

УДК 621, 544

*Е. В. Берёзина*¹, *М. А. Шилов*²

**ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
МАСЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С МЕТАЛЛОМЕЗОГЕННЫМИ ПРИСАДКАМИ**

¹Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: elena_berezina@mail.ru
²Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина,
ул. Рабфаковская, 34, 153003 Иваново, Россия. E-mail: Mshilov@yandex.ru

Представлены результаты по применению металломезогенных комплексов в качестве присадок к смазочным материалам. Показано, что при введении уже 1 мас. % исследованных веществ в состав смазочного материала, используемого при обработке металлов резанием, стойкость инструмента значительно повышается. Данный эффект объясняется образованием высоко-ассоциированных форм молекул присадки (металломезогенных соединений) и снижением степени сдвига между слоями, а также повышением адсорбционных способностей смазочных материалов с включенными металломезогенными присадками.

Ключевые слова: самоорганизация, резание, регрессия, металломезогены, присадки.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.102

*Е. В. Berezina*¹, *М. А. Shilov*²

**INCREASE OF FIRMNESS OF THE CUTTING TOOL BY USING
OIL COMPOSITIONS WITH METAL-MEZOGENIC ADDITIVES**

¹Ivanovo State University,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia
E-mail: elena_berezina@mail.ru
²Ivanovo State Power University named after V. I. Lenin,
34 Rabfakovskaya St., Ivanovo, 153003, Russia
E-mail: Mshilov@yandex.ru

The results of application of metal-mesogenic complexes as lubricant additives are presented in the work. It is shown that introduction of 1 wt. % of the studied substances into lubricant composition, which was used for processing metals by cutting, leads to considerable increase of the cutting firmness of the tool. This effect is due to the formation of highly associated forms of additive molecules (metal-mesogenic compounds), the decrease of shift degree between the layers and the increase in the adsorption capacity of lubricants including metal-mesogenic additives.

Key words: self-organization, cutting, regression, metal mesogens, agents.

Введение

Усольцевой Н. В. с соавторами для смазочных композиций были предложены антифрикционные и противоизносные присадки, способные формировать колончатые структуры [1]. Этими авторами был сделан вывод, что в ряде случаев именно жидкокристаллическое фазовое состояние присадки колончатого типа приводит к улучшению условий трения в трибопаре. Отмечено, что при исчезновении у присадок при определенных условиях мезоморфных свойств одновременно наблюдается ухудшение трибологических характеристик исследуемых составов. Выявленные особенности в поведении присадок объясняются различными факторами: фазовым состоянием присадки в зоне трения, ее молекулярным строением и связанными с ним хемосорбционными и полимеризационными процессами на контактирующих поверхностях, возможностью протекания процессов комплексообразования и т. д. Основной вклад в улучшение триболотехнических характеристик вносится жидкокристаллическим фазовым состоянием с колончатой надмолекулярной структурой, возникающей в зоне трения при достижении температуры фазового перехода в мезофазу.

Известны трибологические исследования пар трения с твердыми смазочными покрытиями, производимыми в вакууме [1]. Эффект снижения коэффициента трения был получен при использовании в качестве твердого смазочного покрытия композиций с фталоцианинами никеля и олова. Известно, что фталоцианиновая пленка очень стойкая при повышенных температурах и обладает малым коэффициентом трения.

В связи с тем что мы рассматриваем в данной работе преимущественно процессы экстремального трения с ограниченным доступом смазочного материала (СМ), в нашу задачу входит использование таких веществ, которые работали бы в тонких смазочных слоях при тяжелых режимах трения, при схватывании или в процессах обработки резанием или давлением. В подобных процессах важна роль эпитропной мезофазы при формировании граничного смазочного слоя, поэтому мы обратили внимание на группу химических соединений дискотического молекулярного типа – производных фталоцианина, известных своей термостойкостью и способностью формировать термотропные и лиотропные мезофазы.

Эксперимент

Из аналитического обзора следует вывод, что практически отсутствуют систематические исследования эффективности пластичных СМ на операциях сверления металлов. Известно, что наиболее широкой областью применения ПСОТС в лезвийной обработке являются низкоскоростные операции обработки отверстий осевым инструментом: сверление, нарезание резьб метчиками, развертывание, зенкерование и т. п. Из всех названных операций наиболее тяжелые режимы характерны для первичной операции – сверления: здесь нагрузки на инструмент максимальны, наиболее часто происходят его поломки. В таких материалах, как жаростойкие и нержавеющие стали и сплавы, часто бывает невозможно просверлить отверстия без применения СОТС, поэтому было решено выбрать в качестве модельной операции для исследования ПСМ операцию сверления. При этом предполагается, что результаты, полученные на данной операции, могут быть распространены и на другие виды обработки отверстий (конечно, с учетом специфики данных операций).

В качестве присадок нами были использованы водорастворимые производные медного комплекса фталоцианина (CuФц) с латеральными фрагментами различного строения (рис. 1).

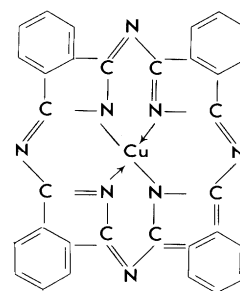


Рис. 1. Структурная формула медного комплекса фталоцианина

Сверление отверстий осуществляли в заготовках из стали 45 сверлами Р6М5 диаметром $d = 4,2$ мм на глубину $l = 8$ мм, при подаче $s = 0,08$ мм/об. Исследовались смазочные композиции на основе Литол-24, Солидол, Циатим-201 с гетероциклическими присадками Гц 1, Гц 2, Гц 3, Гц 4, Гц 5, Гц 6, Со 1, Со 2, а также с коллоидным

графитом. Испытания проводились на динамометрическом стенде, смонтированном на основе токарно-винторезного станка ТВ-6 и предназначенном для трибологических испытаний СОТС на операциях обработки материалов осевым инструментом. Скорости вращения шпинделя составляли 0,026; 0,035; 0,05; 0,109; 0,155 м/с. В ходе эксперимента измеряли интегральную работу резания, произведенную крутящим моментом в течение всей обработки отверстия.

В ходе наших исследований испытания режущего инструмента на стойкость производились с использованием в качестве СОТС чистого минерального масла И-20 А и двух масляных суспензий присадок Гц 1 и Гц 2 с концентрацией присадки 5,0 мас. %, которые предварительно подверглись ультразвуковой обработке в течение 10 минут. Производилось сверление отверстий диаметром $d = 4,2$ мм в заготовках из стали 45 со скоростью $\omega = 500$ об/мин ($v = 0,11$ м/с) с подачей $s = 0,08$ мм/об. В ходе данных исследований имелась возможность сравнить влияние молеку-

лярной структуры присадок на изменение интенсивности изнашивания инструмента.

По экспериментальным данным стойкостных испытаний были построены зависимости работы резания от количества просверленных отверстий, которые представлены на рис. 2. Анализ графиков показывает, что при обработке первых нескольких отверстий введенные в масляную основу суспензии в количестве 2,0 мас. % присадки обеспечивают снижение работы резания на 10–15 %. По мере увеличения количества просверленных отверстий наблюдается увеличение работы резания при сверлении с чистым минеральным маслом и при использовании суспензии с присадкой Гц 1. Причем, сравнивая коэффициенты регрессии, представленные на рис. 2 можно заметить, что наиболее интенсивный износ происходит при использовании суспензии с присадкой Гц 1. Это можно объяснить возможным неблагоприятным сочетанием количества присадки данного вещества и режимом обработки.

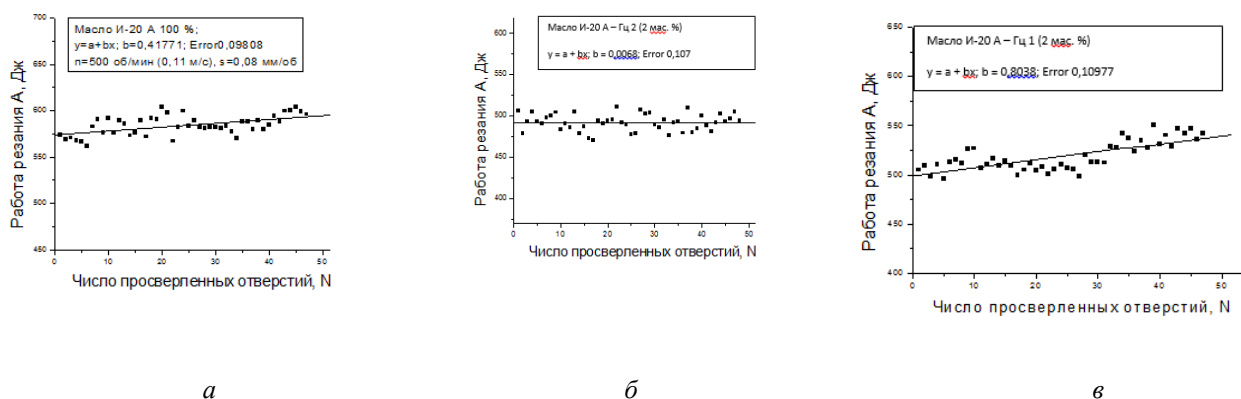


Рис. 2. Результаты стойкостных испытаний сверл ($v = 0,11$ м/с (500 об/мин), $s = 0,08$ мм/об): а – чистое масло И-20 А; б – «масло И-20 А – Гц 2» (2 мас. %); в – «масло И-20 А – Гц 1» (2 мас. %)

При применении в качестве СОТС суспензии с присадкой Гц 2 за время обработки такого же количества отверстий увеличения работы резания зафиксировать не удалось. Эта присадка, в отличие от Гц 1, не является металлоорганической и макрогетероциклической. Она не имеет дискотической формы и менее термостабильна. Следовательно, это подтверждает предположение, что для каждой присадки существует свой оптимальный режим работы и оптимальная концентрация. При этом большую роль играет молекулярная структура присадки. Трибологическую эффективность присадок и отсутствие увеличения работы

резания можно объяснить в данном случае возможностью реализации в зоне резания механизма микрокапельного взрыва, механизма химической смазки, а также высокой адгезионной способностью молекул соединений фталоцианина к металлическим поверхностям, что способствует созданию на трущихся поверхностях граничных смазочных пленок, препятствующих износу поверхности инструмента.

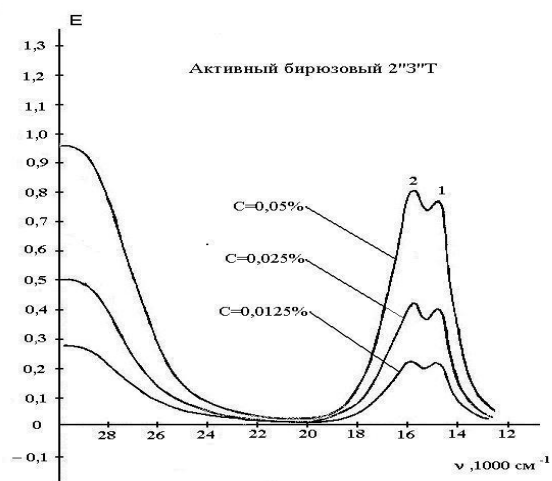
Для изучения электронных спектров поглощения исследуемых соединений использовался спектрофотометр *Specord UV VIS*. Были исследованы электронные спектры поглощения

(зависимости величины экстинкции E от волнового числа ν) растворов гетероциклических соединений (Гц 1, Гц 2, Гц 3, Гц 5) в концентрационном диапазоне от 0,05 мас. % до 100 мас. %. Также были исследованы спектры поглощения соединений Гц 1 и Гц 2 в твердом состоянии. Для этого растворы наносились на стекло и высушивались. Спектры поглощения исследуемых соединений приведены на рис. 3. В спектрах растворов Гц 1 интенсивности полос оказались приблизительно равными. В твердом состоянии величина экстинкции пика 2 значительно выше таковой для пика 1 как в спектре Гц 5, так и в спектре Гц 1. Отношение интенсивностей пиков поглощения 2 и 1 слабо убывает по мере уменьшения концентрации соединения в растворе (см. табл.). Согласно проведенным ранее исследованиям, у производных фталоцианина меди в спектре поглощения присутствуют две характерные полосы поглощения, одна из которых (670–680 нм) соответствует мономолекулярному состоянию, вторая (610–635 нм) – ассоциированному состоянию молекул [2]. Нами, на основе сопоставления длин волн пиков поглощения, был сделан вывод о том, что пик поглощения при длине волны 672 нм (пик 1) соответствует мономолекулярному состоянию, а пик поглощения при 629 нм (пик 2) соответствует поглощению ассоциатов молекул.

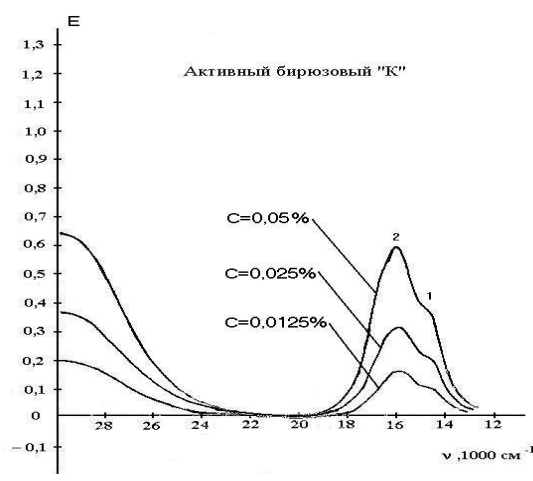
Отношение интенсивностей пиков поглощения растворов присадок

Вещество	Концентрация, мас. %	$K = E_{\text{ассоц}} / E_{\text{моном}}$
Гц 5	100	1,56
	0,05	1,54
	0,025	1,51
	0,0125	1,53
	0,01	1,48
	0,0003	1,50
Гц 1	100	1,15
	0,05	1,05
	0,025	1,06
	0,0125	1,03
	0,01	1,03
	0,0007	0,97

Из вышесказанного следует, что молекулы соединений Гц 1 и Гц 5 обладают высокой склонностью к ассоциативным процессам. Ранее отмечалось, что молекулы исследуемых нами производных фталоцианина дифильны. При образовании ассоциатов гидрофобный центр молекул производных фталоцианина оказывается экранирован гидрофильными группами, подобно формированию мицеллярных ассоциатов классических амфифильных ПАВ. Это приводит к тому, что ассоциация молекул энергетически оказывается выгодна.



а



б

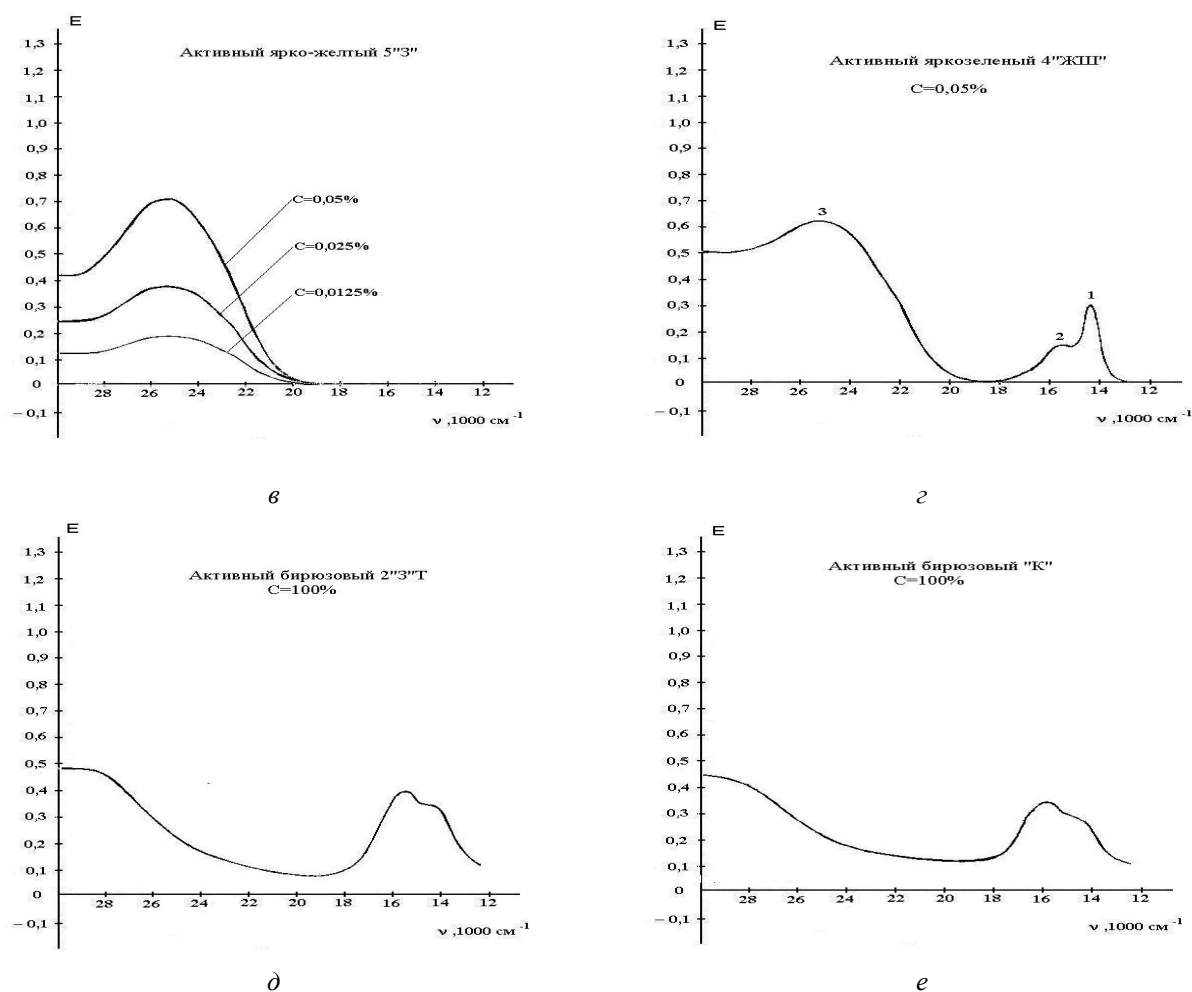


Рис. 3. Спектры поглощения гетероциклических соединений: а – Гц 1; б – Гц 5; в – Гц 2 при различной концентрации; г – Гц 3, $C = 0,05$ мас. %; д – Гц 1, $C = 100$ мас. %; е – Гц 5, $C = 100$ мас. %

Безусловно, можно предсказать и то, что тенденция к ассоциации молекул, выявленная в объеме раствора будет в еще большей мере проявляться и на поверхности трения. Данные факты свидетельствуют о том, что молекулы Гц 1 и Гц 2 вступают во взаимодействие при смешивании. Ранее указывалось, что Гц 3 обладает способностью формировать лиотропные мезофазы, обладающие той отличительной особенностью, что структурными единицами, их образующими, являются не отдельные молекулы, а надмолекулярные образования. Поэтому для объяснения уменьшения интенсивности поглощения пика 2 в спектре раствора Гц 3 по сравнению с таковой в спектре раствора Гц 1 при значении концентрации, составляющем 20 % от концентрации рассматриваемого раствора Гц 3, нами была выдвинута следующая гипотеза.

Мы предположили, что в смеси Гц 3 образуется новая форма ассоциатов молекул (возможно, смешанная), в которую переходит часть ассоциированных молекул Гц 1. Наше предположение может быть подтверждено данными литературы о существовании высокоассоциированных форм молекул фталоцианинов (так называемая псевдополимеризация), имеющую характеристическую полосу поглощения в области 800–900 нм (J-полоса) [3].

Таким образом, можно констатировать, что на поверхностные свойства рассматриваемого типа присадок влияют как процессы ассоциации дискотических амфифилов, так и фазовые переходы в этих лиотропных системах. С наибольшей вероятностью образование упомянутых молекулярных агрегатов будет происходить на поверхности металла за счет его избирательной

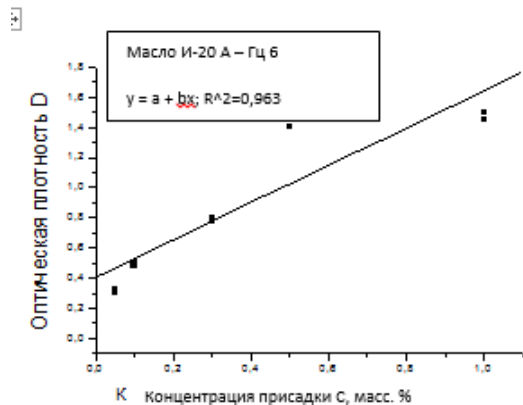
адсорбции [4], что и будет обуславливать трибологическую активность присадки при низких температурах обработки.

Взаимосвязь оптических и трибо-технических свойств масляных суспензий

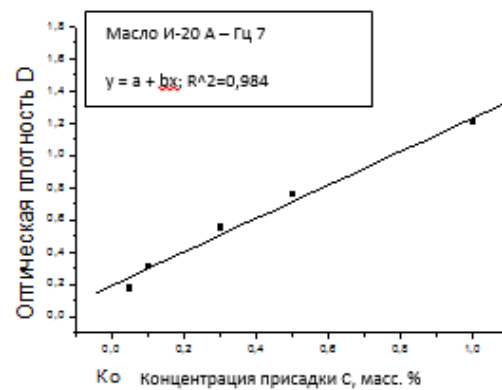
В случае выбранных нами присадок и масляной базовой основы мы получали сложную гетерогенную систему, обладающую свойствами как истинного раствора, так и суспензии. При этом на оптическую плотность должен влиять как растворенный компонент, так и механическая, не растворившаяся в масле взвесь. При изучении оптических свойств суспензий была поставлена задача найти их коэффициент поглощения света и оптическую плотность. С этой целью был применен уже упоминавшийся фотометрический метод. Было важно узнать, каким образом начальная концентрация присадок влияет на оптическую плотность и коэффициент поглощения света смесью суспензий, а также установить

взаимосвязь этих показателей с их трибологическими свойствами.

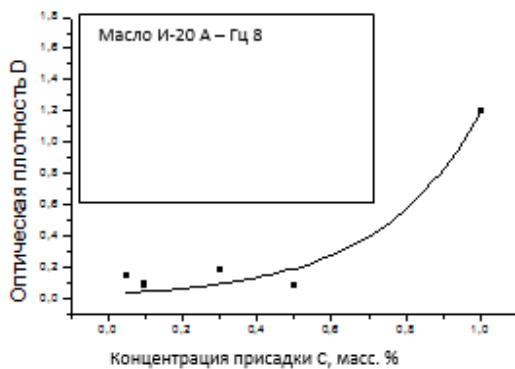
Результаты исследований по определению оптических свойств исследуемых суспензий представлены на графиках (рис. 4). Аналитические зависимости оптической плотности от концентрации можно представить в виде прямых: $y = a + b \cdot c$. Известно, что специфика оптических свойств мелкодисперсных систем определяется гетерогенностью и степенью дисперсности частиц [6]. Уменьшение интенсивности лучей в направлении их падения тем больше, чем больше неоднородность и объем системы, выше дисперсность и концентрация дисперсной фазы. Увеличение дисперсности приводит к дифракционному рассеянию лучей (опалесценции) [5]. Исследование оптических свойств суспензий показало, что они одновременно поглощают и рассеивают свет. Суспензии проявляют мутность не только при боковом освещении, но и в проходящем свете. Однако согласно [5] суспензии способны проявлять двойное лучепреломление в световом потоке.



а



б



в



г

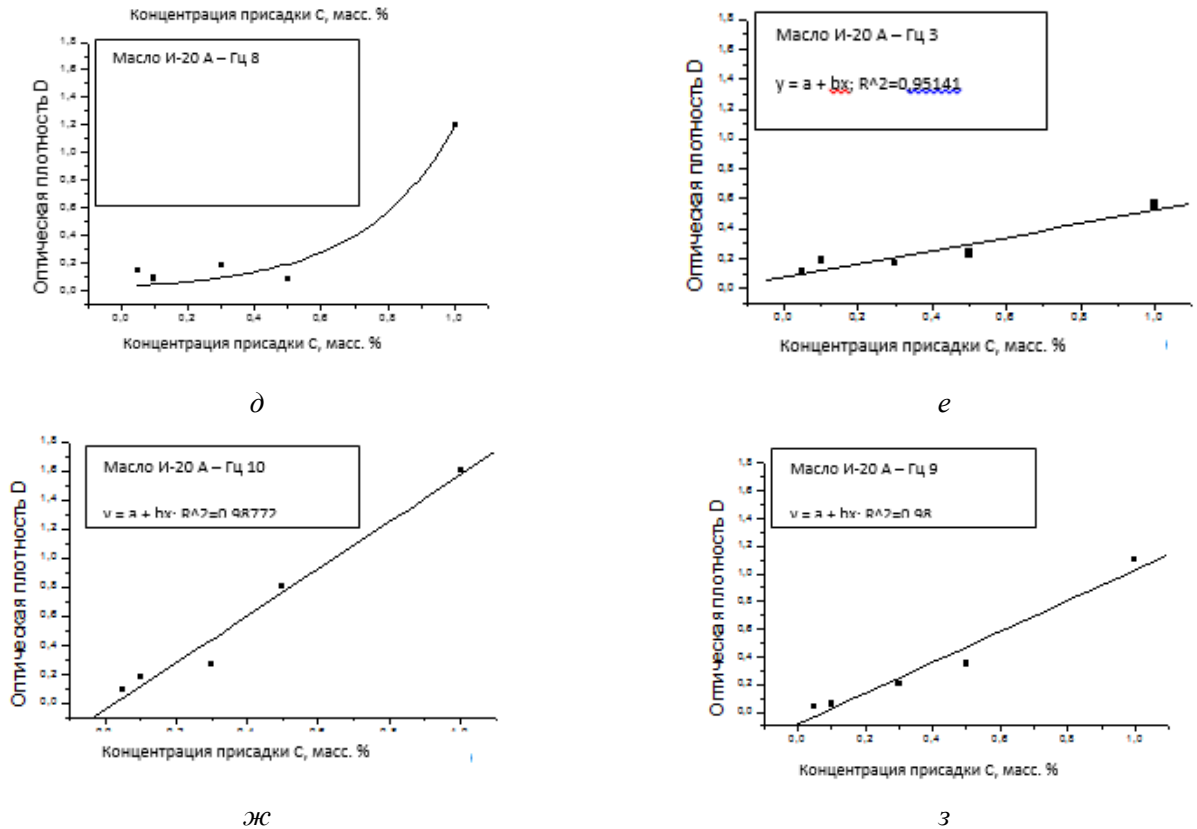


Рис. 4. Зависимость оптической плотности масляных суспензий Гц-соединений от концентрации присадки: а – Гц 6; б – Гц 7; в – Гц 1; г – Гц 5; д – Гц 8; е – Гц 3; ж – Гц 10; з – Гц 11

По результатам трибологических исследований были построены графики зависимости работы резания от концентрации присадки в составе суспензий (рис. 5). Анализ показывает, что введение Гц-присадок позволяет

уменьшить работу резания на 20 %. Следует отметить, что снижение работы резания связано увеличением оптической плотности масляных суспензий за счет увеличения концентрации присадок.

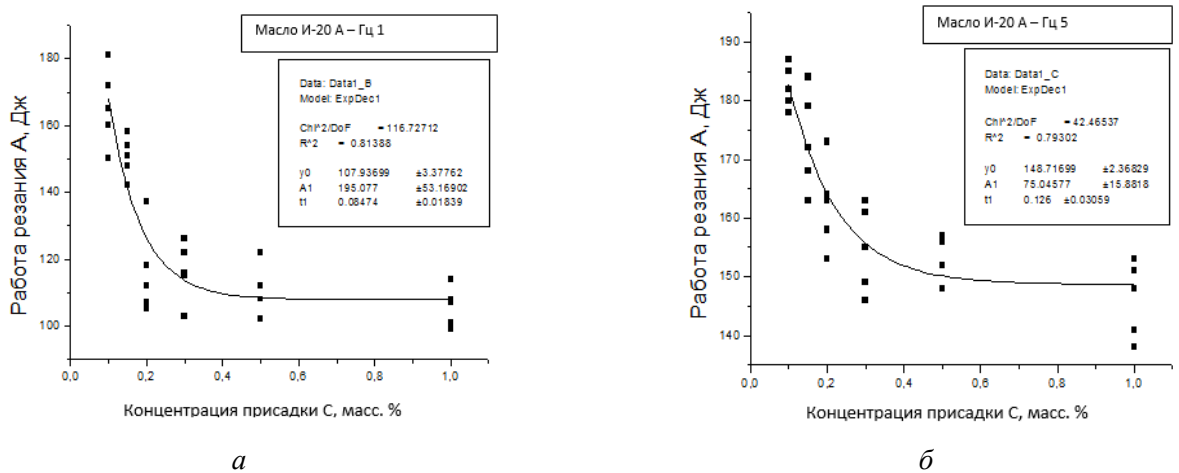


Рис. 5. Зависимость работы резания при сверлении от концентрации присадки в суспензии: а – Гц 1 (мас. %); б – Гц 5 (мас. %). Режим обработки: d = 4,2 мм; n = 120 об/мин; v = 0,0264 м/сек; s = 0,08 мм/об.

Результаты и их обсуждение

В ходе оптических исследований суспензий обнаружена тенденция роста оптической плотности с увеличением концентрации присадок Гц 1 и Гц 5. Это подтверждается и фактом увеличения мутности в сторону увеличения концентрации. В исследованном диапазоне концентраций присадок наблюдается увеличение вязкости суспензий [7].

Отличие хода кривых изменения оптической плотности от концентрации присадок для различных присадок (рис. 2) можно объяснить следующим образом. Несмотря на то что все исследуемые присадки относятся к классу производных фталоцианина, они отличаются своим химическим строением, различными функциональными группами, которые входят в состав латеральных заместителей и наделяют каждую присадку определенными оптическими свойствами. Значимость влияния концентрации присадки на оптическую плотность суспензий оценивалась методом линейной регрессии.

Сопоставление результатов определения оптических свойств суспензий с результатами трибологических испытаний показало, что монотонный рост оптической плотности с увеличением концентрации присадки сопровождается монотонным снижением работы резания на операции сверления стали. Это позволяет предположить, что оптическая плотность масляных суспензий является важным параметром, косвенно характеризующим их трибологическую эффективность при трении и обработке материалов резанием. В то же время зависимость оптической плотности от концентрации является линейной, в то время как зависимость работы резания от концентрации имеет нелинейный характер. Это говорит о сложном характере корреляционной связи между оптическими и трибологическими характеристиками изучаемых смесей.

Выводы

Резюмируя результаты, полученные в ходе эксперимента, хочется отметить еще раз тот факт, что наиболее эффективными в качестве присадок к СМ являются мезогенные соединения, в частности металломезогены. В работе показана взаимосвязь оптических свойств исследованных металломезогенных соединений с их трибологической

эффективностью в условиях экстремального трения. Следует отметить, что присадка Гц3 показала себя с наилучшей стороны.

Список литературы / References

1. Жидкие кристаллы : дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. [Zhidkie kristally : diskoticheskie mezogeny (Liquid crystals : discotic mesogens). Ed by N.V. Usol'tseva. Ivanovo, 2004. 546 p. (in Russian)].
2. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М. : Наука, 1978. 280 с. [Berezin B.D. Koordinatsionnye soedineniya porfirinov i ftalotsianina (Coordination compounds of the porphyrin and phthalocyanine). M. : Nauka, 1978, 280 p. (in Russian)].
3. Ивашов Е. Н., Степанчиков С. В., Травкин В. В. Экспериментальные исследования в вакууме трибологических характеристик пар трения с твердыми смазочными покрытиями. 2002. Электронный ресурс – режим доступа: http://www.rvs.org.ru/article/sart.html?id=68& conf_id=3 [Ivashov E.N., Stepanchikov S.V., Travkin V.V. Eksperimental'nye issledovaniya v vakuume tribologicheskikh kharakteristik par treniya s tverdymi smazochnymi pokrytiyami (Experimental studies in vacuum of the tribological of characteristics couples of friction with hard lubricant coatings). 2002. Available at: http://www.rvs.org.ru/article/sart.html?id=68& conf_id=3 (in Russian)].
4. Усольцева Н. В. Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново: Иван. гос. ун-т, 1994. 220 с. [Usol'tseva N.V. Liotropnye zhidkie kristally: khimicheskaya i nadmolekulyarnaya struktura (Lyotropic liquid crystals: chemical and supramolecular structure). Ivanovo : IvSU, 1994, 220 p. (in Russian)].
5. Ермаков С. Ф., Родненков В. Г., Белоенко Е. Д., Купчинов Б. И. Жидкие кристаллы в технике и медицине. Минск : Асара; М. : ЧеРо, 2002. 411 с. [Ermakov S.F., Rodnenkov V.G., Beloenko E.D., Kupchinov B.I. Zhidkie kristally v tekhnike i meditsine (Liquid crystals in engineering and medicine). Minsk : Asar; M. : CheRo, 2002, 411 p. (in Russian)].
6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М. : Химия, 1989. 464 с. [Frolov Yu.G. Kurs kolloidnoy khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy (The course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems). M. : Khimiya, 1989, 464 p. (in Russian)].

7. Берёзина Е. В. Самоорганизация присадок в граничном смазочном слое трибосопряжений машин : дис. ...д-ра техн. наук. СПб., 2007. 461 с. [Berezina E. V. Samoorganizatsiya prisadok v granichnom smazochnom sloe tribosopryazheniy mashin (Self-organization of additives in the

boundary layer of lubricating friction units of machines). Doctoral Thesis. St. Petersburg, 2007, 461 p. (in Russian)].

*Поступила в редакцию 12.11.2015 г.
Received 12 November, 2015.*