

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 8**

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379  
Ф50

**Рецензент сборника:**

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета  
*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016  
© Тверской государственной  
университет, 2016

УДК 621.892

## РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО МАГНИТНОГО МАСЛА

А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет»

170026, Тверь, наб. А. Никитина, д.22

alnikbltov@rambler.ru

**Аннотация:** В работе представлена технология получения магнитного смазочного масла на основе хлорсилоксана, включающая синтез из его молекул поверхностно-активного вещества, стабилизирующего частицы магнетита. Полученное масло имеет высокие триботехнические свойства при работе в экстремальных условиях эксплуатации.

*Ключевые слова:* наноструктурное магнитное масло, трение.

Магнитные смазочные масла, обычно, применяют для смазывания узлов трения, функционирующих в основном в гидродинамическом режиме смазывания, но это не исключает их применение при граничном режиме трения [1-3]. В то же время известно, что, даже имея относительно хорошие триботехнические характеристики, масло может содержать конгломераты из агрегированных дисперсных частиц магнетита, из-за низкого качество защитных оболочек частиц и обладать плохой температурно-временной стабильностью реологических и магнитных свойств [4]. В результате происходит повышение силы трения между смазанными магнитным маслом поверхностями, снижается износостойкость материалов трения, уменьшается время функционирования механизмов из-за низкого ресурса масла [5, 6]. В связи с чем разработка инновационной технологии синтеза наноструктурных магнитных смазочных масел, устраняющей вышеуказанные недостатки представляется актуальной.

Наиболее типичным, способом получения магнитных смазочных масел является добавление в магнитную жидкость антифрикционных и (или) противоизносных наполнителей или присадок. При этом, в большинстве случаев не сохраняется исходная коллоидная стабильность масла, возрастает негативная роль поверхностно активного вещества (ПАВ) – стабилизатора дисперсных частиц.

Задача исследований заключалась в создании технологии получения магнитного смазочного масла, в которой стабилизация коллоидной структуры происходит посредством поверхностно-активного вещества, синтезированного из молекул базовой жидкости, для улучшения физико-механических и смазочных свойств.

Процесс разработки технологии получения масел включал следующие основные этапы: выбор основы магнитного масла по

вязкостно-температурным характеристикам, испаряемости и смазочным свойствам; синтез поверхностно-активного вещества, стабилизирующего структуру магнитных коллоидов, при температуре выше  $100^{\circ}\text{C}$ ; разработка технологии получения магнитного смазочного масла.

Высокие требования по вязкостно-температурным характеристикам и испаряемости существенно ограничивают выбор дисперсионной среды для магнитного масла. Так, например, высокая температура застывания исключает возможность применения углеводородных масел и  $\alpha$ -олефинов, традиционно используемых в качестве основы смазочного материала. В ходе исследований были изучены фрикционные характеристики двух классов синтетических масел: олигоорганосилоксанов и диэфиров. Смазочная способность олигоорганосилоксанов определялась для олигомеров различной структуры, представляющих основные группы кремнийорганических жидкостей (см. Таблицу 1). Класс диэфиров представлен на примере диоктилового эфира себациновой кислоты (ДОС). Представленные марки олигосилоксанов и диэфиров работоспособны в широком интервале температур, имеют низкую испаряемость и коррозионно-инертны к конструкционным материалам или к большинству из них.

Выбранные из всех рассматриваемых групп синтетические жидкости были испытаны на пальчиковой и шариковой машинах трения, соответственно при низких и высоких нагрузках [7]. Результаты испытаний сведены в Таблице 1. Полученные данные позволяют сравнить фрикционные свойства масел, а также несущую способность слоя смазки при различных контактных давлениях.

Таблица 1. Фрикционные характеристики дисперсионных сред магнитных масел

Марка смазочной жидкости	Контактное давление		Контактное давление	
	$4,2 \cdot 10^6$ Па (пальчиковая машина трения ФХФ)		$1,25 \cdot 10^9$ Па (шариковая машина трения МТШ)	
	Коэффициент трения, $f$	Интенсивность линейного износа, $I_h$	Коэффициент трения, $f$	Диаметр пятна контакта, $d$ , мм
ПМС-100р	-	-	0,25	$0,89 \pm 0,07$
ПЭС-5	0,12	$9 \cdot 10^{-9}$	0,21	$0,47 \pm 0,04$
ФМ-6	0,15	$5,9 \cdot 10^{-9}$	0,30	$1,20 \pm 0,10$
ХС-2-IBB	0,03	$0,5 \cdot 10^{-9}$	0,21	$0,68 \pm 0,03$
ПМТС-5	0,18	$25 \cdot 10^{-9}$	0,22	$0,65 \pm 0,01$
ФС-56	-	-	0,13	$0,42 \pm 0,02$
ДОС	0,15	$0,6 \cdot 10^{-9}$	0,18	$0,40 \pm 0,02$
ВМ-4	0,16	$15,4 \cdot 10^{-9}$	0,13	$0,40 \pm 0,01$

Как видно из таблицы смазочные характеристики некоторых жидкостей неоднозначны для различных контактных давлений. Низкий износ и коэффициент трения ( $\sim 0,03$ ) на пальчиковой машине трения при 4,2 МПа показывает масло ХС-2-1ВВ. Такие высокие фрикционные свойства могут быть объяснены способностью вступать в химическую реакцию с металлом активного хлора фенильного ядра и образованием при этом хлоридов железа предотвращающих задир.

Низкий износ происходит, возможно, вследствие «смягчения» режима трения. Однако при ярко выраженном граничном трении на паре сталь-сталь противоизносные свойства ХС-2-1ВВ значительно хуже других жидкостей. В то же время хорошие противоизносные свойства имеют при высоких контактных нагрузках масла ПЭС-5 и ДОС. Если высокая смазочная способность ХС-2-1ВВ основана прежде всего на химическом взаимодействии, то низкий износ у ДОС при различных режимах трения вызван образованием прочных адсорбционных слоев, защищающих поверхность за счет физической адсорбции.

Одним из факторов, также влияющих на снижение износа при граничном трении является давление затвердевания. Наиболее высокое давление у ДОС и ПЭС-5 – около 2000 МПа.

Низкий коэффициент трения (примерно 0,11) устанавливается в ходе испытания на машине МТШ при смазке жидкостью ПМТС-5. Резкое снижение его в процессе трения отражает химические процессы в зоне трибоконтакта, связанные с вступлением в реакцию с металлом на поверхности серы олигосилоксана и образованием сульфидных слоев, обладающих противозадирными свойствами.

Высокое смазочное действие характерно для фторсодержащих соединений, имеющих хорошие противоизносные и фрикционные характеристики (ФС-56), что обусловлено спецификой адсорбции олигометилфторсилоксанов на поверхности металлов и образованием прочных фторсодержащих соединений.

В Таблице 1 приведены также результаты испытаний углеводородного масла ВМ-4, которые позволяют сравнить его смазочную способность с трибосвойствами синтетических жидкостей. Почти все олигосилоксаны, кроме ФС-56, уступают по фрикционным показателям углеводородному маслу при высоких давлениях нагрузки, в то время как при умеренных давлениях их свойства не хуже или даже значительно превосходят трибохарактеристики ВМ-4.

Как видно из Таблицы 1 при создании магнитных смазок, работающих в трибосопряжении в режиме граничной смазки при высоких контактных давлениях на паре сталь-сталь в качестве дисперсионных сред, целесообразно использовать синтетические жидкости ПЭС-5, ФС-55.

Недостатком жидкости ФС-56 является ограниченная растворимость углеводородных ПАВ. Диоктилсебацат (ДОС) является универсальной смазочной жидкостью при различных контактных давлениях: ДОС превосходит олигоорганосилоксаны в противоизносных свойствах, но уступает им в низкотемпературных характеристиках, а также имеет достаточно высокую испаряемость. Поэтому использование этого носителя для узлов трения, работающих в вакууме, возможно лишь при низких температурах.

На основании анализа физико-химических свойств, а также фрикционных испытаний в качестве основы была выбрана синтетическая жидкость ХС-2-1ВВ, обладающая малой испаряемостью, хорошей реологией при низких температурах и высокими смазочными свойствами при умеренных нагрузках (машина трения ФХФ).

Трудность второго этапа создания магнитных масел заключалась в том, что выбранная дисперсионная среда ХС-2-1ВВ обладает плохой совместимостью с большинством традиционных углеводородных ПАВ. Поэтому исследовалась возможность синтеза ПАВ непосредственно для использования его в качестве стабилизатора коллоидных частиц магнитного масла, работающего в режиме граничной смазки при температуре от  $-60$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ .

Синтез ПАВ проводился методом прививки на полисилоксановый скелет поверхностноактивных фрагментов углеводородных полимеров. В качестве основы для прививки был взят непосредственно олигохлорсилоксан ХС-2-1ВВ, что обеспечивает максимальное сродство сольватной оболочки и дисперсионной среды, а в качестве модифицирующего агента – акриловая кислота, т.к. кислотные группы обладают наибольшим диспергирующим действием и образуют с магнетитом хемосорбционную связь.

Оптимальная концентрация акриловой кислоты составляет 25–30 % масс. от веса силоксана. При концентрации менее 25 % снижается степень прививки, при содержании более 30 % увеличивается выход побочного продукта (гомополимера акриловой кислоты).

Исследование влияния модифицированного олигохлорсилоксана на смазочные свойства дисперсионной среды на машине трения ФХФ показало, что значительное ухудшение противоизносных свойств происходит при концентрации  $\sim 6$  % масс., в то время как у традиционной композиции ПЭС-5 + олеиновая кислота резкое увеличение износа уже при содержании ПАВ  $\sim 1$  % масс. Это объясняется, в частности, низкой растворимостью жирных кислот в олигоэтилсилоксанах и спецификой адсорбции из таких сред на поверхности трения, что приводит к адсорбционному понижению прочности и повышению износа.

Получение магнитного масла проводили путем обработки магнетита, отмытого от воды ацетоном, раствором 20 % ПАВ с КЧ~60 в олигохлорсилоксане. Содержание ПАВ составляло 35 % масс, от веса магнетита. Пептизация велась при 80°С в вакууме. После сепарации в центрифуге получается магнитное масло с намагниченностью насыщения 25 кА/м и вязкостью 0,45 Па·с.

Полученная композиция испытывалась на машине трения ФХФ при температуре в узле трения 180°С. Длительные испытания показали, что ресурс разработанного масла превышает 1000 часов. В начале испытаний коэффициент трения и износ составляют соответственно 0,15 и  $0,6 \cdot 10^{-9}$ . К концу испытаний (1100 часов) коэффициент трения увеличился до 0,28, износ до  $10,5 \cdot 10^{-9}$ .

Опираясь на выполненные исследования можно сделать заключение, что метод модификации олигосилоксанов позволяет получить ПАВ, пригодные в качестве стабилизатора для магнитных масел работающих в граничном режиме смазки при умеренных нагрузках с температурой эксплуатации до 200°С. Кроме того, по этой схеме можно синтезировать ПАВ на всех типах олигосилоксанов содержащие металльные, этильные радикалы с длиной силоксановой цепи не менее 2 нм, что дает возможность варьирования составом дисперсионной среды в зависимости от условий эксплуатации масел.

На третьем этапе исследований была разработана модифицированная технология получения магнитного масла. Синтез магнитного масла было предложено проводить при высоком гидростатическом давлении при нагревании всех компонентов смеси, что позволяет сократить время необходимое для осуществления синтеза магнитного масла, а также создать благоприятные условия для образования на поверхности дисперсных частиц многомерной структуры из молекул ПАВ, в результате активации химических реакций и адсорбционных процессов. Высокое статическое давление в среде активировывает процессы пептизации и адсорбции ПАВ, одновременно снижаются размеры магнитных агрегатов. Увеличивается эффективная толщина адсорбированного слоя и ПАВ занимает всю активную поверхность магнитных частиц, поскольку процесс десорбции молекул ПАВ менее выражен. Одновременно возрастает плотность упаковки молекул в адсорбированном слое (соответствует энергетически более выгодному состоянию из-за того, что изменяется конформное состояние молекул под действием давления). Повышается механическая прочность адсорбированных слоев на сжатие из-за увеличения количества межмолекулярных связей.

В результате электромагнитного взаимодействия между молекулами ПАВ возникает более сильное межчастичное стерическое отталкивание, в

результате снижается склонность дисперсных магнитных частиц к агломерации, возрастает коллоидная стабильность магнитных масел, формируется более надежный адсорбционный слой для работы при повышенных температурах. В результате существенно снижается количество крупных конгломератов из магнитных частиц. Это влечет уменьшение их абразивного действия, уменьшаются деформационные затраты энергии. Поэтому, интенсивность изнашивания при граничном смазывании, сила трения снижаются, а ресурс магнитного масла повышается. Относительно толстые и прочные адсорбционные оболочки не позволяют частицам под влиянием фрикционных процессов агломерироваться. Не наблюдается термоактивированный процесс перехода высокомагнитной закиси-окиси железа  $Fe_3O_4$  в низкомагнитный гематит  $Fe_2O_3$ , за счет чего время синтеза сокращается.

Предложенная технология синтеза заключалась в следующем. Магнетит помещали в диэфир в присутствии водного раствора стеариновой кислоты при повышенной температуре для удаления воды и выдерживали для синтеза активных компонентов. Одновременно прикладывалось гидростатическое давление 100–150 МПа, которое в дальнейшем снимали и проводили термообработку в течение нескольких часов. Затем понижали температуру полученного масла, содержащего до 30 масс. % магнетита, олигоэфир, полученный на основе стеариновой кислоты и диэфир – остальное.

Длительность термообработки на первой стадии продолжается в течении 3–17 часов. Если время менее 3 часов, то не наблюдается существенного увеличения плотности упаковки молекул ПАВ в адсорбированном состоянии на магнетите и не растет его толщина. После приблизительно 17–17,5 часов термообработки плотность упаковки молекул ПАВ в адсорбированном состоянии и толщина слоя почти не росли.

На второй стадии процесса синтеза время термообработки менее 4,5–5 часов не хватает для полного выпаривания воды и стабилизации магнитного коллоида, а время более 19–20 часов не позволяет существенно повысить смазочные свойства магнитного масла и уменьшить продолжительность процесса синтеза.

По предложенной и известной традиционной методике было синтезировано несколько магнитных смазочных масел с одинаковым содержанием магнетита для сравнения их свойств. Магнетит обрабатывали эфиром, полученным на основе стеариновой кислоты после чего в смесь добавляли диоктилсебацинат.

Были выполнены сравнительные триботехнические исследования новых магнитных смазочных масел, синтезированных при наложении

высокого давления и масел, полученных по общепринятой технологии. Из результатов испытаний вытекает, что удалось повысить коллоидную стабильности магнитных масел, снизить скорость изнашивания и трение при граничном режиме смазывания, по сравнению с магнитными жидкостями, полученными по известной технологии. Также наблюдалось существенное повышение энергоэффективности технологического процесса за счет сокращения времени термообработки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-97500).*

### **Библиографический список:**

1. **Орлов, Д.В.** Магнитные жидкости в машиностроении / Д.В. Орлов, Ю.О. Михалев, Н.К. Мышкин и др. – М.: Машиностроение, 1993. – 272 с.
2. **Болотов, А.Н.** Трение структурированной магнитной жидкости при скольжении по твердой поверхности / А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова // Трение и износ. – 2006. – Т. 27. № 4. – С. 409-416.
3. **Болотов, А.Н.** Магнитное масло для узлов трения, работающих при граничной смазке / А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2011. – № 9. – С. 27-32.
4. **Болотов, А.Н.** Триботехника магнитопассивных опор скольжения / А.Н. Болотов, В.Л. Хренов. – Тверь: Федеральное агентство по образованию, Тверской государственный технический университет, 2008. – 124 с.
5. **Болотов, А.Н.** Исследование триботехнических свойств пьезомагнитожидкостных подшипников / А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2010. – № 10. – С. 23-29.
6. **Болотов, А.Н.** Оценка долговечности трибоузлов с магнитной жидкостью по динамике испарения жидкости-носителя / А.Н. Болотов, О.О. Новикова, В.В. Новиков // Справочник. Инженерный журнал с приложением. – 2016. – № 3 (228). – С. 23-28.
7. **Болотов, А.Н.** Комплект оборудования для исследования физико-химических свойств нанодисперсных магнитных смазочных сред. Часть 4 / А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова, А.И. Горлов // Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования. – 2016. – № 9. – С. 102-107.