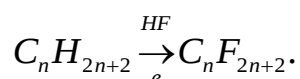
Наибольшее распространение среди F-ПАВ получили перфторкарбоновые кислоты [2].

Перфторкарбоновые кислоты (ПФКК) вместо углеводородных цепей содержат фторуглеродные цепи, которые получают в результате синтеза.

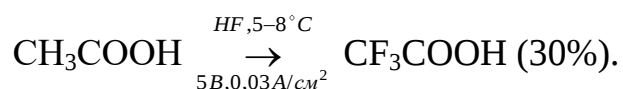
Существует несколько способов получения ПФКК.

Электролитическое фторирование

При проведении электролиза в ванне, содержащей безводный фторид водорода (HF), KF или другой электролит, на никелевом аноде при низком напряжении (~ 6В) осуществляют фторирование органического соединения с образованием перфторсоединения. Этот метод позволяет получить производные фторуглеродов из углеводородов в одну стадию:



Недостатком данного метода является образование значительного количества продуктов деструкции. Поэтому он удобен для фторирования низкомолекулярных соединений, например трифторуксусной кислоты CH_3COOH [150].



Реакция сополимеризации гексафторпропилена и кислорода в присутствии инициатора фтора. Основные параметры

Периодический способ получения фторангидрида перфторкарбоновой кислоты фотохимической сополимеризацией гексафторпропилена с кислородом, барботируемым через массу мономера до конверсии последнего не более 30%. Выход фторангидрида на прореагировавший мономер составляет 90%. Увеличение конверсии гексафторпропилена приводит к резкому снижению выхода целевого продукта. Способ имеет низкую производительность и ограниченную возможность регулирования молекулярной массы фторангидрида.

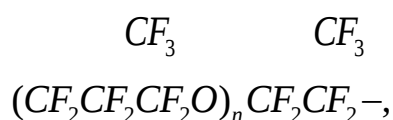
Более производительным является способ получения фторангидрида сополимеризацией гексафторпропилена с кислородом при $-30...-65^{\circ}\text{C}$ в присутствии инициатора полимеризации, в качестве которого используют УФ-облучение (фотохимическая сополимеризация). Процесс осуществляют непрерывно, реакционную массу выводят из зоны реакции потоком гексафторпропилена, непрерывно циркулирующим со скоростью 0,2...1,0 л/ч на 1 л объема.

Фторангидрид выделяют путем нагревания смеси от -20°C до $+50^{\circ}\text{C}$, низкомолекулярные газообразные побочные продукты отделяют от гексафторпропилена охлаждением газовой фазы при температуре $-120...-60^{\circ}\text{C}$. Гексафторпропилен возвращают в зону реакции. Данный способ имеет высокую производительность и неограниченную конверсию гексафторпропилена в целевой продукт. Получаемые соединения фторангидрида карбоновой кислоты имеют общую формулу: $R_F R'_F \text{COF}$,

$$R_F - \text{CF}_3\text{O}-, \text{C}_2\text{F}_5\text{O}-, \text{C}_3\text{F}_7\text{O}-, \text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-, \quad (1)$$

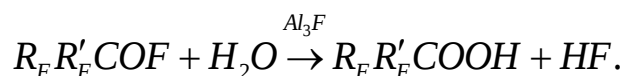
где

$$R'_F - (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n \text{CF}-, (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n \text{CF}_2-,$$



где $n = 8...55$.

Указанными способами получают соединения, которые затем превращают в высокомолекулярные перфторкарбоновые кислоты по следующей реакции [3].



Оценка эффективности технологии поверхностно-энергетической модификации поверхностей трибосопряжений была проведена на подвижном составе

Оценку технического состояния трамваев и троллейбусов, прошедших плановое техническое обслуживание и ремонт, а также в процессе эксплуатации для определения мест повышенного трения в сопряжениях тяговой передачи, можно получить замером сопротивления движению. Следует также учитывать, что уровень сопротивления движению тесно связан с величиной потребления электроэнергии, так как расход ее во многом зависит от состояния трибосопряжений.

Сопротивление движению складывается из внешнего сопротивления, которое оказывает дорога и воздушная среда движению подвижного состава, и внутреннего, оказываемого контактирующими поверхностями сопряженных деталей подвижного состава.

Во время приработки поверхностей сопряжений внутреннее сопротивление движению несколько выше принятого для подвижного состава данного типа.

Поэтому окончание процесса приработки можно также контролировать по величине сопротивления движению.

На внутреннее сопротивление движению подвижного состава оказывают влияние качество технического обслуживания и ремонта, своевременность выполнения осмотров и ремонтов и, в первую очередь, выполнения смазочно-регулирующих работ. Уровень внутреннего сопротивления движению отражает полноту выполнения требований правил технической эксплуатации и проявляется интенсивностью износа поверхностей сопряжений, потребностью в запасных частях, объемом текущего ремонта, отказами в работе. Внутреннее сопротивление движению отражается на величине потребления электроэнергии на движение и эксплуатационных расходах.

Снижение удельного сопротивления движению на 1% обеспечивает снижение расхода электроэнергии на движение на 0,4% [4].

На величину удельного сопротивления движению влияет трение в сопряжениях вращающихся деталей центрального редуктора, бортовых редукторов и т.д. Таким образом, оценка удельного сопротивления движению позволяет косвенным образом оценить техническое состояние эксплуатируемого подвижного состава.

Сопротивление движению, если не учитывать сопротивление воздуха, пропорционально весу подвижного состава. Поэтому и удельное сопротивление движению определяют с учетом веса подвижного состава [5]. Полное сопротивление движению:

$$W = \frac{100 \cdot KQ}{9,81} a,$$

где K – коэффициент инерции вращающихся масс; Q – вес подвижного состава, т; a – замедление, м/с².

На практике часто вполне достаточно определить удельное сопротивление движению экспериментальным путем.

Измерение удельного сопротивления движению можно вести несколькими методами. Наибольшее распространение получил метод выбега. В режиме выбега (движении по инерции) удельное сопротивление движению равно:

$$\omega = \frac{1000 \cdot K}{9,81} a. \quad (2)$$

Замедление подвижного состава:

$$a = \frac{S}{t^2},$$

где S – длина пути на выбега, м; t – время выбега, с.

Подставляя значение выбега в формулу (2) получим:

$$\omega = \frac{1000K \cdot S}{9,81t^2}.$$

Зная коэффициент инерции вращающихся масс, который можно принять равным 1,15 для трамвайного вагона и 1,2 для троллейбуса, и величину пути, пройденного трамваем или троллейбусом в режиме выбега

до полной остановки, а также время, затраченное на проследование этого пути, можно определить удельное сопротивление движению.

Современный троллейбус имеет удельное сопротивление движению около 12,0–12,5 кгс/тс в летнее время и 13,0–13,5 кгс/тс в зимнее; трамвай – 3–3,5 кгс/тс в летнее время и 5,0–4,6 кгс/тс в зимнее.

Методика замера удельного сопротивления движению трамвая и троллейбуса аналогична (рис. 1).

Для его выполнения необходим горизонтальный участок рельсового или дорожного пути протяженностью до 100 м; выполняют разметку пути с интервалом в 1 м для определения пройденного пути в режиме выбега. Испытания начинают с разгона трамвая или троллейбуса. Затем по команде испытателя переводят движение в режим выбега. Испытатель включает секундомер и одновременно фиксирует отметку пути начала выбега. При полной остановке испытываемого подвижного состава испытатель выключает секундомер и определяет по разметке длину пройденного пути. Это дает ему возможность по приведенной выше формуле определять удельное сопротивление движению. Обычно возможные варианты пройденного пути и затраты времени, рассчитанные по формулам, сводят в таблицы, которыми пользуются в процессе испытания. Таблицы позволяют, не производя расчетов, получать значение удельного сопротивления движению по установленным значениям пройденного пути и затраченного времени.

В качестве поверхностно-энергетического модификатора было использовано F-ПАВ (структурная формула [1]) как модификатор трения (в дальнейшем «Модификатор») [6].

Испытания проводились с целью определения эффективности «Модификатора» как добавки к трансмиссионному маслу в центральном и бортовых редукторах подвижного состава.

Замер удельного сопротивления движению (УСД) осуществлялся до введения «Модификатора» в трансмиссию подвижного состава и после определенного пробега, после чего был произведен расчет снижения УСД в процентах. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Снижение УСД, как было отмечено выше, влечет экономию энергозатрат на движение. В Черкесском троллейбусном управлении были проведены испытания по оценке экономического эффекта.

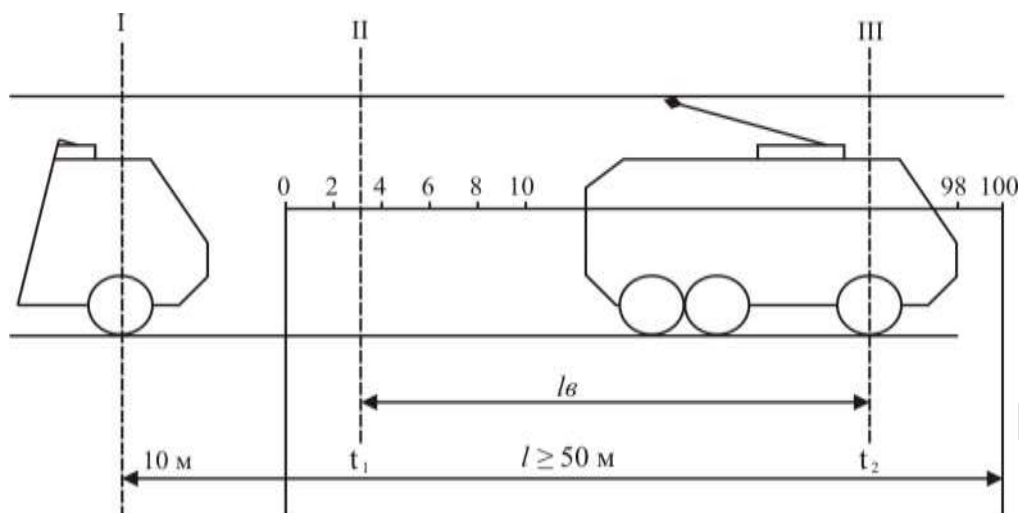


Рис. 1. Определение удельного сопротивления движению методом выбега:
I – момент начала разбега; II – момент включения секундомера при выбеге;
III – момент остановки вагона и секундомера (t_2)

Таблица 1

Определение удельного снижения УСД при введении «Модификатора»

Объект испытания	Пробег после введения «Модификатора»	Снижение УСД, %	Место проведения испытаний
Троллейбус ЗиУ-682 № 084	1250	35	Первое троллейбусное депо, г. Краснодар
	3240	32	
	5390	23	
	8140	37	
Троллейбус ЗиУ – 682 № 097	1440	42	
	2870	61	
Трамвай № 1224	1500	48	Трамвайное депо № 1 «Нижегородэлектротранс», г. Нижний Новгород
Трамвай Т-3 № 1705	1000	19	
Троллейбус № 1566	10000	31,5	

Таблица 2

Определение удельного снижения электроэнергии
при введении «Модификатора»

Объект испытания	Удельное снижение электроэнергии, %	Место проведения испытаний
Троллейбус № 39	18,56	Троллейбусное управление, г. Черкесск
Троллейбус № 10	6,25	
42 единицы троллейбусов	12,8	

На первом этапе были произведены измерения удельного расхода электроэнергии (УРЭ) до и после применения «Модификатора» в редукторах задних мостов в двух, оборудованных индивидуальными счетчиками электроэнергии, троллейбусах №39 и №40.

На этом этапе испытания проводились путем сравнения УРЭ на один километр пробега в период до и после введения «Модификатора» и обкатки каждого троллейбуса пробегом 1500 м, с учетом наполняемости пассажирами. Испытания проводились в течение месяца, результаты представлены в табл. 2

В дальнейшем эксплуатация троллейбусов № 39 и № 40 осуществлялась в течение восьми месяцев под наблюдением. За этот период было отмечено уменьшение шумов в заднем мосту при движении, а также уменьшение силы тока при начале движения троллейбуса; снижение силы тока, потребляемого электроприводом в период разгона.

В указанный период агрегаты трансмиссии отработали на маршрутах безотказно.

На втором этапе испытаниям подверглись 40 единиц подвижного состава. Календарный период с 25 июня по 25 июля был выбран так, чтобы максимально уменьшить влияние внешних факторов на точность проводимых измерений, так как в указанный период времени в Черкесске осадки редки, температура воздуха постоянна, плотность транспортных потоков на маршрутах с троллейбусным движением практически одинакова, что подтверждается отсутствием изменения средней эксплуатационной скорости троллейбусов за последние два года, количество перевозимых пассажиров стабильно.

Учет расхода электроэнергии на движение производился по данным штатных электросчетчиков на подстанциях после захода последнего троллейбуса в парк, затем вычислялся общий пробег всех троллейбусов за

сутки и удельный расход электроэнергии за эти сутки всеми троллейбусами управления.

Значение УРЭ сравнивалось со значением УРЭ в такое же время прошлого года, и снижение составило 12,8%.

Заключение

Таким образом, применение добавки «Модификатор» к трансмиссионным маслам в редукторах подвижного состава позволило уменьшить потери на трение в сопряжениях подвижного состава, что определяется уровнем снижения удельного сопротивления движению.

Вследствие этого, можно ожидать увеличения ресурса агрегатов трансмиссии и существенного снижения расхода электроэнергии на движение в среднем на 12%.

Список литературы

1. Гайдар, С.М. Характеристика и показатели наноматериалов для снижения износа деталей сельхозмашин / С.М. Гайдар // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2009. – № 12. – С. 20–22.
2. Гайдар, С.М. Характеристика и показатели наноматериалов / С.М. Гайдар // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 2. – С. 26–28.
3. Гайдар, С.М. Применение нанотехнологий для повышения надежности машин и механизмов / С.М. Гайдар // Грузовик. – 2010. – № 10. – С. 38–41.
4. Коган, Л.Я. Эксплуатация и ремонт трамваев и троллейбусов / Л.Я. Коган. – М.: Транспорт, 1979. – 272 с.
5. Инструкция по измерению удельного сопротивления движению подвижного состава городского электрического транспорта. Бюллетень БР-2/13. Министерство жилищно-коммунального хозяйства РСФСР, Главное управление городского электрического транспорта, Производственное объединение «РОСРЕМЭЛЕКТРОТРАНС». – М., 1985. – 5 л.

6. Гайдар С.М. Перспективы применения нанотехнологий в двигателестроении / С.М. Гайдар, А.Г. Чумаков // Авиационно-космическая техника и технология. – 2009. – № 10(67). – С. 12–16.

References

1. Gajdar S.M. *Mehanizacija i jelektrifikacija sel'skogo hozjajstva*, 2009, issue 12, pp. 20–22.
2. Gajdar S.M. *Mehanizacija i jelektrifikacija sel'skogo hozjajstva*, 2010, issue 2, pp. 26–28.
3. Gajdar S.M. *Gruzovik*, 2010, issue 10, pp. 38–41.
4. Kogan L.Ja. *Jekspluatacija i remont tramvaev i trollejbusev* (Maintenance and repair of trams and trolleybuses), Moscow, Transport, 1979, 272 p.
5. Instrukcija po izmereniju udel'nogo soprotivlenija dvizheniju podvizhnogo sostava gorodskogo jelektricheskogo transporta, Bjulleten' BR-2/13. Ministerstvo zhilishhno-kommunal'nogo hozjajstva RSFSR, Glavnoe upravlenie gorodskogo jelektricheskogo transporta, Proizvodstvennoe obedinenie «ROSREMJeLEKTROTRANS», Moscow, 1985, 5 p.
6. Gajdar S.M., Chumakov A.G. *Aviacionno-kosmicheskaja tehnika i tehnologija*, 2009, issue 10(67), pp. 12–16.

Рецензент: Г.М. Розенблат, д-р физ.-мат. наук, проф. МАДИ

Статья поступила 30.12.2014