

Данное изобретение относится к области смазочных материалов, а конкретно - к негорючей смазочной жидкости.

Изобретение может быть использовано для создания негорючих смазок узлов трения машин, в том числе быстроходных и тихоходных, а также рабочих тел систем гидроавтоматики и гидропривода.

Для смазки узлов трения и в качестве рабочего тела многих машин и механизмов, например, систем гидроавтоматики (СГА) и гидропривода (СГП), часто применяют минеральные масла. Наряду с очевидными преимуществами - инертностью к конструкционным материалам, высоким электрическим сопротивлением и т.д., они обладают существенными недостатками. Так, несущая способность узлов, смазываемых минеральными маслами, при небольших скоростях мала. Потери трения для таких смазок в узлах трения многих машин весьма высоки, а их теплоемкость невелика, что приводит к возникновению высоких температур смазки и деталей опор трения. Минеральные масла пожароопасны, загрязняют окружающую среду и относительно дороги.

Поэтому разработка и применение смазочных материалов, свободных от указанных недостатков, например, с использованием водных растворов высокомолекулярных соединений (полимеров, сополимеров, олигомеров и их смесей) вместо углеводородной основы является весьма перспективным направлением. Использование в качестве смазочной жидкости водных растворов высокомолекулярных соединений (ВМС), являющихся негорючими неньютоновскими жидкостями (ННЖ), приводит к снижению механических потерь. Их неньютоновские характеристики таковы, что при малых скоростях относительной деформации они имеют высокую вязкость и, наоборот, при высоких скоростях - низкую. Это особенно важно как для тихоходных, так и для быстровращающихся машин, СГП, СГА и т.д. ННЖ на основе водных растворов ВМС обладают более высокой теплоемкостью и теплопроводностью по сравнению с традиционными маслами, снижают температуры узлов трения. Они негорючи, могут быть дешевле минеральных масел и обладать экологической чистотой.

Главным недостатком известных составов ННЖ является высокая коррозионная активность по отношению к конструкционным материалам, связанная с использованием воды в качестве основы. Коррозия металлов связана с растворением в воде кислородом воздуха и углекислотой, электрохимическими явлениями, обусловленными наличием гальванических пар, неизбежно присутствующих в узлах трения, СГА и СГП. Кроме того, источниками коррозии являются функциональные группы ВМС, обеспечивающие их растворимость в воде: амидные, карбоксильные, гидроксильные и др., а также присутствующие в ВМС низкомолекулярные примеси (соли, мономеры, активаторы полимеризации и т.д.).

Другим недостатком ННЖ на основе водных растворов ВМС является значительное падение их вязкости в процессе эксплуатации при механических воздействиях (в узлах трения, при движении по трубопроводам и т.д.). Такое снижение вязкости вначале происходит довольно быстро, а затем замедляется и обычно выходит на некоторый стационарный уровень. В случае загрязнения смазки продуктами коррозии падение вязкости усиливается, а ее стабилизированная (стационарная) величина может достичь практически вязкости воды, что недостаточно для работы узлов трения. Для создания работоспособных ННЖ необходимо обеспечить возможно более высокий уровень стационарной вязкости и меньшую разницу между исходным и стабилизированным значением вязкости, желательно за счет повышения стационарного уровня. Снижение вязкости состава может быть достигнуто уменьшением содержания ВМС или снижением его молекулярной массы.

Для уменьшения коррозионной агрессивности ННЖ при ее приготовлении используют дистиллированную воду [1], в состав ННЖ вводят подщелачивающие агенты (наиболее подходящей с антикоррозионной точки зрения для многих металлов является слабощелочная среда), обескислороживающие, поверхностно-активные, бактерицидные и некоторые другие добавки. Некоторые из добавок выполняют одновременно несколько функций.

Для повышения стойкости металлов к воде путем обескислороживания известно применение восстановителей: гидразина [2], сульфита натрия [2], нитрита натрия [3].

Недостатком таких добавок является быстрое их срабатывание (расход), особенно, при невозможности обеспечения герметичности систем. Во многих конструкциях необходимо обеспечить связь с атмосферой во избежание возникновения вакуума. Тогда возникает необходимость периодического введения новых порций обескислороживающих добавок, строгой их дозировки и контроля расхода, т. к. их передозировка и накопление продуктов окисления ведет к противоположному эффекту - усиливает коррозию конструкционных материалов, особенно цветных металлов и их сплавов [2].

В качестве подщелачивающих агентов для повышения коррозионной стойкости металлов в составах ННЖ известно применение гидроксида натрия [4] или калия [5], фосфата калия [6], триэтаноламина [3, 6], фосфата триэтаноламина [6], изопропаноламина [4], калиевых, натриевых и аммониевых мыл. Последние одновременно выполняют функцию поверхностно-активных веществ [4, 7].

Недостатком выше указанных подщелачивающих агентов является то, что они хотя и несколько замедляют коррозию (на короткое время), но все же не позволяют от нее избавиться полностью. Кроме того, гидроксиды натрия и калия взаимодействуют с углекислым газом воздуха, насыщая смазочную жидкость нерастворимыми карбонатами, усиливающими износ трущихся деталей. При этом также меняется кислотность среды, которую приходится постоянно контролировать и вводить новые порции гидроксида. Триэтаноламин, изопропаноламин и другие амины и алканоламины агрессивны по отношению к некоторым цветным металлам и их сплавам, особенно - к медьсодержащим, являющимся одними из важнейших конструкционных материалов узлов трения и систем смазки. К тому же они нестабильны во времени (окисляются кислородом воздуха) сами по себе и, особенно, в составе ННЖ при эксплуатации. Органические мыла в составах ННЖ приводят к сильному вспениванию, недопустимому в узлах трения из-за угрозы кавитационного разрушения.

В качестве веществ, замедляющих коррозию, в составах ННЖ пытаются использовать известные ингибиторы коррозии металлов. Однако подавляющее большинство таких ингибиторов в специфических условиях работы ННЖ: наличие ВМС, сильное механическое воздействие и связанные с ним механохимические процессы, в частности, деструкция ВМС с образованием радикальных и ион-радикальных частиц, не дают положительного результата. В качестве ингибиторов коррозии в ННЖ предлагали использовать нитрат натрия [5], мочевины [6], пропиленгликоль [4], триэтаноламин [4 - 6], фосфат триэтаноламина [6], триэтаноламин с

нитритом натрия [3] и многие другие добавки. Избавиться от коррозии тем не менее не удалось. Отрицательные результаты получены нами при использовании таких известных ингибиторов, как тиомочевина, гидразин, уротропин.

Для защиты от коррозии металлических конструкционных материалов известно и широко применяется их предварительное (перед началом эксплуатации) пассивирование, например, путем хроматирования, фосфатирования, оксидирования и т.д. [2, 8]. При этом кратковременной (обычно не более нескольких часов) обработкой специальными составами при комнатной или повышенной температуре на поверхности металлов создают тонкую защитную пленку хроматов, фосфатов или оксидов металлов, после чего пассивирующий состав удаляют. Увеличение времени или температуры обработки сверх установленной приводит к неприемлемому для узлов трения травлению металлов, а снижение времени или температуры обработки не позволяет осуществить достаточно надежную пассивацию. Образующаяся защитная пленка химически более инертна, чем сами металлы, обладает значительно меньшей электропроводностью и позволяет защищать конструкционные материалы от агрессивного воздействия среды, причем даже в условиях возможной электрокоррозии.

Недостатком такого способа защиты конструкционных материалов является низкая механическая прочность защитной пленки и необходимость периодического ее восстановления путем повторной обработки пассивирующими составами. Недостаточная механическая прочность пассивирующих покрытий и быстрое их истирание делает неэффективным этот способ защиты в узлах трения, где происходит износ поверхностей, если и не в номинальных, то в переходных режимах работы.

Наилучшие результаты как с точки зрения антикоррозионных свойств ННЖ, так и с точки зрения вязкостных свойств (сравнительно с другими известными составами) получены при использовании состава по патенту [3], включающего, %:

Полиакриламид	0,3 - 0,6
Триэтаноламин	0,8 - 1,5
Нитрит натрия	0,1 - 0,3
Вода	Остальное

Этот состав принят в качестве прототипа.

Недостатками состава прототипа являются: 1) неприемлемая для промышленного использования коррозионная агрессивность; 2) значительное снижение вязкости при эксплуатации и низкий стационарный уровень вязкости; 3) экологическая опасность нитрита натрия, являющегося ядом крови [9], и вредное воздействие на обслуживающий персонал выделяющихся в процессе эксплуатации газообразных оксидов азота. Указанные недостатки не дают возможности промышленного использования этого состава.

В основу изобретения поставлена задача создания негорючей неньютоновской смазочной жидкости (ННЖ) на основе водных растворов высокомолекулярных веществ (ВМС), не обладающей коррозионной агрессивностью к металлическим конструкционным материалам узлов трения, СГА и СГП, а также задача улучшения вязкостных свойств ННЖ.

Решение задачи снижения коррозионной агрессивности достигается тем, что в ННЖ, состоящей из воды, водорастворимого ВМС и ингибитора коррозии, в качестве ингибитора используют добавки соединений хрома и/или фосфора, обеспечивающие пассивацию поверхностей металлов на всем протяжении работы машин или устройств. Введение в состав ННЖ таких добавок позволяет создавать и непрерывно восстанавливать защитный слой на металлических деталях в случае его истирания непосредственно во время работы. Добавок может быть несколько. Они могут создавать одновременно различные по химической природе покрытия на разных металлах (например, хроматную на черных металлах и фосфатную на медьсодержащих).

Устранение коррозионной агрессивности ННЖ позволяет решить и задачу улучшения вязкостных свойств, заключающуюся в уменьшении разницы между начальным и стационарным значениями вязкости и увеличении стационарного уровня. Это достигается подбором отдельных компонентов разработанных нами ННЖ и их содержанием.

Новизна предложенного решения состоит в том, что добавки соединений хрома и/или фосфора, обеспечивающие непрерывную пассивацию металлических поверхностей, ранее не применялись в составах ННЖ.

Предложенное решение является неочевидным, т.к. используемые, например, для хроматирования бихроматы или хроматы способны окислять многие органические вещества, в том числе и высокомолекулярные, входящие в состав ННЖ. Поэтому потребовался специальный подбор как пассивирующих добавок и их концентраций, так и остальных компонентов ННЖ: они должны быть инертны по отношению друг к другу, и, в то же время, образующаяся на поверхности металлов пленка должна быть максимально устойчивой как к химическим, так и к механическим воздействиям.

Преимущественным способом решения задачи является использование добавок соединений хрома, например, хроматов и бихроматов натрия, калия или аммония, оксида хрома, т.к. фосфатные пленки обычно (но не всегда) обладают меньшей химической и механической прочностью [8]. Конкретный выбор добавок и их концентраций зависит от конструкционных материалов, используемого ВМС, условий эксплуатации и т.д.

Кроме воды, ВМС и пассивирующей добавок состав ННЖ при необходимости может содержать подщелачивающие агенты, стабилизаторы состава, поверхностно-активные вещества, антифризные и биоцидные добавки, обеспечивающие получение дополнительных положительных эффектов: работа в условиях низких температур, повышение адгезионных (смачивающих) свойств смазки и т.д.

Для лучшего понимания настоящего изобретения в таблице приводятся примеры его реализации. Здесь также представлены результаты испытаний некоторых разработанных составов на установке, включающей радиальный подшипник скольжения диаметром 120мм и конструкционные материалы: сталь, чугун, медь, латунь, бронзу и баббит.

Как видно из приведенных данных, предложенные составы инертны к основным конструкционным материалам. Они позволяют значительно улучшить вязкостные характеристики смазочной жидкости: уменьшить падение вязкости в процессе работы ( $v_{исх}/v_{ст.}$ ) и повысить ее стационарный уровень  $v_{ст.}$ . Значение вязкости,

указанное в последней строке каждого примера, и состояние металлических поверхностям не изменялись на протяжении 5 - 12 месяцев последующих испытаний.

Дополнительным положительным эффектом предложенного изобретения является улучшение экологической чистоты и уменьшение вредного воздействия на обслуживающий персонал, т. к. имеющийся в составе-прототипе нитрит натрия заменен на более приемлемые компоненты.

Источники информации

1. Авторское свидетельство СССР №168826.
2. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. - М.-Л.: Химия, 1966.
3. Сиротенко В.А. US pat.4, 978, 466 (прототип).
4. Sayad R.S. US pat.3,336,225.
5. Leary E.F. US pat.3,833,502.
6. Germayer P. US pat.4,563,294.
7. Gaynor J.W. US pat.3,024,193.
8. Бахвалов Г.Т., Турковская А.В. Коррозия и защита металлов. - М.: Metallurgizdat, 1959.
9. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н.В. Лазарева. - Л.: Химия, 1977.

Таблица

При- мер	Компонент ННЖ (мас. %)¹)			Время ис- пытаний, сутки	Результат испытаний²)		
	ВМС	Добавка соедине- ний хро- ма или фосфо- ра	Подщела- чивающая добавка		и, сСт	$\frac{\nu_{исх}}{\nu_{ст}}$	Примеча- ние
Прото- тип	Полиакри- ламид (0,57)	Нитрит на- трия (0,25)	Триэтано- ламин (1,47)	0	73	33,3	Изменил- ся цвет  состава, выделе- ние оксидов азота. Следы кор- розии
				1	35		
				3	10		
				6	2		
				на чугуна, латуни, стали. Дальнейшее испыта- ние невозможно из-за коррозии и низкой вязкости			
1	Полиакри- ламид (0,88)	Хромат ам- мония (0,99)	—	0	59	5,26	Следов коррозии нет. Види- мых изме- нений состава нет.
				1	28		
				3	15		
				6	11		
				60	11³)		
2	Полиакри- ламид (1,42)	Бихромат натрия (0,82) Фосфат натрия (1,63)	—	0	93	3,85	То же
				3	28		
				5	24		
				60	24³)		
3	Полиакри- ламид (0,63)	Бихромат натрия (0,09) Фосфат натрия (0,18)	—	0	95	8,33	—"—
				3	28		
				6	12		
				9	11		
120	11³)						
4	Полиакри- ламид (0,75)	Бихромат натрия (0,83) Фосфат натрия (1,66)	—	0	20	2,86	—"—
				1	13		
				6	7		
				70	7³)		
5	Полиакри- ламид (1,11)	Оксид хро- ма (IV) (0,38) Фосфат натрия (0,38)	—	0	45	4	—"—
				3	12		
				6	11		
				80	11³)		

6	Полиакри- ламид (1,36)	Оксид хро- ма (IV) (0,39) Фосфат натрия (0,39)	Морфолин (2,14)	0 3 6 10 200	92 16 9 7 7 <sup>3)</sup>	12,5	—"
7	Полиакри- ламид (1,14)	Бихромат натрия (0,65)	Морфолин (1,31)	0 3 6 180	800 160 106 106 <sup>3)</sup>	7,7	—"
8	Поливини- ловый спирт (5,27)	Бихромат калия (0,82) Фосфат натрия (1,63)	—	0 3 5 100	93 28 24 24 <sup>3)</sup>	3,85	—"
9	Поливини- ловый спирт (5,27)	Препарат "Мажеф" (ТУ НКХП 1098-44) (1,50) Азотнокис- лый цинк (2,50)	—	0 1 6 10 150	320 225 170 74 74 <sup>3)</sup>	4,35	—"
10	Полиакри- ламид (0,75)	Гидрофос- фат цинка (0,15) Азотнокис- лый цинк (0,52) Азотнокис- лый барий (0,39)	—	0 1 6 100	32 28 9 9 <sup>3)</sup>	3,57	—"
11	Полиакри- ламид (0,84)	Препарат "Мажеф" (ТУ НКХП 1098-44) (1,03) Азотнокис- лый цинк (1,84) Фосфат натрия (1,00)	—	0 1 6 80	45 31 13 13 <sup>3)</sup>	3,45	—"

12	Поливиниловый спирт (4,35) Полиакриламид (0,78)	Бихромат натрия (0,7)	Пиперидин (1,42)	0 1 6 100	280 120 90 70	4	—"
13	Поливиниловый спирт (2,1) Полиакриламид (0,89)	Бихромат натрия (0,75)	Карбонат натрия (2,15)	0 3 6 100	150 95 52 39 <sup>3)</sup>	3,85	—"
14	Полиакриламид (1,15)	Бихромат натрия (0,81)	Гидроксид кальция (0,43)	0 3 6 70	55 20 14 13	4,17	—"
15	Полиакриламид (0,73)	Бихромат натрия (0,79)	Хиналин (0,1)	0 3 6 80	46 21 15 12 <sup>3)</sup>	3,57	—"
16	Полиакриламид (1,02)	Бихромат натрия (0,95) Трибутилфосфат (0,1)	Карбонат калия (1,5)	0 3 6 75	52 28 16 13 <sup>3)</sup>	3,57	—"
17	Полиакриламид (0,8)	Бихромат натрия (0,77) Трикрезилфосфат (0,1)	Карбонат калия (1,5)	0 3 6 70	49 27 14 12,7 <sup>3)</sup>	3,85	—"
18	Полиакриламид (0,9)	Бихромат натрия (1,0) Додецилфосфорная кислота (0,1)	Едкий натр (0,3)	0 3 6 80	50 28 16 14,5 <sup>3)</sup>	3,45	—"

19	Полиакри- ламид (1.1)	Бихромат натрия (0.8)	Натрий кремне- кислый (0.2)	0 3 6 70	60 40 17 15 <sup>3)</sup>	4	— " —
----	-----------------------------	-----------------------------	--------------------------------------	-------------------	------------------------------------	---	-------

1) Остальное – вода.

2)  $\eta$  – вязкость;  $\eta_{\text{исх.}}$  – исходная вязкость;  $\eta_{\text{ст.}}$  – стационарная вязкость.

Вязкость измерялась вискозиметром Оствальда.

3) Стационарное значение вязкости.