
**НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ**

УДК 621.892.5

ЗАЩИТНЫЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОНАТНЫХ СМАЗОК

© 2023 г. В. Д. Самусенко^{а,*}, И. Р. Татур^б, О. А. Кальянова^б,
С. С. Стрельникова^а, И. А. Буяновский^а

^аИнститут машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

^бРоссийский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

*e-mail:samusenkovd@gmail.com

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 20.08.2023 г.

Оценены защитные свойства и температурные стойкости сульфонатных смазок на основе нефтяного масла КС-19. В качестве загустителей таких смазок использованы высокощелочные сульфонаты кальция российского и иностранного производства. Показано, что сульфонатные смазки обладают хорошими защитными свойствами. Установлено, что способность сульфонатных смазок предотвращать коррозию зависит от защитных свойств сульфоната кальция, использованного в качестве загустителя. По совокупности полученных показателей лучшими свойствами обладает смазка на основе загустителя российского производства К-314, по температурной стойкости она превосходит образец на иностранном загустителе Lubrizol 86 GR, а по защитным свойствам находится с ней на одном уровне.

Ключевые слова: смазка, загуститель, сульфонат кальция, трибологические испытания, температурная стойкость, коэффициент трения, износ, защитные свойства

DOI: 10.31857/S0235711923060159, **EDN:** YWPBSK

В автомобильной и металлургической промышленности используют подшипники, работающие при высоких нагрузках и в коррозионно-агрессивных средах. Для предотвращения выхода из строя дорогостоящего оборудования, применяемые в них пластичные смазки должны обладать высокими трибологическими и защитными свойствами. В таких случаях перспективно применение сульфонатных смазок, образующих механически стабильные пленки на поверхностях деталей за счет входящего в их состав кальцита [1, 2]. При низких нагрузках сульфонатные смазки обеспечивают снижение потерь на трение и уменьшают износ трущихся тел, а при высоких нагрузках на поверхностях трения вследствие трибохимических процессов образуется защитная пленка (CaCO₃ с примесью СаО, оксида железа и FeSO₄) [3]. Это обеспечивает сульфонатным смазкам высокие трибологические характеристики без использования противоизносных и антифрикционных присадок [4]. Благодаря чешуйчатой структуре пленки, образованной кальцитом, обеспечиваются защитные свойства сульфонатных смазок, что позволяет их применять в оборудовании, работающем в агрессивных средах [5–7]. В работе [8] показано, что температурно-энергетические критерии, предназначенные для прогнозирования изнашивания трущихся тел, могут применяться для оценки скорости коррозии сульфонатных смазок, а между трибологическими и защитными свойствами этих композиций наблюдается корреляция.

Цель статьи – оценка температурной стойкости и защитной способности сульфонатных смазок на основе загустителей российского и иностранного производства.

Таблица 1. Физико-химические показатели загустителей

Наименование показателя	ССК-400	ССК-400D	К-313	К-314	Lubrizol 86 GR
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	200	94	150	60	57
Щелочное число, мг КОН на 1 г продукта	405	404	400	350	400
Содержание кальция, % масс	не менее 13.5	не менее 13.5	15.6	13.8	14.34
Сульфатная зольность, % масс	не более 52.7	не более 51.7	47	44	—

Материалы и методы. Сульфонатные присадки представляют собой дисперсию аморфного карбоната кальция в масле, стабилизированного алкилбензолсульфоновой кислотой, загущающая способность которых в пластичных смазочных материалах зависит от их щелочного числа. Нейтральные сульфонатные присадки не загущают масло. Для производства сульфонатных смазок используют сульфонаты с щелочным числом не менее 300 мг КОН/г, а использование сверхщелочных сульфонатов кальция с щелочным числом около 400 мг КОН/г позволяет снизить содержание загустителя в сульфонатной смазке при сохранении ее физико-химических показателей.

В настоящем исследовании в качестве загустителей для модельных образцов смазок использованы: ССК-400 (ТУ ВУ 390401182.022-2011) – раствор синтетического сульфоната кальция на основе алкилбензолсульфокислоты в нефтяном масле; ССК-400D (ТУ ВУ 390401182.022-2011) – раствор синтетического сульфоната кальция на основе диалкилбензолсульфокислоты в нефтяном масле; К-313 (ТУ 0257-016-40065452-01) – раствор синтетического сульфоната кальция; К-314 (ТУ 0257-063-40065452-05) – раствор синтетического сульфоната кальция; Lubrizol 86GR – синтетический сульфонат кальция, который дополнительно содержит метаборат кальция, 12-гидроксистеарат кальция, а также ускорители гелеобразования.

Физико-химические показатели сульфонатных загустителей приведены в табл. 1.

Ледяная уксусная кислота (ГОСТ 61-75) и дистиллированная вода (ГОСТ Р58144-2018) применялись как инициаторы гелеобразования.

В качестве дисперсионной среды использовали компрессорное масло КС-19 (ГОСТ 9243-75) со следующими физико-химическими показателями: плотность при 20°С 899 кг/м³; вязкость кинематическая при 100°С 20.2 мм²/с; температура вспышки в открытом тигле 268°С; температура застывания –16°С.

Технология приготовления сульфонатных смазок. Сульфонатные смазки были приготовлены по традиционной технологии [9]. Основные физико-химические показатели исследуемых смазок приведены в табл. 2.

Методы трибологических испытаний. Для оценки трибологических показателей использовали температурный метод оценки смазочной способности (ГОСТ 23.221-84) на четырехшариковой машине КТ-2, в котором реализована низкая скорость относительного перемещения трущихся тел (0.24 мм/с), что практически устраняет фрикционный нагрев, а температура в узле трения задается от внешнего источника тепла.

Исследование проводили в диапазоне температур 30–300°С. Температура узла трения ступенчато повышалась со скоростью ~4°С в минуту. Коэффициент трения оценивался в течение 60 с через каждые 10°С. Осевая нагрузка на узел трения составляла 108.4 Н (т.е., контактная нагрузка на один шар была равна 44.2 Н, а давление в контакте верхнего и каждого из нижних шариков (по Герцу) составляло ~2 ГПа). Для испытаний использовали стандартные подшипниковые шарики из стали 100Cr6 (аналог

Таблица 2. Физико-химические показатели сульфонатных смазок на различных сульфонатах

№	Загуститель	Температура каплепадения (ГОСТ 6793-74), °С	Показатель пенетрации (ГОСТ 5346-78), 0.1 мм	Коллоидная стабильность (ГОСТ 7142-74), % масс	Предел прочности при 20°С (ГОСТ 7143-73, метод Б), Па
1	К-313	>255	158	1.138	1120
2	К-314	>255	193	0.8	1240
3	ССК-400	>255	169	0.51	1580
4	ССК-400D	>255	266	0.11	360
5	Lubrizol 86 GR	>255	261	1.9	580

отечественной стали ШХ15) диаметром 7.94 мм. В качестве регистрируемых параметров выступали температура смазочного материала и значение момента трения, на основе которого определяли коэффициент трения. Графики зависимости коэффициента трения от температуры строились по усредненным результатам трех повторных испытаний.

После трибологических испытаний шарики промывали в растворителе (Нефрас С2 80/120) для удаления остатков смазочного материала. На оптическом микроскопе определяли диаметр пятен износа и по фотографиям оценивали степень повреждения поверхности шариков.

Методы оценки защитных свойств сульфонатных смазок. Исследования защитных свойств исследуемых образцов проводили по ГОСТ 9.054 (методы 1–4). Для проведения исследования использовали пластинки из Ст3кп, которые предварительно зачищали и обезжировали, а затем покрывали парафином с одной стороны и по всем граням. Далее на свободную сторону пластины наносили сульфонатную смазку с помощью трафарета. Толщина слоя смазки составляла ~20 мкм.

Метод 1. Испытания образцов сульфонатных смазок проводили при постоянной конденсации влаги при температуре $40 \pm 2^\circ\text{C}$, относительной влажности $96 \pm 2\%$ и времени воздействия – 80 ч.

Метод 2. В течение семи часов образцы сульфонатных смазок, нанесенные на металлические пластины, подвергались воздействию температуры $40 \pm 2^\circ\text{C}$, относительной влажности $96 \pm 2\%$ в присутствии сернистого ангидрида в концентрации 0.015% объемных. В течение 17 ч происходило охлаждение и конденсация влаги на пластинах. Количество циклов три.

Метод 3. Пластинки с нанесенными образцами сульфонатной смазки выдерживались в атмосфере соляного тумана при $35 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 40 ч. Соляной туман создавался за счет распыления 5% раствора хлорида натрия.

Метод 4. Образцы сульфонатных смазок, нанесенные на пластины, выдерживали в морской воде (раствор электролита) в течение 500 ч.

Определение скорости коррозии ускоренным методом. Оценку защитной способности сульфонатов и смазок на их основе проводили на универсальном коррозиметре “Эксперт-004”. Для оценки защитной способности сульфонатных присадок электроды, изготовленные из Ст3кп, погружали в жидкость на 10 с, вынимали и в течение 1 ч выдерживали на воздухе. На 1 ч электроды погружали в 3% раствор NaCl при температуре 70°C и в автоматическом режиме измеряли скорость общей коррозии. Для оценки защитной способности готовых составов, пластичная смазка наносилась тонким слоем на электроды, затем в течение 1 ч выдерживалась в 3% растворе NaCl при температуре 70°C , после чего проводилось определение скорости коррозии.

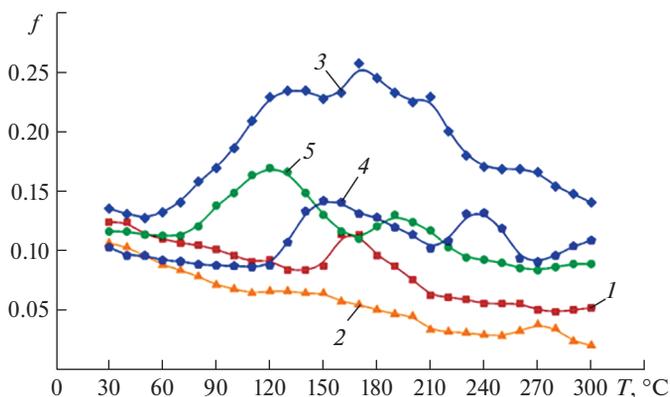


Рис. 1. Температурная стойкость сульфонатных смазок на основе загустителей: 1 – К-313, 2 – К-314, 3 – ССК-400, 4 – ССК-400D, 5 – Lubrizol 86 GR.

Результаты и обсуждение. Температурная стойкость сульфонатных смазок. Результаты трибологических испытаний исследуемых сульфонатных смазок в виде зависимости коэффициентов трения от температуры приведены на рис. 1.

Механизм смазочного действия сульфонатных смазок в режиме граничной смазки можно описать следующим образом. В результате повышения температуры смазочного материала из-за десорбции молекул с поверхности происходит разрушение граничного смазочного слоя, что приводит к повышению коэффициента трения из-за роста доли металлического контакта поверхностей трущихся тел.

Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию на поверхностях трения в результате трибохимических реакций модифицированного слоя, имеющего пониженное сопротивление сдвигу. Этот слой образуется вследствие высаживания на поверхностях трения карбоната кальция, являющегося продуктом разложения сульфоната кальция, имеющего место при повышенных температурах. Наиболее ярко это выражено на образце сульфонатной смазки на основе ССК-400 (рис. 1, кривая 3). Пластичные смазки на других загустителях образуют достаточно прочный адсорбционный граничный смазочный слой, который не разрушается к моменту образования на поверхностях трения модифицированного граничного смазочного слоя.

Наиболее низкий коэффициент трения наблюдается при испытании сульфонатных смазок на основе загустителей К-313 и К-314. Для этих смазок коэффициент трения остается достаточно низким и стабильным, нет явно выраженных переходных температур, свидетельствующих о разрушении адсорбционного граничного смазочного слоя, что говорит о высокой эффективности смазочной среды, либо о высокой реакционной способности полученных смазок в результате трибохимических реакций.

Смазка, приготовленная на основе готового загустителя Lubrizol 86GR, обладает антифрикционными свойствами выше среднего, однако имеются образцы, превосходящие ее смазочную способность, что говорит о перспективности данного направления исследований и возможности создания российских аналогов.

На рис. 2 приведены данные по износу образцов после испытания сульфонатных смазок до температуры 300°C. Наибольший диаметр пятна износа был получен при испытании образца сульфонатной смазки на основе ССК-400D, что соответствует высоким значениям коэффициента трения в процессе испытаний этой смазки (рис. 1). Наименьший износ имел место при испытании образцов 1 (К-313) и 2 (К-314). Эти

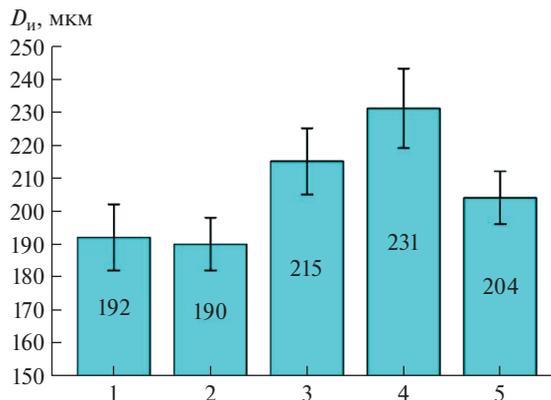


Рис. 2. Диаметры пятен износа при испытаниях сульфатных смазок до температуры 300°C на основе загустителей: 1 – К-313, 2 – К-314, 3 – ССК-400, 4 – ССК-400D, 5 – Lubrizol 86 GR.

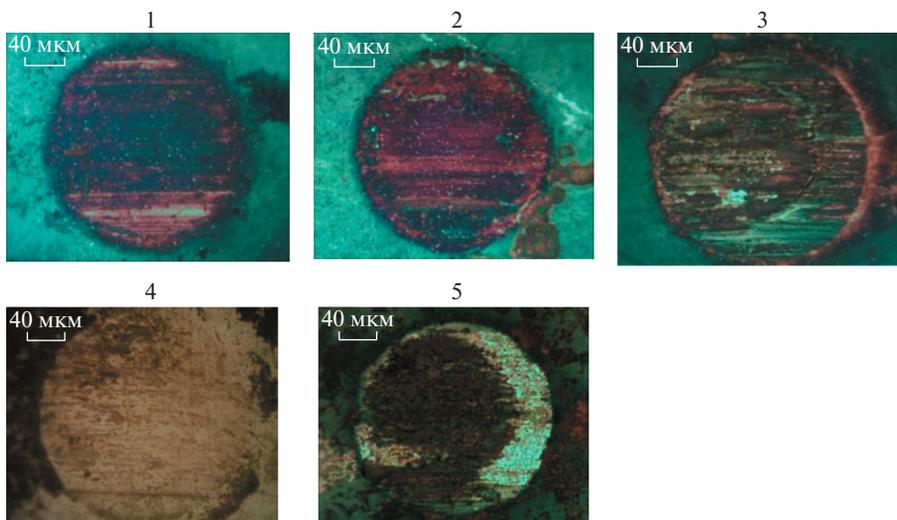


Рис. 3. Пятна износа после испытаний сульфатных смазок до температуры 300°C на основе загустителей: 1 – К-313, 2 – К-314, 3 – ССК-400, 4 – ССК-400D, 5 – Lubrizol 86 GR.

образцы смазок показали наименьшие значения коэффициента трения при испытаниях, также у них не наблюдались явно выраженные переходные температуры.

На фотографиях пятен износа (рис. 3), можно наблюдать образование модифицированного слоя. Проведенные ранее исследования поверхностей трения образцов после испытания сульфатов кальция в качестве присадок показали, что на поверхности трения образуется модифицированный слой, содержащий Ca и S [10]. Можно предположить, что аналогичные слои образуются и при трибологических испытаниях сульфатных смазок.

Защитные свойства сульфатных смазок. Фотографии пластин после испытания образцов сульфатных смазок при повышенных значениях относительной

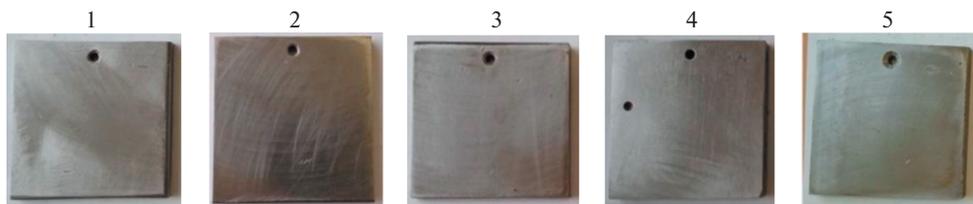


Рис. 4. Защитные свойства сульфонатных смазок в камере повышенной влажности: 1 – К-313; 2 – К-314; 3 – ССК-400; 4 – ССК-400D; 5 – Lubrizol 86 GR.

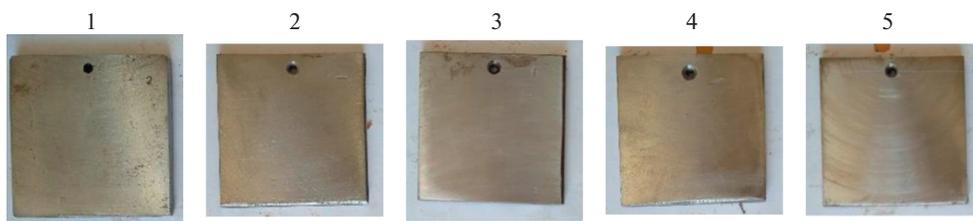


Рис. 5. Стальные пластины после испытаний смазок в камере повышенной влажности под воздействием сернистого ангидрида: 1 – К-313; 2 – К-314; 3 – ССК-400; 4 – ССК-400D; 5 – Lubrizol 86 GR.

влажности и температуры в условиях постоянной конденсации влаги представлены на рис. 4.

Как видно из этих фотографий, все образцы выдержали воздействие повышенных температур и влажности в течение длительного времени, поскольку ни на одной пластине очаги коррозии не были обнаружены.

На рис. 5 приведены фотографии пластин после испытания образцов сульфонатных смазок при повышенных значениях относительной влажности и температуры воздуха и воздействии сернистого ангидрида с периодической конденсацией влаги.

По этим фотографиям видно, что выдерживают испытания образцы сульфонатных смазок, приготовленные на Lubrizol 86 GR (5) и ССК-400D (4), а также хорошие защитные свойства в атмосфере сернистого ангидрида демонстрирует образец на К-314 (2).

Все пластины, защищенные сульфонатными смазками, выдерживают воздействие соляного тумана в течение длительного времени (рис. 6). Ни на одной пластине очаги коррозии не обнаружены.

Как видно из представленных на рис. 7 фотографий пластин после испытания образцов сульфонатных смазок, выдержанных в морской воде в течение 500 ч, за исключением сульфонатных смазок на загустителе К-313 (1) и ССК-400 (3) все образцы выдерживают испытание без образования очагов коррозии или потемнения на поверхности металла.

Результаты по определению скорости коррозии СтЗкп под пленкой сульфонатных присадок и сульфонатных смазок на их основе (табл. 3) свидетельствуют о том, что между защитными свойствами сульфонатных присадок и смазками на их основе имеется корреляция, т.е. чем меньше скорость коррозии сульфонатов, тем меньше скорость коррозии у смазок на их основе. Наиболее высокими защитными свойствами обладает сульфонатная смазка, приготовленная с использованием загустителя Lubrizol 86 GR.

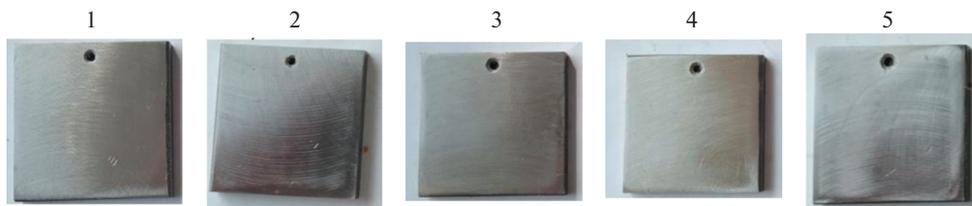


Рис. 6. Фотографии пластин после испытаний сульфонатных смазок в камере соляного тумана: 1 – К-313; 2 – К-314; 3 – ССК-400; 4 – ССК-400D; 5 – Lubrizol 86 GR.

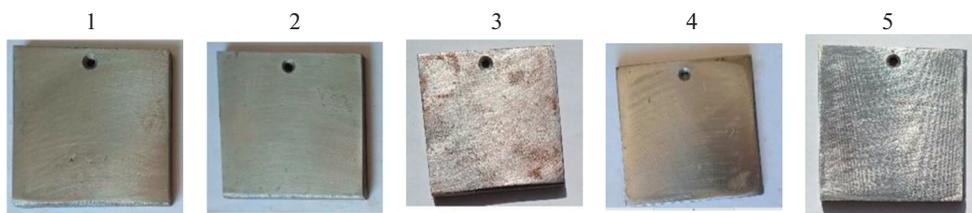


Рис. 7. Фотографии пластин после длительных испытаний сульфонатных смазок в морской воде: 1 – К-313; 2 – К-314; 3 ССК-400; 4 – ССК-400D; 5 – Lubrizol 86 GR.

Как видно из этой таблицы, сульфонатные смазки по защитным свойствам заметно превосходят сульфонатные присадки, что позволяет эффективно использовать смазки на основе сульфонатных загустителей в оборудовании, работающем в агрессивных средах.

Заключение. Сульфонатные смазки на российских загустителях не уступают по трибологическим и защитным показателям смазкам на основе загустителя Lubrizol 86 GR.

Наиболее высокую температурную стойкость имели сульфонатные смазки на загустителях К-313 и К-314.

Сульфонатные смазки имеют высокие защитные свойства в различных агрессивных средах. Наиболее высокие защитные свойства у сульфонатной смазки, приготовленной с использованием загустителя Lubrizol 86 GR. Из российских сульфонатных смазок лучшие результаты показали смазки на основе загустителей К-314 и ССК-400D.

Установлено, что способность сульфонатных смазок предотвращать коррозию зависит от защитных свойств сульфонатов кальция, используемых в качестве загустителей.

Таблица 3. Скорость коррозии СтЗкп под пленкой сульфонатных присадок и сульфонатных смазок

Показатель	К-313	К-314	ССК-400	ССК-400D	Lubrizol 86 GR
Скорость коррозии СтЗкп под пленкой сульфоната при температуре 70°C, мкм/год в среде 3% р-ра NaCl	Сульфонаты				
	108.710	63.480	75.650	61.472	51.599
	Смазки на основе сульфонатов				
	18.758	3.877	17.856	2.796	0.668

По совокупности полученных показателей лучшими свойствами обладает сульфонатная смазка на основе К-314. По температурной стойкости она превосходит образец на загустителе Lubrizol 86 GR, а по защитным свойствам находится с ней на одном уровне.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кальянова О.А. и др.* Особенности производства и применения сульфонатных смазок // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2021. № 3. С. 50.
2. *Жорник В.И. и др.* Взаимосвязь структуры дисперсной фазы пластичных смазок с их механической стабильностью // Актуальные вопросы машиноведения. 2016. Т. 5. С. 341.
3. *Бакунин В.Н., Алексанян Д.Р., Бакунина Ю.Н.* Полиморфы карбоната кальция в высокощелочных присадках к маслам и в смазках (обзор) // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 4. С. 410.
4. *Kobylyansky E.V., Mishchuk O.A., Ishchuk Y.L.* Lubricating properties of thixotropic systems based on overbased calcium sulphonate // Lubrication Science. 2004. Т. 16. № 3. С. 293.
5. *Bosman R., Lugt P.M.* The microstructure of calcium sulfonate complex lubricating grease and its change in the presence of water // Tribology transactions. 2018. Т. 61. №. 5. С. 842.
6. *Zhou Y., Bosman R., Lugt P.M.* On the shear stability of dry and water-contaminated calcium sulfonate complex lubricating greases // Tribology transactions. 2019. Т. 62. № 4. С. 626.
7. *Железный Л.В., Любинин И.А.* Влияние природы загустителя на трибологические характеристики высокотемпературных смазок // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2009. № 5. С. 17.
8. *Буяновский И.А. и др.* К исследованию разрушения смазочных слоев сульфонатных смазок при трении и коррозии // Трение и износ. 2023. Т. 44. № 4. С. 342.
9. *Анисимова А.А.* Дис. ... канд. техн. наук. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2018.
10. *Буяновский И.А. и др.* Трибологические характеристики сульфонатов кальция как детергентов к моторным маслам // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 2. С. 100.