

УДК 621.831.004.55

DOI: 10.18372/0370-2197.1(102).18432

Д. В. ЛЕУСЕНКО

*Національний авіаційний університет, Україна***ВПЛИВ ФТОРВУГЛЕЦЕВИХ СПОЛУК НА АНТИФРІКЦІЙНІ ТА ПРОТИЗНОСНІ ВЛАСТИВОСТІ ТРИБОСПОЛУЧЕНЬ**

Викладено результати дослідження впливу фторвуглецевих сполук типу (CF_x)_n на антифрікційні та протизносні властивості трибосполучень.

Показано, що в умовах граничного змащування зубчастих передач та підшипників ці сполуки мають хороші перспективи застосування як присадки та добавки до олів. Розглянуті механізми змащувальної дії та деякі приклади практичного застосування.

Ключові слова: *ефективність масляної дії, карбонофторидні присадки, оливи, змащувальна дія, графіт, дисульфід молібдену, фторвуглецеві сполуки.*

Вступ. Успішне застосування графіту в якості сухої змазки стимулювало вивчення його похідних. Фтористий графіт (карбонофторид) був отриманий в 1934 році шляхом прямого об'єднання графіту з фтором [1], але до 1969 року практично не з'являлось ніяких публікацій про його використання в якості змазки.

Фусаро та Слайні [2] виявили, що зносостійкість покриттів зі фтористого графіту вище, чим зносостійкість натурального графіту чи дисульфиду молібдена. Коефіцієнт тертя фтористого графіту нижче, ніж у натурального графіту. Під час випробувань на кульковій машині тертя Ішікава [15] встановив, що питоме навантаження консистентної змазки суттєво збільшується з додаванням в неї, в якості присадки фтористого графіту. Крім того ним було встановлено що фтористий графіт може ефективно використовуватися як суха змазка для ущільнювальних матеріалів навіть при високих температурах та навантаженнях.

Не дивлячись на достатню кількість інформації про фтористий графіт, змащувальна дія його ще дуже мало вивчена. В основному вся інформація відноситься до матеріалу, отриманому шляхом прямої реакції графіта з фтором при високих температурах [1,3]. В результаті цієї реакції отримуємо суміш з емперичною формулою CF_x, де максимальна величина x приблизно дорівнює 1, а точна величина змінюється зі зміною температури реакції, збільшуюсь з підвищенням температури. В літературі різні дослідники по різному називають отриману речовину: фтористий графіт [2], фторид графіта [1], фторований вуглець [4,5], карбонофторид [6,7,12].

Отриманий матеріал було класифіковано як полімер, на відміну від газоподібного CF₄, та відповідно, може розглядатися як (CF_x)_n. Колір матеріалу змінюється від сірого до білого в залежності від відношення C і F.

Мета роботи дослідження впливу фторвуглецевих сполук типу (CF_x)_n на антифрікційні та протизносні властивості трибосполучень.

Аналіз літературних джерел та обговорення результатів. Структуру фтористого графіту (CF_x)_n точно визначити не вдалося, але була запропонована структура, яка має ковалентні зв'язки між атомами фтору та вуглецю, а також

гексагональну будову вуглецевих зв'язків [4]. Рентгенівська дифракція показала, що відстань між площинами шарів вуглецю збільшилась від $3,4 \text{ \AA}$ в графіті до, приблизно, 8 \AA у фтористому графіті. Причому, змінилась не тільки відстань між площинами вуглецевих шарів, але і відстань між атомами вуглецю. Таким чином структура складається з «хвилястого шару» атомів вуглецю, розміщеного між двома шарами фтору.

На рис. 1. показана структура площин вуглецевих шарів графіту, а на рис.2. – ті ж площини після реакції графіту зі фтором та утворення фтористого графіту.

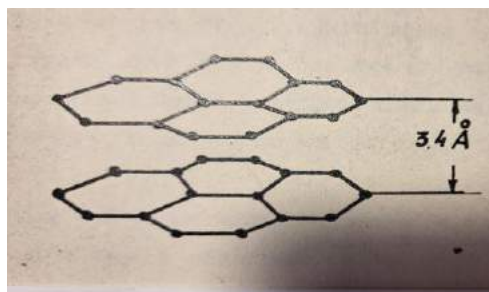


Рис.1. Структура графіту.

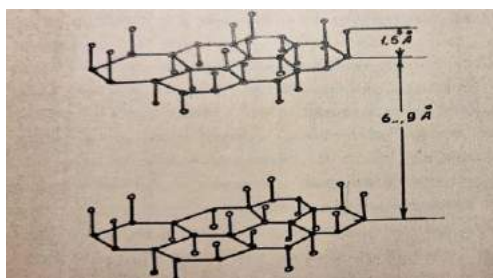


Рис. 2. Структура фтористого графіту з розтягнутими площинами вуглецевих шарів за рахунок впровадження атомів фтору. [2].

В таблиці 1. наведені данні про деякі фізичні властивості фтористого графіту, отримані різними дослідниками. Наводяться також деякі відповідні дані по графіту [11].

Таблиця 1.

Фізичні властивості фтористого графіту

№ п/п	Склад	Щільність г/см^2	Відстань між атомами вуглецю A^0	Відстань між площинами вуглецевих шарів, A^0	Питомий електроопір Ом/см	№ публікації згідно переліку літератури
1	($\text{CF}_{1,085}$)	2,39	1,42	8,2	$>3 \cdot 10^3$	1
2	($\text{CF}_{0,988}$)	2,67	1,54	6,6	$>3 \cdot 10^3$	4
3	($\text{CF}_{0,996}$)	2,78	1,49	6,0	$>3 \cdot 10^3$	5
4	Графіт	1,4-1,7	1,42	3,35	$5 \cdot 10^{-3}$	11

На даний час опубліковано багато робіт щодо використання фторованих сумішей в якості змащувальних матеріалів та присадок і набагато менше – про оливорозчинні фторовані присадки. В роботі [13] іде мова про фторовані тіломіри, а саме про рідкі кислоти та їх аміносолі, які використовуються в якості зносостійких граничних покриттів.

По зносостійкості ці фторовані суміші можна порівняти з відомими промисловими присадками з ді-н-бутилдітіофосфата (ZDTP). Автори відзначають, що оливорозчинні фторовані суміші показали себе ефективними зносостійкими антифрикційними присадками при випробуваннях на кульковій машині тертя та іншому випробувальному обладнанні. Механізм дії цих матеріалів заснований на утворенні плівки, яка містить металофторид.

В Україні найбільш повні та систематичні дослідження по використанню фторвуглецевих сполук (карбонфторидів) в якості змазки проводились в Національному авіаційному університеті [7-10,12]. В ході досліджень встановлені унікальні властивості карбонфторидів (КФ) при їх введенні в трибосистему: здатність до хімічної модифікації поверхні (в процесі тертя або при термічній модифікації), підвищення зносостійкості та контактної витривалості, зниження тертя.

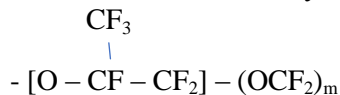
Розроблені способи використання карбонфторидів включають припрацювання вузлів тертя в середовищах, які містять карбонфториди, введення добавок карбонфториду в оливи, пластичні змазки, змащувально-охолоджувальні та гідравлічні рідини.

Апробація цих способів в вузлах тертя газотурбінних двигунів (ГТД) показала перспективу їх широкого використання в авіаційній техніці. Найбільш важливі результати апробації в тому, що в присутності карбонфторидів може бути суттєво підвищений ресурс працездатності та максимум допустимих контактних напружень підшипників кочення та зубчастих передач та після введення карбонфторидів вузли тертя стають менш чутливими до якості мастильних матеріалів.

Введення 0,05% КФ в гідравлічну рідину АМГ-10 запобігає схоплюванню та заїданню в цангових замках підкос-підйомника основної стійки шасі літака Ту-154 [6].

За кордоном карбонфториди достатньо широко використовують в трибосполученнях для підвищення протизносних та антифрикційних властивостей [14].

Найбільш відомими використаннями карбонфторидів можна вважати наступні: Міжнародна фірма «Монтедиссон» випускає рідину для припрацювання Fomblin Y fluorinated fluids, яка має наступну структуру:

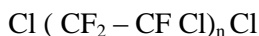


Фірма рекламує припрацювання в цій рідині різних вузлів тертя. Наводиться наступний приклад: підшипник, припрацьований в рідині Fomblin працює при сухому терті в вакуумі 7 років.

В [14] та інших джерелах вказується що цей матеріал дуже зацікавив дослідницькі центри та випробувальні лабораторії НАСА. Згідно інформації НАСА найбільш відомі застосування карбонфторидів в суміші або замість дисульфиду молібдену в твердозмащувальних покриттях.

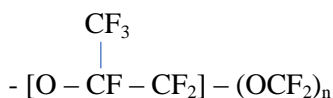
В Японії карбонофторид використовували в якості наповнювача нейлонових та самозв'язуючих покриттів шляхом одночасного осадження металу та карбонофториду з розчину. Є повідомлення про покращення антифрикційних властивостей змазок при додаванні карбонофториду до літєвої змазки при високих температурах.

Фірма «Дайкин» випускає хлортрифторетиленові мастила, які є теломерами хлортрифторетилену формули:



В залежності від ступеня полімеризації вони мають густину від рідких до воскоподібних.

Масла на основі простого перфторполіетилену мають формулу:



високу хімічну та термічну стійкість, та виробляються фірмами «Дюпон» та «Монтедиссон».

Найбільш повна інформація про склад оливи, яка містить карбонофторид міститься в патенті Франції 1026655А, опубл. 30.06.83, бюл. №24.

Запатентоване масло на мінеральній основі містить дитіофосфат цинку, малорозчинні солі, а також фтористий графіт (де $x=0$, $x=1$) в кількості 0,1-1%, який попередньо диспергується в ефірі полігліколя.

Порівняльні випробування оливи з фтористим графітом на випробувальних стендах показали здатність витримувати збільшення навантаження на 40-100%, порівняно з базовим маслом, а досліди на серійних автомашинах показали, що використання нового масла дало економію 5,4% на двигунах внутрішнього згорання, та 11% на дизельних двигунах.

Висновки. Не дивлячись на те, що введення карбонофторидів в змащувальні матеріали модифікує поверхні контакту, покращуючи їх триботехнічні властивості, вплив КФ-присадок на стан граничних змащувальних шарів вивчено недостатньо. Мастильна дія при граничному змащуванні обумовлена утворенням на металевій поверхні структурованих граничних шарів, в основі формування яких лежать явища фізичної та хімічної адсорбції, проте факт існування якісно різних форм адсорбційних структур недостатньо досліджувався донедавна при розгляді змащувальних процесів. Серед добавок до оливи, хороші перспективи застосування мають фторвуглецеві сполуки типу $(\text{CF}_x)_n$ внаслідок їх високої адсорбційної активності та хімічної реакційності. Однак, незважаючи на те, що антифрикційні та протизносні властивості цих сполук активно вивчаються останніми роками на основі теорії хімічної модифікації поверхні, досліджень мастильної дії на основі адсорбційно-хімічної теорії проведено недостатньо.

Список літератури

1. Stosk A.J. Grafite Molybdenum Disulfade & PTFE-A Comparison. Lubr. Eng. 19 333-338 (1963).
2. Fusaro D. Sliney H. Graphide Fluoride $(\text{CF}_x)_n$ -A New Solid Lubricant. ASLE Trans., 13, pp. 56-65, 1970.
3. Taku V. The Lubrication of bevel gears. Bull. ASME, 1964, vol. 7, №25, p.130-138.

-
4. Rudorff W. Rudorff G. The Catalytic Influence of Hydrofluoric Acid on the Formation of Carbon Monofluoride. *Chem. Ber.* 80. pp.413-417. 1947.
 5. Ruoff O. Bretschneider O. Ebert F. The Reaction Products of Various Forms of Carbon with Fluorine. 2. Carbon Monofluoride. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 217 pp.1-19 1934.
 6. Повышение долговечности узлов трения путем применения карбофторидов /Н.Д.Кузнецов, Д.Г.Громаковский, Л.И.Куксёнова и др.// *Вестн. машиностроения*, 1987. - №8. - с.13-16.
 7. Мельник В.Б. Смазочное действие масел с карбофторидными присадками при нестационарных режимах трения/Мельник В.Б., Мнацаканов Р.Г., Федина В.П. // *Проблеми тертя та зношування: зб. наук. праць*. К: НАУ, 2007. № 47. С. 250-267
 8. Мельник В.Б. Адсорбційно-хімічна модель механізму змащувальної дії карбофторидних присадок/Мельник В.Б., Нечипорук В.В.// *Проблеми тертя та зношування: зб. наук. праць*.К: НАУ, 2014. № 62. С. 104-108.
 9. Мельник В.Б. Вплив карбофторидних присадок на показники якості змащувальної дії мастильних матеріалів в процесі припрацювання зубчатих передач. /Мельник В.Б., Леусенко Ю.С.// *Проблеми тертя та зношування*, 2013,Вип. 1(60). С.74-78.
 10. Мельник В.Б. Оцінка ефективності масляної дії оливи з карбофторидними присадками при нестационарних режимах тертя /Мельник В.Б., Леусенко Д.В., Мамай Б.М. // *Проблеми тертя та зношування*. 2023.Вип. № 4(101). С.
 11. Devine M.J. Lamson E.R. Boven J.H. Inorganic Solid Film Lubricants, *Journal of Chem. & Eng., Data* 6, pp. 79-82 (1961)
 12. Мельник В.Б., Громаковский Д.Г., Білякович О.М. Механізм мастильної дії карбофторидних присадок // *Міжнар.НТК«Вдосконалення конструктивних та експлуатаційних параметрів автомобілів і машин»* (Київ, 1995): Тези доп. -К., 1995. -95с.
 13. Cadman P. Gossedge G.M. The Chemical Nature of Vetal PTFE Tribological Interactions as Studied by XPS. -*Wear*, 54, pp.211-215, 1979.
 14. Fusaro, R. L. Lubricating and Wear Mechanisms for a hemisphere Sliding on Polyimide-Bonded Graphite Fluoride Film. NASA TP 1524 (1979).
 15. Ishikawa, T.; and Shimada, T.: Application of Polycarbon Monofluoride. Presented at the Fluorine Symposium, Moscow, 1969.

D. V. LEUSENKO

INFLUENCE OF FLUOROCARBON COMPOUNDS ON ANTI-FRICTION AND ANTIWEAR PROPERTIES OF TRIBOCOMPOUNDS.

The results of the study of the influence of fluorocarbon compounds of the type (CX)_n on the antifriction and antiwear properties of tribocompounds are presented. It is shown that in conditions of extreme lubrication of gears and bearings, these compounds have good prospects for use as additives and additives to oils. Mechanisms of lubricating action and some examples of practical application are considered. The developed methods of using carbonofluorides include running-in of friction nodes in environments that contain carbonofluorides, introduction of carbonofluoride additives in oils, plastic lubricants, lubricating-cooling and hydraulic fluids. Approbation of these methods in friction nodes of gas turbine engines (GTD) showed the prospect of their wide use in aviation technology. The most important results of the test are that in the presence of carbonofluorides, the service life and maximum allowable contact stresses of rolling bearings and gears can be significantly increased, and after the introduction of carbonofluorides, the friction nodes become less sensitive to the quality of lubricants.

Key words: effectiveness of oil action, carbonofluoride additives, oils, lubricating action, graphite, molybdenum disulfide, fluorocarbon compounds.

References

1. Stosk A.J. Graphite Molybdenum Disulfide & PTFE-A Comparison. *Lubr. Eng.* 19 333-338 (1963).
2. Fusaro D. Sliney H. Graffhlide Fluoride (CF_x)_n -A New Solid Lubricant. *ASLE Trans.*, 13, pp. 56-65, 1970.
3. Taku V. The Lubrication of bevel gears. *Bull. ASME*, 1964, vol. 7, No. 25, p. 130-138.
4. Rudorff W. Rudorff G. The Catalytic Influence of Hydrofluoric Acid on the Formation of Carbon Monofluoride *Chem. Ber.* 80. pp. 413-417. 1947.
5. Ruuf O. Bretschneider O. Ebert F. The Reactions Products of Various Forms of Carbon with Fluoride. 2. Carbon Monofluoride *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 217 pp. 1-19 1934.
6. Increasing the durability of friction nodes by using carbon fluorides /N.D.Kuznetsov, D.G.Gromakovsky, L.I.Kuksyonova et al.// *Vestn. machine engineering*, 1987. - No. 8.- pp. 13-16.
7. Melnyk V.B. Lubricating effect of oils with carbonofluoride additives under non-stationary modes of friction/Melnyk V.B., Mnatsakanov R.G., Fedina V.P. // *Problems of friction and wear: coll. of science works K: NAU*, 2007. No. 47. P. 250-267
8. Melnyk V.B. Adsorption-chemical model of the mechanism of the lubricating action of carbonofluoride additives/V.B. Melnyk, V.V. Nechiporuk// *Problems of friction and wear: coll. of science works. K: NAU*, 2014. No. 62. P. 104-108.
9. Melnyk V.B. The influence of carbon fluoride additives on the quality indicators of the lubricating action of lubricants during the running-in process of gears. /Melnyk V.B., Leusenko Yu.S.// *Problems of friction and wear*, 2013, Vol. 1(60). P. 74-78.

-
10. Melnyk V.B. Evaluation of the effectiveness of the oil action of oils with carbonofluoride additives in non-stationary modes of friction / Melnyk V.B., Leusenko D.V., Mamai B.M. // Problems of friction and wear. 2023. Issue No. 4(101). WITH.
 11. Devine M.J. Lamson E.R. Boven J.H. Inografik Solid Film Lubricants, Journal of Chem. & Eng., Data 6, pp. 79-82 (1961)
 12. V.B. Melnyk, D.G. Gromakovsky, O.M. Bilyakovich. The mechanism of lubricating effect of carbonofluoride additives // International. NTK "Improvement of structural and operational parameters of cars and machines" (Kyiv, 1995): Abstracts of add. -К., 1995. -95p.
 13. Cadman P. Gossedge G.M. The Chemical Nature of Vetal PTFE Tribological Interactions as Studied by XPS. - Wear, 54, pp. 211-215, 1979.
 14. Fusaro, R. L. Lubricating and Wear Mechanisms for a hemisphere Sliding on Polyimide-Bonded Graphite Fluoride Film. NASA TP 1524 (1979).
 15. Ishikawa, T.; and Shimada, T.: Application of Polycarbon Monofluoride. Presented at the Fluorine Symposium, Moscow, 1969.

Стаття надійшла до редакції 15.02.2024.

Darya Volodymyrivna Leusenko is a graduate student at the Department of Applied Mechanics and Materials Engineering, National Aviation University, Kyiv, nau12@ukr.net. <https://orcid.org/0000-0001-8024-6104>.

Леусенко Дар'я Володимирівна – аспірантка кафедри прикладної механіки та інженерії матеріалів, Національного авіаційного університету, м. Київ, nau12@ukr.net. <https://orcid.org/0000-0001-8024-6104>.