

СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИБРИДНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Е. В. Овчинников¹, В. М. Хвйсевич², Н. М. Чекан³,
А. И. Веремейчик⁴, Е. И. Эйсымонт⁵, Г. А. Костюкович⁶

¹ Д. т. н., доцент, доцент кафедры логистики и методов управления учреждения образования «Гродненский государственный университет им. Я. Купаль», Гродно, Беларусь, e-mail: ovchin_1967@mail.ru

² К. т. н., доцент, профессор кафедры прикладной механики учреждения образования «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь, e-mail: vmhvisevich@bstu.by

³ К. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией наноматериалов и ионно-плазменных процессов, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», Минск, Беларусь, e-mail: pec@bas-net.by

⁴ К. физ.-мат. н., доцент, старший научный сотрудник испытательного центра учреждения образования «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь, e-mail: vai_mrtm@bstu.by

⁵ К. т. н., доцент, доцент кафедры логистики и методов управления, учреждения образования «Гродненский государственный университет им. Я. Купаль», Гродно, Беларусь, e-mail: mail@grsu.by

⁶ К. т. н., профессор кафедры материаловедения и ресурсосберегающих технологий учреждения образования «Гродненский государственный университет им. Янки Купаль», заместитель директора ОАО «Белкард», Гродно, Беларусь, e-mail: info@belcard-grodno.com

Реферат

В статье представлены результаты исследований реологических, триботехнических свойств смазочных материалов на основе полярных и неполярных жидкостей, модифицированных нанодисперсными углеродными частицами, получаемыми методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что введение нанодисперсных углеродных частиц в смазочную среду приводит к изменению вязкостных и триботехнических характеристик, причем при малых концентрациях модификатора наблюдаются наиболее существенные снижения значений коэффициента трения по сравнению с исходной смазкой.

Ключевые слова: смазочный материал, морфология, модификация, вязкость, жидкость, углерод, нанотрубка, трение, графен.

LUBRICANTS BASED ON POLAR AND NONPOLAR LIQUIDS MODIFIED WITH HYBRID CARBON NANOMATERIALS

Y. V. Auchynnika, V. M. Khvisevich, N. M. Chekan, A. I. Veremeichik, Y. I. Eisyomont, G. A. Kostukovich

Abstract

The article presents the results of studies of the rheological and tribotechnical properties of lubricants based on polar and nonpolar liquids modified by nanodisperse carbon particles obtained by self-propagating high-temperature synthesis. It was found that the introduction of nanodispersed carbon particles into the lubricant medium leads to changes in the viscosity and tribotechnical characteristics, and at low concentrations of the modifier, the most significant decreases in the values of the coefficient of friction are observed in comparison with the initial lubricant.

Keywords: lubricant, morphology, modification, viscosity, liquid, carbon, nanotube, friction, graphene.

Введение

В настоящее время определяющим качественное развитие народного хозяйства является промышленное производство. Данный сектор экономики не только определяет политику развития государства в будущем, но и также оказывает существенное влияние на социальную политику региональных экономических систем. Для эффективного промышленного производства применяют технологическое и вспомогательное оборудование, которое эксплуатируется в условиях разнообразных неблагоприятных внешних факторов: коррозионная среда, высокие или низкие температуры, ударные нагрузки, воздействие электромагнитных полей и т.п. Данные внешние параметры в большинстве случаев приводят к существенному изменению эксплуатационных характеристик и внеплановому гарантийному обслуживанию машин, аппаратов, механизмов и агрегатов. Использование многофункциональных материалов, в частности на основе жидких матриц различной полярности, является эффективным методом уменьшения неблагоприятного действия внешних параметров, главным образом, коррозионно-механических.

Жидкости с давних пор используются в качестве теплоносителей в различных охлаждающих системах (охлаждающие жидкости – ОЖ). ОЖ активно используются как в уже привычных областях (например, для охлаждения двигателей внутреннего сгорания), так и находят все новые области применения (например, охлаждение персональных компьютеров с помощью водяных систем охлаждения). Однако, несмотря на рост требований к характеристикам ОЖ, в промышленности до сих пор используются наработки 60–70-х годов, например антифризы марки «ТОСОЛ» или обыкновенная вода. Такая стагнация объясняется исчерпанием классических методик создания ОЖ путем смешивания исходной жидкости (чаще всего воды), низкозамерзающего компонента (например, этиленгликоля) и специальных

присадок (ингибиторов коррозии). Поэтому множество научных групп ищут решение проблемы создания эффективных ОЖ, отвечающих современным запросам промышленности.

Одним из наиболее перспективных подходов решения данной задачи является создание т. н. наноожидкостей (nanofluids) – устойчивых суспензий различных частиц (коллоидных растворов) с нужными эксплуатационными характеристиками. В качестве частиц для создания суспензий активно используются углеродные наноматериалы: детонационные наноалмазы (ДНА), углеродные нанотрубки (УНТ) и графеновые наноматериалы (graphenenanosheets, graphenemicrosheets (ГНМ), graphenenanoplatelets, grapheneoxide и т. д.) [1–5].

Целью данной работы является исследование реологических, триботехнических свойств смазочных материалов на основе полярных и неполярных жидкостей, модифицированных нанодисперсными углеродными частицами, получаемыми методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Методика эксперимента

В качестве базовых смазок были использованы следующие жидкости: дистиллированная вода, масло И-20А, этиленгликоль. Базовые жидкости производятся в Беларуси и Российской Федерации.

При разработке новых нанодисперсных модификаторов, а также для их сравнения с ранее известными антифрикционными наполнителями в процессе исследований были использованы следующие материалы. Для модифицирования базовых смазочных основ использовались наномодификаторы, получаемые по различным технологиям синтеза: углеродные частицы, получаемые по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, многослойные графены, нанодисперсные углеродные частицы, получаемые детонационным синтезом.

Образцы и оборудование для анализа физико-химических процессов и триботехнических испытаний

Триботехнические исследования проводились на машине трения типа FT-2, которая работает по схеме возвратно-поступательного движения, длина хода индентора 5–50 мм в условиях сухого трения (контртела), выполненного из стали и отшлифованного на ровной плоской поверхности наждачной шкуркой или шлифовальной пастой до среднего арифметического отклонения профиля поверхности $R_a = 0,1 - 0,3 \text{ мкм}$.

Образцы закреплялись в зажиме машины трения, протирали тканью «бязь», отбеленной, смоченной в этиловом спирте, рабочую сферу и рабочую поверхность стального диска (контртела), после чего сушили две минуты при комнатной температуре. Испытания проводились при нормальной нагрузке на образец до 20 Н, линейной скорости скольжения 0,036 м/с, температуре поверхности стали $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Реологические характеристики образцов определялась методом Энглера. Данным методом вязкость определяется по времени истечения исследуемой жидкости из вискозиметра типа ВЗ-4 жидкости объемом 200 мл при определенной температуре при сравнении со временем истечения из вискозиметра такого же типа количества дистиллированной воды при 20°C (постоянная вискозиметра). В ходе измерений добиваются, чтобы тестируемая жидкость вытекала непрерывной струей.

Вязкость в единицах Энглера при температуре T определяется по формуле:

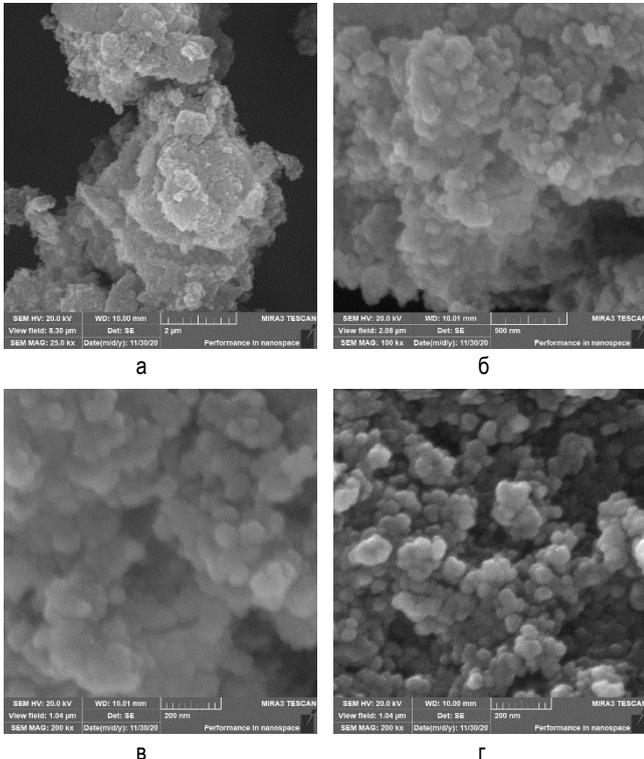
$$E_t = \frac{J_t}{J_{t1}} \quad (1)$$

где J_t – время (в секундах) истечения 200 мл исследуемого образца жидкости при температуре T ;

J_{t1} – время (в секундах) истечения 200 мл контрольной жидкости при температуре T .

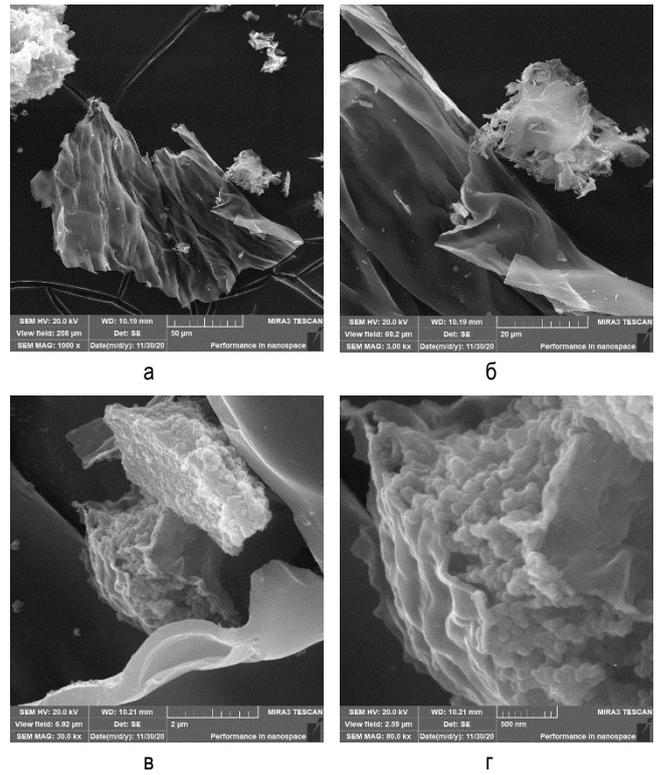
Результаты исследований

В ходе проведенных исследований изучена морфология углеродных наночастиц, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Результаты морфологических исследований представлены на рисунках 1–6. Исходя из полученных данных видно, что углеродные частицы, получаемые по различным технологиям, имеют различную морфологию.



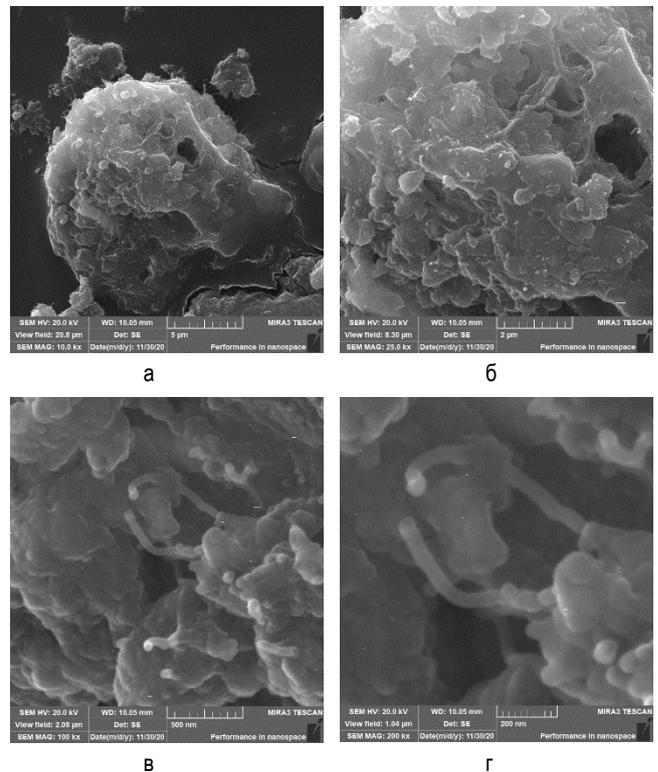
Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ: а – $\times 9000$; б – $\times 36000$; в, г – $\times 70000$

Рисунок 1 – Морфология нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор» (г. Лесной)



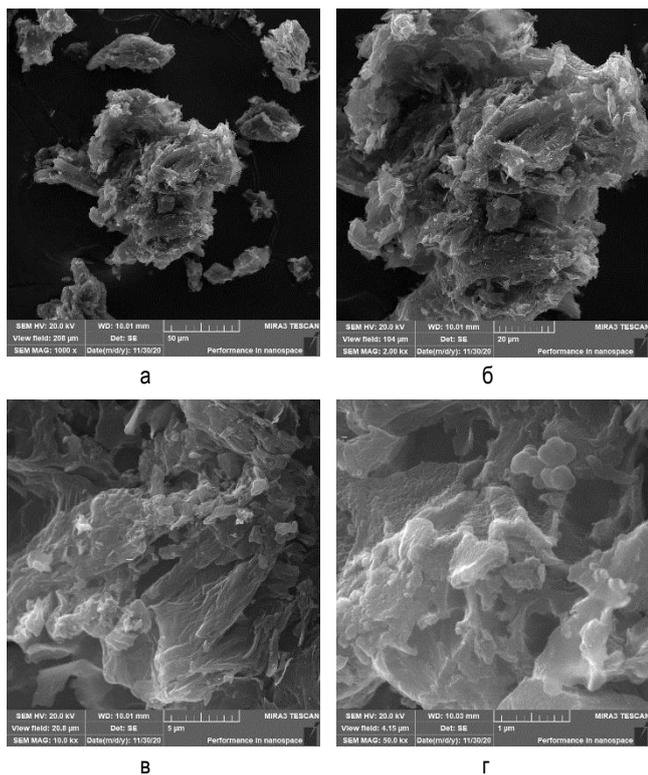
Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ: а – $\times 340$; б – $\times 1000$; в, г – $\times 28000$

Рисунок 2 – Морфология углеродных графеноподобных частиц марки «ГПС»



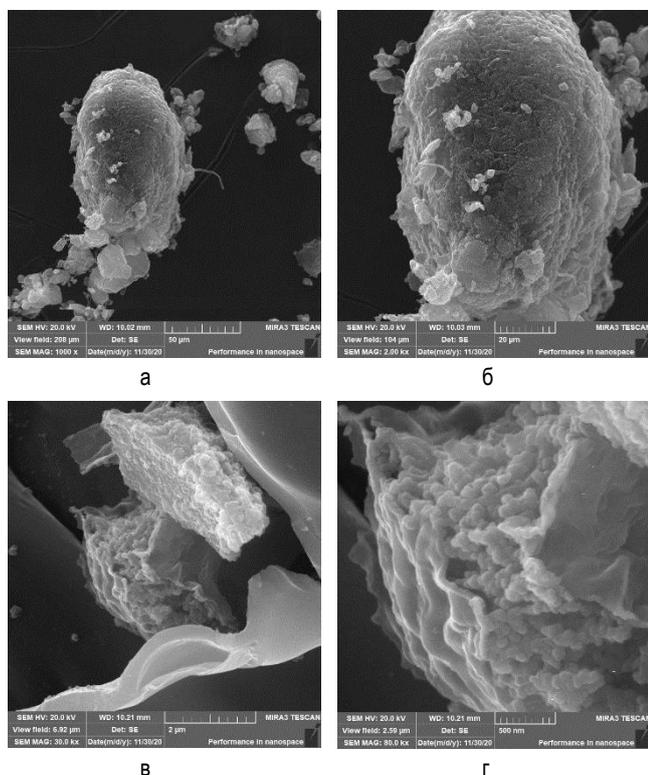
Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ: а – $\times 3600$; б – $\times 9000$; в – $\times 36000$; г – $\times 75000$

Рисунок 3 – Морфология углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % масс.



Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ:
а – $\times 300$; б – $\times 750$; в – $\times 3600$; г – $\times 18000$

Рисунок 4 – Морфология углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.



Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ:
а – $\times 400$; б – $\times 800$; в – $\times 1900$; г – $\times 19000$

Рисунок 5 – Морфология частиц многослойных углеродных нанотрубок

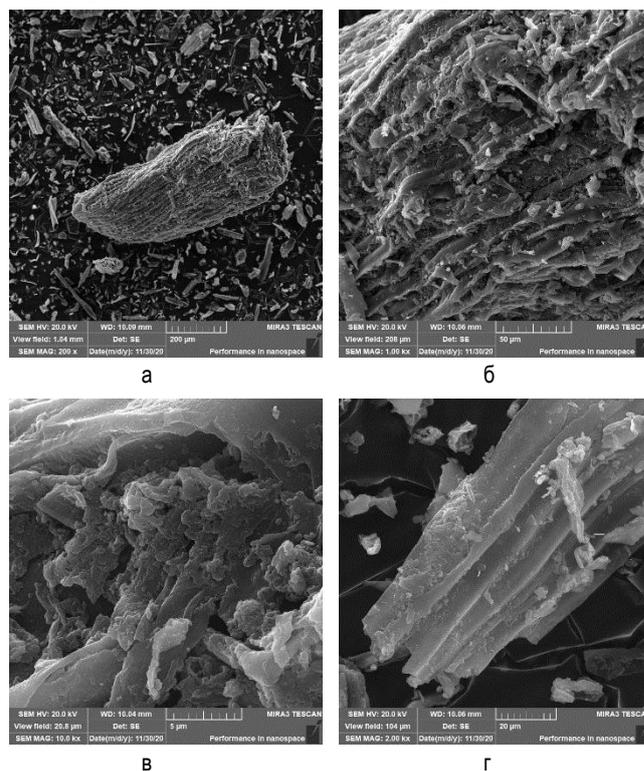
Многослойные углеродные нанотрубки представляют собой большие глобулярные структуры, исходя из морфологии которых не видны сформировавшиеся структуры многослойных нанотрубок. При увеличении разрешения съемки методом РЭМ данные трубчатые структуры визуализируются. Морфология частиц высокодисперсного графита представляет собой в виде «гофрированных листов».

Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), при малых разрешениях для нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор», характерно образование компактных агломератов, имеющих фрактальную размерность. Увеличение разрешения сканирования показывает наличие кластерных структур, состоящих в среднем из трех – пяти глобул латеральным размером 20–50 нм.

Морфология графена марки «ГПС» характеризуется типом «смятой бумаги», в ряде случаев наблюдается наличие отдельных достаточно ровных углеродных листов от 1 до 10 слоев.

Морфология углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас. характеризуются глобулярной пористой структурой. При увеличении разрешения сканирования в структуре глобулы наблюдается наличие нанотрубок.

Морфология углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., представляет собой кластерные структуры с гравитой поверхностью. При увеличении разрешения путем уменьшения площади сканирования в структуре данного материала наблюдается формирование глобулярных агломератов с латеральным размером 500 \times 500 нм.



Изображения а – г получены при различных увеличениях РЭМ:
а – $\times 75$; б – $\times 360$; в – $\times 3600$; г – $\times 750$

Рисунок 6 – Морфология частиц высокодисперсного графита

Исследования вязкостных характеристик различного типа жидкостей показали снижение вязкости модифицируемых жидкостей в диапазоне от 0,01 % мас. до 1 % мас. Увеличение концентрации модификатора выше 1 % мас. приводит к возрастанию значений вязкости исследуемых жидкостей, измеренных в градусах Энглера (рисунки 7–9).

Основным видом дефектов, приводящим к выходу деталей и изделий в машиностроении, являются механические отказы при эксплуатации, связанные с трением и износом. Применение смазочных материалов является высокоэффективным способом повышения энергоэффективности, снижения интенсивности изнашивания. В инженерных

приложениях смазочные материалы оказывают значительное влияние на механическую долговечность трибосистемы, при этом позволяют регулировать давление в контакте трущихся тел, выполняют функции охлаждающих систем, повышают стабильность работы трибозула и минимизируют значение силы трения и износа между контактирующими телами [5–8].

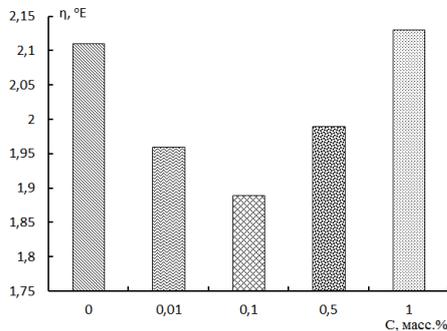


Рисунок 7 – Зависимость вязкости масла И-20А, модифицированного нанодисперсными углеродными графеноподобными частицами марки «ГПС», от концентрации модификатора

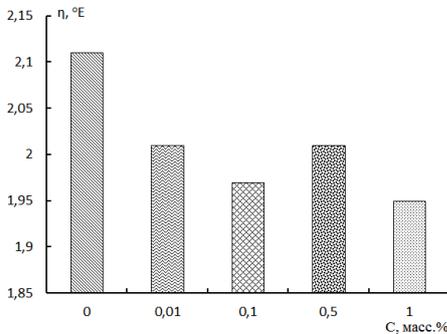


Рисунок 8 – Зависимость вязкости масла И-20А, модифицированного углеродными частицами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас., от концентрации модификатора

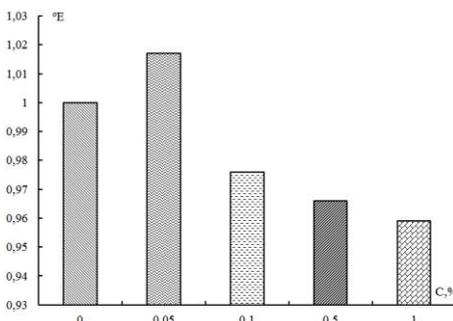


Рисунок 9 – Зависимость вязкости дистиллированной воды, модифицированной нанодисперсными алмазосодержащими частицами графита, полученными по технологии комбината «Электрохимприбор» (г. Лесной), от концентрации модификатора

Применение твердых углеродных наночастиц в качестве присадок к смазочным материалам может значительно увеличить износостойкость трущихся тел, существенно снизить коэффициент трения. Данный эффект может быть объяснен исходя из формирования устойчивого разделительного слоя, способного выдерживать большие контактные нагрузки без разрушения и позволяющего заполнять микронеровности трущихся тел, что приводит к стабилизации процесса трения.

В последние годы много исследований посвящено изучению антифрикционных свойств различных твердых модификаторов, таких как MoS₂, WS₂, графен и фуллерен, нанодисперсные алмазы детонационного синтеза, различного типа функционализированные

нанодисперсные частицы (глины, алмазы, металлы, оксиды металлов и керамика). В частности, большое количество работ посвящено частицам дисульфида молибдена, применяемого в качестве присадки к различным видам смазки (пластичным, жидким и т. п.). В частности, исследовались частицы MoS₂ диаметром, находящимся в области 1 мкм, причем данные частицы обладали развитой поверхностью. Введение данных частиц в смазочное масло концентрацией ~ 2 % мас. приводит к снижению объемного износа на 10%–30%. Однако, хотя твердые модификаторы приводят к существенному улучшению триботехнических характеристик, сложность технологии изготовления, экологическая небезопасность, высокая стоимость ограничивают область применения данных модификаторов [7–9].

Более того, ограниченная механическая и химическая стабильность в смазочной среде данных модификаторов может привести к ухудшению свойств смазочной композиции при длительной эксплуатации. Например, неорганические модификаторы типа MoS₂ или WS₂ разрушаются при трении в режиме граничной смазки. Кроме того, некоторые добавки, содержащие серу, могут создавать в процессе трения кислотные соединения в смазочной среде, ускоряющие коррозию контактирующих тел.

Таким образом, разработка оптимальных составов присадок к смазочным материалам для улучшения триботехнических характеристик крайне необходима, особенно при экстремальных режимах трения. Углеродные частицы, получаемы самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС-синтезом) из природного сырья, представляют интерес как добавки в смазочные материалы различной природы из-за их уникальных свойств, таких как технологическая простота получения, высокая дисперсность, химическая стабильность. Эти характеристики углеродных частиц, полученных СВС-синтезом, делают их весьма перспективным модификатором для получения экологически чистых смазок и могут заменить добавки, содержащие серу и фосфор.

Проведенные предварительные исследования по изучению триботехнических характеристик пары трения ПА6-ШХ15, испытываемых в смазочной среде состава «масло И-20А, содержащее до 10 % мас. углеродных частиц, полученных СВС-синтезом», показали уменьшение коэффициента трения для данной пары трения (рисунки 10, 11). Испытания проводились на машине трения FT-2 при нагрузке 30 Н и скорости трения 0,1 м/с.

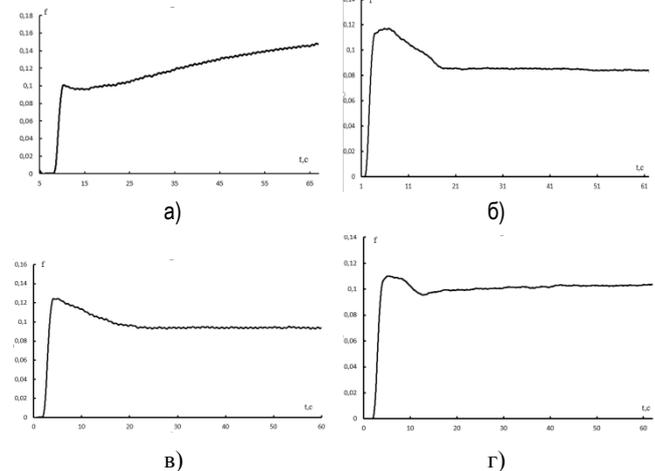
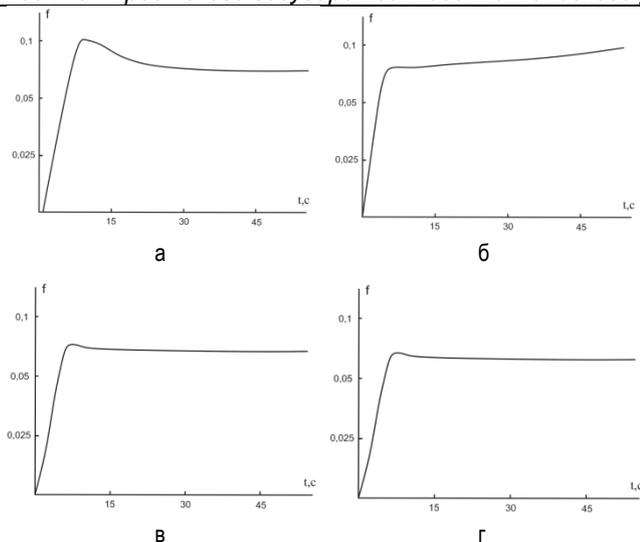


Рисунок 10 – Зависимость коэффициента трения от времени триботехнических испытания для пары сталь ШХ-15-полиамид 6 при трении со смазкой а) пара трения, испытанная без подвода внешней смазки И-20А; б) пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А; в) пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 10 % мас. нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор»; г) пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 10 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.



а) исходная пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А; б) пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20 и модифицированная 1 % мас. нанодисперсных алмазосодержащих частиц графита, полученных по технологии комбината «Электрохимприбор»; в) пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 1 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: крахмал 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.; г) пара трения, испытанная с подводом внешней смазки И-20А и модифицированная 1 % мас. нанодисперсных углеродных частиц, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты следующего состава: целлюлоза 50 % мас./нитрат аммония 50 % мас.

Рисунок 11 – Зависимость коэффициента трения от времени триботехнических испытания для пары сталь ШХ-15-полиамид 6 при трении со смазкой

Исходя из полученных данных видно, что введение смазочной среды в зону трения приводит к уменьшению значений коэффициента трения на 30–40 %. Однако введение в смазочный состав углеродсодержащих частиц различной природы получения приводит к некоторому возрастанию коэффициента трения, что, возможно, обусловлено наличием твердого алмазного ядра для ультрадисперсного алмазосодержащего графита, а также наличием твердых аллотропных модификаций углерода для нанодисперсных частиц углерода, получаемых СВС-синтезом.

Выводы

По результатам исследований, проводимых в рамках проекта Т20Р-352, установлено, что введение нанодисперсных углеродных частиц приводит к изменению вязкостных характеристик исследуемых жидкостей. В зависимости от типа модификатора, концентрации, он может приводить как к тиксотропному эффекту в исследуемой жидкости, так и к увеличению значений вязкости. При исследуемых концентрациях модификаторов углеродные частицы, скорее всего, взаимодействуют между собой с образованием протяженной лабильной сетчатой структуры, что должно приводить к существенному изменению вязкостных характеристик модифицируемых матриц жидкостей. Показано, что введение нанодисперсных углеродных частиц в смазочную среду приводит к изменению триботехнических характеристик, причем при малых концентрациях модификатора наблюдаются наиболее существенные снижения значений коэффициента трения по сравнению с исходной смазкой.

Список цитированных источников

1. Фукс, И. Г. Добавки к пластичным смазкам / И. Г. Фукс. – М. : Химия, 1982. – 248 с.
2. Кламан Д. Смазки и родственные продукты: пер. с англ. / под ред. проф. Ю. С. Заславского. – М. : Химия, 1988. – 488 с.
3. Онищук, Н. Ю. Разработка медьсодержащих пластичных смазок с комплексообразующими присадками: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / Н. Ю. Онищук. – Новочеркасск, 1983. – 122 с.
4. Лебедев, В. М. Применение металлоплакирующих смазок для повышения износостойкости тяговых цепей / В. М. Лебедев, А. А. Акейчик, Н. А. Смирнов // Вестник машиностроения. – 1980. – № 9. – С. 23–29.
5. Витязь, П. А. Перспективные нанозащитные материалы на основе ультрадисперсных алмазов / П. А. Витязь // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сб. ст. – Новополоцк, 2001. – С. 4–8.
6. Виппер, А. Б. Зарубежные масла и присадки / А. Б. Виппер, А. В. Виленкин. – М. : Химия, 1981. – 354 с.
7. Влияние высокодисперсных металлоплакирующих присадок на антифрикционные и противоизносные свойства моторного масла / С. А. Воробьева [и др.] // Трение и износ. – 17(1996), № 6. – С. 827–831.
8. Виноградова, И. Э. Противоизносные присадки к маслам / И. Э. Виноградова. – М. : Химия, 1972. – 272 с.
9. Struk V. A., Ovchinnikov E. V., Kukla S. U. Carbon modifier for mineral oils // International conference BALTRIB'99. – Kaunas, 1999. – P. 124–126.

References

1. Fuks, I. G. Dobavki k plastichnym smazkam / I. G. Fuks. – M. : Himiya, 1982. – 248 s.
2. Klamann D. Smazki i rodstvennyye produkty: per. s angl. / pod red. prof. YU. S. Zaslavskogo. – M. : Himiya, 1988. – 488 s.
3. Onishchuk, N. YU. Razrabotka med'soderzhashchih plastichnyh smazok s kompleksoobrazuyushchimi prisadkami: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.02.01 / N. YU. Onishchuk. – Novocherkask, 1983. – 122 s.
4. Lebedev, V. M. Primenenie metalloplakiruyushchih smazok dlya povysheniya iznosostojkosti tyagovyh cepей / V. M. Lebedev, A. A. Akejchik, N. A. Smirnov // Vestnik mashinostroeniya. – 1980. – № 9. – С. 23–29.
5. Vityaz', P. A. Perspektivnyye nanofaznyye materialy na osnove ul'tradispersnyhalmazov / P. A. Vityaz' // Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy uprochneniya i vosstanovleniya izdelij mashinostroeniya: Sb. st. – Novopolock, 2001. – S. 4–8.
6. Vipper, A. B. Zarubezhnyye masla i prisadki / A. B. Vipper, A. V. Vilenkin. – M. : Himiya, 1981. – 354 s.
7. Vliyanie vysokodispersnyh metalloplakiruyushchih prisadok na antifrikcionnyye i protivoznosnyye svoystva motornogo masla / S. A. Vorob'eva [i dr.] // Trenie i iznos. – 17(1996), № 6. – S. 827–831.
8. Vinogradova, I. E. Protivoiznosnyye prisadki k maslam / I. E. Vinogradova. – M. : Himiya, 1972. – 272 s.
9. Struk V. A., Ovchinnikov E. V., Kukla S. U. Carbon modifier for mineral oils // International conference BALTRIB'99. – Kaunas, 1999. – R. 124–126.

Материал поступил в редакцию 17.05.2021