

## **ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ МАГНИТНЫХ МАСЕЛ НА ИХ СМАЗОЧНЫЕ СВОЙСТВА**

А.Н. Болотов, О.О. Новикова

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»*

*170026, Россия, Тверь, наб. А. Никитина, 22*

*alnikbltov@rambler.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.545

**Аннотация:** Работа посвящена изучению процессов, протекающих в граничном смазочном слое, в которых нанодисперсные магнитные частицы играют определяющую или значительную роль. Исследовалось трение между металлическими поверхностями смазанными маслами с различной концентрацией магнитной нанодисперсной фазы. Дисперсионная среда магнитных масел состояла из жидкостей с различными физико-химическими свойствами: диоктилсебацата, триэтаноламина, полиэтилсилоксана. Было показано, что интенсивность изнашивания поверхностей с твердостью выше, чем у наночастиц монотонно возрастает по мере увеличения концентрации частиц, а износ носит абразивный характер. Интенсивность изнашивания более мягких материалов проходит через минимум при концентрации частиц около 2 об.%. Магнитная сепарация крупных агломератов в масле позволяет на некоторое время уменьшить абразивный износ, пока они не образуются снова в условиях трения. Выявить закономерности влияния нанодисперсных частиц на силу трения не удалось, вероятно оно несущественное. Рассмотрено несколько примеров косвенного влияния нанодисперсных частиц на граничное трение. Во всех примерах определяющую роль играет огромная по площади активная поверхность частиц в единице объема масла. Например, в условиях трения может активно образовываться атомарный водород при химическом взаимодействии жирных кислот с поверхностью. Атомарный водород аккумулируется в подповерхностных порах, молизуется там. Повышенное давление в порах, создаваемое молекулами водорода, приводит к увеличению износа по механизму отслаивания. Представляют научный интерес установленные закономерности влияния нанодисперсных частиц на скорость формирования граничного смазочного слоя и коррозионный износ поверхностей, вызванный поверхностно-активными присадками в магнитном масле.

*Ключевые слова:* нанодисперсные частицы, магнитное масло, смазка, трение, износ.

### **1. Введение**

Среди современных функциональных наноматериалов повышенный научный и практический интерес вызывают магнитные жидкости [1]. На основе магнитных жидкостей были разработаны материалы с уникальными физико-химическими свойствами. К таким материалам можно отнести и магнитные наносмазочные масла (МСМ), которые обладают не только аномально высокой намагниченностью, но и в отличие от традиционных магнитных жидкостей, очень хорошими антифрикционными и противоизносными свойствами. Однако для широкого и всестороннего применения магнитных масел в ответственных узлах трения современных технических изделий необходимо досконально понимать особенности их смазочного действия и установить область

рационального использования. Определённые результаты в этом направлении уже получены [2-5], но многие вопросы еще остаются нерешенными. В частности, всесторонне не проанализирована роль нанодисперсных магнитных частиц в процессе граничного трения и изнашивания твердых поверхностей смазанных МСМ.

Изучению влияния на трение и износ микроразмерных частиц, которые попадают в смазочное наномасло из внешней среды, добавляются в масло преднамеренно, либо образуются в результате износа поверхностей, посвящено достаточно большое количество работ, например, [6-9]. В них показано, что микрочастицы могут изменить скорость приработки поверхностей, повлиять на интенсивность изнашивания и нагрузку заедания. Обсуждаются различные трибологические эффекты, в которых важную роль играют дисперсные частицы и, в частности, их влияние на структуру и состав поверхности трения. Выдвигается гипотеза о влиянии частиц на величину напряжений на фрикционном контакте и локализацию сдвиговых деформаций в тонком поверхностном слое. Высказывается слабо обоснованное предположение о перекачивании частиц в граничном смазочном слое.

Характер и особенности влияния твёрдых частиц на трение зависят от величин отношения их размеров к высоте микровыступов поверхностей и к толщине граничного смазочного слоя. Размеры нанодисперсных частиц на несколько порядков меньше, чем характерные размеры шероховатой поверхности трения и одного порядка величины с толщиной граничного смазочного слоя. В основном же ранее исследовались частицы, нижняя граница разброса размеров у которых, по крайней мере, на порядок превышает размеры магнитных наночастиц, и поэтому их влияние на трение может качественно различаться.

После создания технологии получения нанодисперсных материалов, наночастицы разного химического состава начали добавлять в смазочные масла для повышения противоизносных и антифрикционных свойств и особенно для улучшения их свойств при экстремально высоких контактных давлениях. В работе [10] изучены смазочные свойства масел содержащих углеродные нанотрубки в качестве нанодисперсного наполнителя. При оптимальной концентрации нанотрубок трибологические свойства минерального масла улучшились более существенно, чем при добавлении графита [11]. Противоизносные свойства минерального масла так же были улучшены добавлением наночастиц дисульфида молибдена [12, 13]. В [14] сообщается, что стандартные масла в которые добавили наночастицы окиси меди, обладают хорошей способностью снижать трение и износ. В обзорной статье [15] обобщены сведения по применению наночастиц из более

широкого круга материалов для повышения свойств смазочных масел.

Все упомянутые выше наноматериалы являются слабомагнитными, но существуют немногочисленные сообщения о трибологических свойствах масел содержащих магнитные наночастицы. Так, например, в [16] утверждается, что антифрикционные характеристики магнитных жидкостей на основе полиэтилсилоксанов, в основном, зависят от их основы и несколько изменяются после добавления магнитных наночастиц. При этом наблюдается слабо выраженный оптимум по концентрации частиц, связанный с изменением магнитоподвижности магнитной жидкости. В [17] установлено, что увеличение содержания частиц магнетита в зоне трения приводит к возрастанию износа, но, по его мнению, механизм значительного влияния концентрации магнетита и магнитного поля на параметры трения остался неясным. Авторы работы [18] исследовали трение между шаром из стали ШХ15 и диском из стали 10Х17Н13М2Т и установили, что при увеличении магнетита в смазочной композиции на основе минерального масла сила трения и износ проходят через минимум при концентрации наночастиц 6 %. Экспериментальные результаты [19] показывают, что введение в состав масла нанодисперсного магнетита приводит к повышению нагрузки заедания на 38 % по сравнению с жидкостью-носителем, диаметр пятна износа уменьшается на 22 %, а коэффициента трения на 31 %. Оптимальная концентрация наночастиц магнетита в жидкости - носителе составляла около 2 масс. %.

Таким образом, из анализа литературных источников вытекает, что нанодисперсные частицы с различными магнитными свойствами оказывают существенное влияние на трибосвойства смазочных композиций, содержащих их в качестве добавки. В то же время, что касается магнитных наночастиц, то результаты их влияния на трение носят противоречивый характер и причина этого непонятна. Поэтому необходимы дополнительные исследования, которые бы позволили более детально изучить различные физико-химические процессы, раскрывающие разностороннюю роль магнитных наночастиц при граничном трении.

Цель работы заключалась в экспериментальном изучении различных аспектов влияния магнитных наночастиц на смазочные свойства магнитных масел в условиях граничного трения.

## **2. Методы исследований и материалы.**

*Приготовление опытных магнитных наночастиц и магнитных масел.* Для синтеза магнитных масел использовался высокодисперсный магнетит, полученный хорошо изученным методом химической конденсации [20]. Химическая конденсация заключается в осаждении наночастиц магнетита из водного раствора солей 2- и 3- валентного железа

избытком концентрированного раствора щелочи. После промывки магнетита от солей и аммиака до  $pH=7$  проводят его пептизацию раствором ПАВ в дисперсионной среде и удаляют воду.

Для получения опытного масла на основе кремнийорганической жидкости МСМ-1 пептизация проводилась в растворе, содержащем олеиновую кислоту, жидкость ПЭС-5 и маловязкий летучий углеводород. Молекулы олеиновой кислоты своим полярным концом притягиваются к поверхности твердой фазы, образуя на ней плотный мономолекулярный слой из физически и химически адсорбированных молекул толщиной около 2 нм. В результате происходит разъединение наночастиц и последующее диспергирование в жидкости-носителе. Объемное соотношение углеводорода к объему кремнийорганической жидкости должно быть 1:2, при уменьшении количества углеводорода происходит снижение концентрации магнетита в конечном продукте. Полученную суспензию перемешивали при температуре 50 °С в течение 2÷3 часов, после завершения пептизации удаляли остатки воды и низкокипящие компоненты в вакууме. На последней стадии приготовления масла проводили центрифугирование для удаления агломератов из магнитных частиц. Намагниченность насыщения полученного масла МСМ-1 в зависимости от концентрации частиц составляет 0÷25 кА/м, пластическая вязкость концентрированных масел достигала 2 Па·с.

Двухкомпонентное магнитное масло (без ПАВ-стабилизатора) МСМ-2 для исследований было получено на основе триэтанолamina (ТЭА), который одновременно выполнял роль дисперсионной среды и ПАВ. Триэтанолamin – это аминоспирт, нетоксичен, имеет вязкость около 0,3 Па·с (при 20 °С), достаточно высокие температуры кипения и вспышки – 360 °С и 179 °С соответственно и испаряется приблизительно с такой же скоростью, как вязкие нефтяные масла. Жидкость ТЭА используется в промышленности в качестве поверхностно активного вещества, добавляется в масла и СОЖ для придания им противокоррозионных свойств. Магнитное масло марки МСМ-2 на основе ТЭА имело намагниченность до 35 кА/м, которой соответствует вязкость 1÷1,2 Па·с. При высокой намагниченности у магнитного масла наряду с вязкостными начинают заметно проявляться пластические свойства.

В отдельных экспериментах применялось магнитное масло МСМ-3 на основе диоктилсебацата (ДОС) в котором магнитные частицы стабилизированы рецинолевой кислотой. Масло имело намагниченность 30 кА/м и вязкость 0,1 Па·с.

Опытное магнитное масло МСМ-4 содержало кремнийорганическую жидкость и дисперсную фазу из наночастиц карбонильного железа, которые синтезировали путем термического разложения пентакарбоната

железа непосредственно в основе масла [20]. Для защиты магнитных частиц от агломерации на их поверхности создавали сольватные оболочки из молекул хлорфенилсилоксана. Намагниченность насыщения масла МСМ-4 около 35 кА/м, пластическая вязкость ~1,1 Па·с.

*Оборудование для триботехнических испытаний масел.* Испытания масел проводились в граничном режиме трения на трибометрах МТШ и МТП [21], которые позволяют проводить исследования в широком диапазоне давлений на контакте. В трибометре МТШ трение происходит между шаровым образцом и плоской поверхностью (давление на контакте – до нескольких гигапаскалей, скорость скольжения – 0,32 м/с). В трибометре МТП реализуется контакт между торцом цилиндра и плоской поверхностью (давление на контакте – несколько мегапаскалей, скорость скольжения 0,24 м/с). Все исследования проводились при нормальной температуре, магнитное масло удерживалось в зоне трения неоднородным магнитным полем, создаваемым магнитной системой с постоянными магнитами. Шаровые образцы из стали ШХ15 и цилиндрические из материалов Ст3 и сталь 20, скользили по поверхности из бронзы, латуни, стали ШХ15. Износ поверхностей фиксировался дискретно после завершения цикла испытаний, сила трения измерялась в реальном времени.

### **3. Результаты исследований и их обсуждение.**

Для исследования противоизносных свойств магнитного масла с различным содержанием магнитной фазы было выбрано двухкомпонентное масло МСМ-2. Отсутствие в масле поверхностно-активных веществ, регулирующих их коллоидные и смазочные свойства позволило более однозначно выделить влияние дисперсной фазы на трение и особенно на износ.

В результате экспериментов была установлена зависимость характеристик скорости изнашивания от содержания в масле магнитной дисперсной фазы (см. рис. 1). Для исключения влияния на результаты опытов магнитного поля его величина была уменьшена до допустимого минимума. Нагрузочно-скоростные режимы трения были выбраны так, чтобы объемная температура образцов не повышалась более чем на 10 °С. Из рис. 1 становится понятно, что интенсивность изнашивания твердых поверхностей (сталь ШХ15- сталь ШХ15), равномерно возрастает по мере увеличения концентрации частиц, а износ носит абразивный характер. В то же время интенсивность изнашивания более мягких материалов (Ст3-бронза) проходит через минимум при концентрации частиц около 2 об.%. Примерно такой же характер концентрационной зависимости износа получен для сопряжения, выполненного из относительно мягких материалов Ст3-медь.

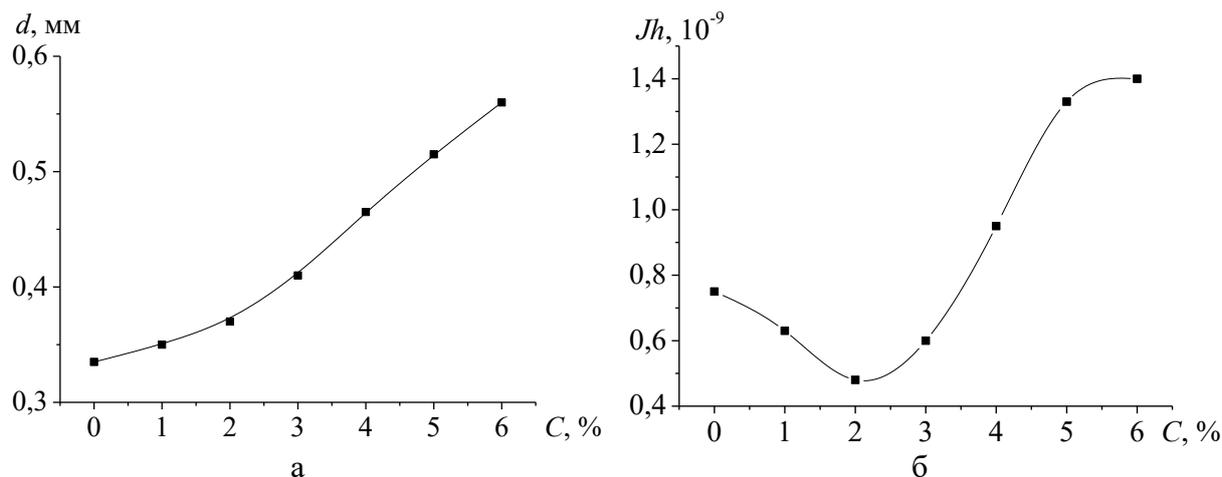


Рис. 1. Зависимость диаметра пятна износа  $d$  (а) и интенсивности линейного износа  $Jh$  (б) от концентрации  $C$  магнетита в масле МСМ-2. Материалы трения: а – ШХ15 – ШХ15, б – Ст20 – бронза.

Из полученных данных можно заключить, что в процессе изнашивания поверхностей, смазанных магнитным маслом роль дисперсных частиц вероятно проявляется двояко. Магнитные частицы, (см. рис. 2 а), находящиеся в зазоре между поверхностями, могут заглубляться в них, поскольку фактическое давление на контакте существенно выше номинального давления. Этот процесс может привести к эффекту упрочнения поверхностей и, следовательно, к повышению их износостойкости. В тоже время, дисперсные частицы, находящиеся в смазочном слое, могут негативно влиять на его упорядоченную структуру и приводить к увеличению адгезионной составляющей трения и результирующего износа поверхностей. Максимальная износостойкость поверхностей выполненных из Ст3 и бронзы (см. рис. 1) при небольшой концентрации частиц в масле, по-видимому, объясняется тем, что они более устойчивы к абразивному воздействию после модификации магнитными частицами. Второй описанный процесс, а также абразивное действие агломератов из частиц, для образования которых в зоне трения существуют благоприятные условия, негативно влияет на износостойкость пар трения. По-видимому, первый процесс доминирует и в целом износостойкость повышается при содержании частиц менее 2 масс. %.

Внедрение и сильное прилипание частиц к поверхности было подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа химического состава поверхности на дифрактометре Rigaku Ultima. Изучался состав поверхности образцов, выполненных из меди и латуни и не содержащих в исходном состоянии железа. Эти образцы тёрлись в кремнийорганическом масле МСМ-4 (содержание магнетита 5 мас. %) по поверхности бронзы ОСЦ-4-4-2,5 при давлении 4,2 МПа и скорости 0,24 м/с. В латунном образце с микротвердостью 2 ГПа содержание железа после трения

составило около 0,7 %, а в медном, микротвердость которого около 1,3 ГПа, примерно 1,7 %. На рис. 2 б показан участок поверхности трения латунного образца, на рис. 2 в, этот же участок, только в излучении  $FeK\alpha$ , по которому можно судить, что наночастицы внедряются в поверхностные слои латунного образца при работе в среде магнитного масла.

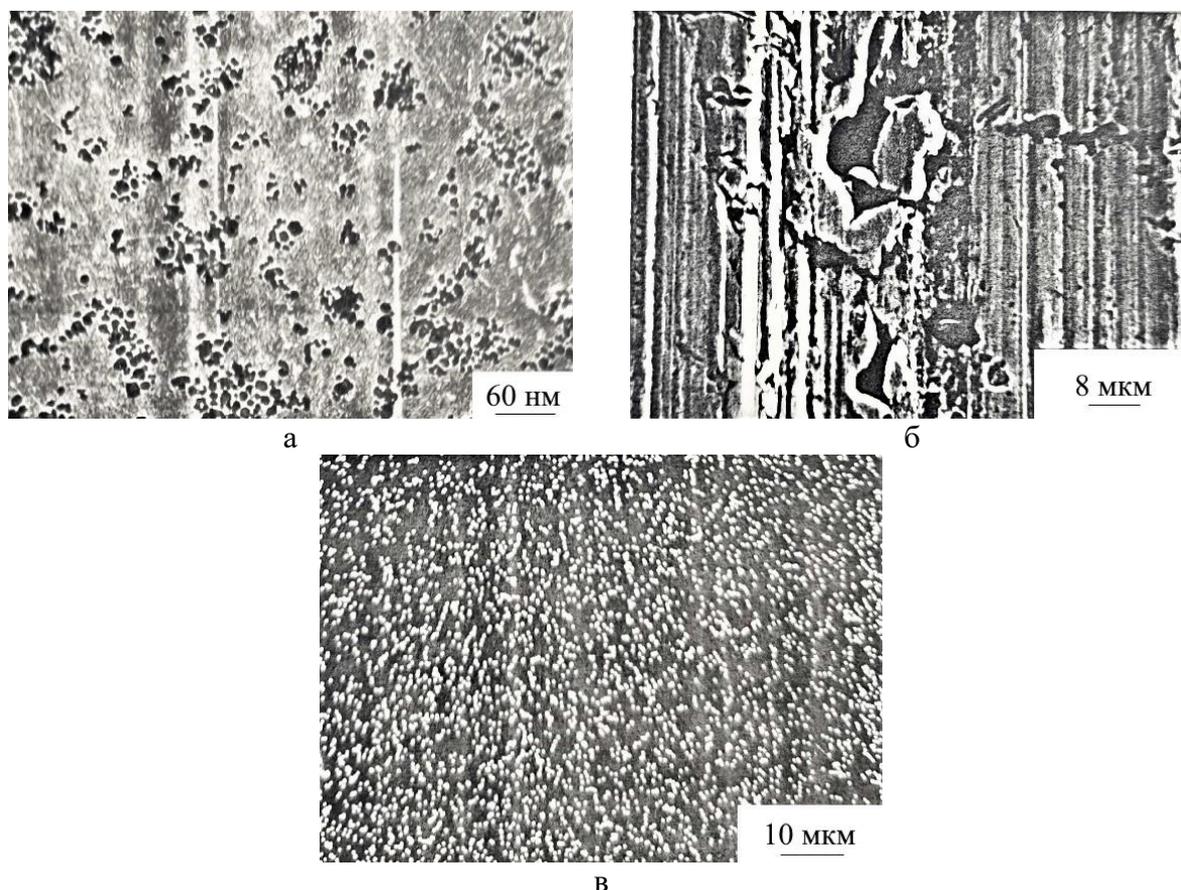


Рис. 2. Микрофотография магнитных частиц (а) и поверхности трения латунного образца в оптическом излучении (б) и в излучении  $FeK\alpha$  (в).

Упрочнение поверхности магнитными наночастицами подтверждается эффектом фрикционного последействия, который проявляется в следующем. После приработки образцов в магнитном масле, содержащем оптимальное количество дисперсной фазы, продолжали испытания по той же дорожке трения в дисперсионной среде магнитного масла, не содержащего частицы. В течение некоторого времени износ сохранялся низким, а затем возрастал. Это означает, что после трения в магнитном масле поверхностный слой стал более прочным, и пока он сохранялся, износ был меньше.

Как видно из рис. 1, интенсивность износа поверхностей из материала ШХ15, имеющего микротвердость в несколько раз выше, чем у бронзы, монотонно возрастает. Микроанализ поверхностей показал, что

износ имеет абразивную природу. Значит, положительное влияние частиц масла на износ нивелирует по мере повышения твёрдости материалов.

Микротвёрдость частиц магнетита около 5 ГПа, микротвёрдость частиц карбонильного железа примерно на порядок меньше. Дисперсные частицы и образованные из них агломераты размерами до  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  м при тяжёлых режимах трения могут вызывать разрушение смазанных магнитным маслом поверхностей посредством микрорезания и малоциклового пластического передеформирования. Поэтому, для снижения абразивной составляющей результирующего износа при граничной смазке следует выбирать материалы трения, у которых твёрдость выше в 1,3÷1,6 раза, чем у дисперсных частиц. Для масел с дисперсными частицами из магнетита микротвёрдость поверхностей трения должна превышать 8 ГПа.

Справедливость приведенного утверждения подтверждают данные Таблицы 1. В этой таблице представлены значения коэффициента трения  $f$  и интенсивности линейного изнашивания  $I_h$  пар трения из различных материалов, полученные при скорости скольжения 0,24 м/с и давлении на контакте 4,24 МПа, окружающая температура – комнатная. Материалы трения указаны в таблице. Из приведенных данных следует, что скорость изнашивания покрытий из  $\alpha$ -оксида алюминия (получены методом микродугового оксидирования, микротвёрдость около 18 ГПа) на порядок ниже, чем из бронзы. Микротвёрдость материалов другой пары трения меньше, чем корунда: хромового покрытия – 8,5 ГПа, стали У9А 6,5 ГПа, поэтому и износостойкость ее несколько ниже, чем из корунда.

Таблица. 1. Характеристики трения и изнашивания поверхностей из различных по твердости материалов.

№	Смазочная жидкость	$f$	$I_h \cdot 10^9$	Трущиеся материалы
1.	ДОС	0,07	1,2	Ст. 20-бронза
2.	МСМ-3	0,11	2,7	То же
3.	ТАД-17	0,08	0,4	То же
4.	ДОС	0,02	1,7	Ст. У9А – хромовое покрытие
5.	МСМ-3	0,08	0,9	То же
6.	МСМ-3	0,09	0,2	Корунд - Корунд

Сила трения не так существенно зависит от материалов контактирующих поверхностей, как от состава смазочной среды. В этой же Таблице 1 приведены для сравнения трибосвойства материалов смазанных немагнитным трансмиссионным маслом ТАД-17.

Классические закономерности абразивного изнашивания от размеров дисперсных частиц показывают, что наиболее сильно противоизносные свойства магнитных масел ухудшают прочные агломераты из частиц, образующиеся в масле в результате высоких локальных температур и

сдвиговых напряжений на фрикционном контакте. Поэтому, другой способ повышения противоизносных свойств масел, сводится к удалению из масел агломератов магнитных частиц, инициирующих абразивное разрушение, а также частиц, не имеющих сольватных оболочек. Показано, что удаление таких частиц с помощью магнитной сепарации позволяет снизить коэффициент трения и износ на 25 и 50 %, соответственно, в то время как сепарация масла на центрифуге не дала ощутимого результата.

Установлено, что дисперсные частицы из карбонильного железа оказывают значительно меньшее абразивное действие, чем магнетитовые, которые имеют более высокую твердость. Обнаружено, что при смазывании магнитным маслом МСМ-4, где в качестве дисперсной фазы используется карбонильное железо, преобладающим видом износа является усталостный, в то время как в магнетитовых маслах более выражен абразивный износ. Однако недостатком мелкодисперсного карбонильного железа как магнитной фазы для магнитных масел является его не высокая устойчивость к окислению. Так выдерживание в термостате при 100 °С в течение 200 часов магнитных масел с частицами железа показало, что карбонильное железо в основном переходит в немагнитные оксиды и масло при этом практически полностью теряет свои магнитные свойства.

Влияние дисперсных частиц на силу трения менее заметно. При всех нагрузках и на всех материалах наблюдался, как правило, некоторый рост коэффициента трения с увеличением концентрации частиц. По-видимому, при относительном перемещении поверхностей заключенные между ними частицы увеличивают долю энергии, затрачиваемую на диссипативные процессы, связанные с деформацией смазочных слоев масел и самих поверхностей. Можно предположить, что супермелкие частицы, содержащиеся в магнитном масле, могут залечивать дефекты поверхности, в том числе останавливать рост трещин, а также снижать контактное давление. Данные, приведённые на рис. 1, не подтверждают значимость этих факторов.

Дисперсные частицы магнитного масла из-за малости размеров имеют большую удельную поверхность, которая может оказать самое разнообразное влияние на триботехнические процессы. Известно каталитическое влияние поверхности на деструкцию молекул, межмолекулярное взаимодействие, окисление дисперсионной среды и т. д. В то же время поверхность можно использовать для накопления в адсорбированном состоянии полезных присадок к маслам.

Нами было установлено, что частицы в масле способны замедлить коррозионную составляющую износа поверхностей. В отсутствие частиц, растворенные в масле вода, ПАВ и кислород вызывают химическую и

электрохимическую коррозию материалов пары трения [6, 23]. Продукты коррозии легко отделяются от поверхности при трении, что приводит к износу.

Если в масле присутствуют дисперсные наночастицы, тогда молекулы, вызывающие коррозию, в основном вступают во взаимодействие с их активной поверхностью. Экспериментально методом измерения сопротивления тонкой медной проволоочки [22] показано, что введение в масло дисперсных частиц  $Fe_3O_4$  резко снижает коррозию проволоочки, но при этом магнит, может вступить в химическую реакцию с кислородом и превратиться в гамма-окись железа.

Остановимся на следующем механизме влияния наночастиц на трение. Возможно косвенное влияние дисперсных частиц на водородный износ [24]. Частицы дисперсной фазы магнитного масла покрыты слоем адсорбированных поверхностно-активных молекул. Тепло, выделяемое при трении, способно активировать процессы химического взаимодействия молекул с поверхностью. В том случае, когда для стабилизации масел применяются, например, жирные кислоты, реакция может идти с выделением водорода по схеме  $RCOOH + Fe \rightarrow Fe(RCOO) + H \uparrow$ , где  $R$  – алифатический углеводородный радикал.

В адсорбированном состоянии в магнитном масле находится количество дифильных молекул, составляющее 10 – 20 % всего объема масла и поэтому выделение водорода может быть достаточно интенсивным. С другой стороны известно, что поверхность магнетита содержит большое количество технологически наследованного атомарного водорода, который адсорбируется при повышенной температуре. Например, магнитное масло на основе ПЭС-5, стабилизированного в олеиновой кислоте, по данным масс-спектрографических исследований, выделяет при температуре 473 К в 10 – 15 раз больше водорода, чем равное ему по объему масло с теми же компонентами за исключением дисперсных частиц. Кроме того, источником водорода являются электрохимические процессы, протекающие на поверхностях трения из-за наличия в магнитном масле технологической воды и электролитов.

Из литературы [24] известно, что образующийся в результате указанных или подобных процессов водород способен легко проникать через поверхность материалов трущихся образцов. Накопление водорода в материалах при трении происходит посредством диффузии в неоднородных тепловых полях или полях механических напряжений, а также за счёт переноса движущимися от поверхности дислокациями. В магнитных полях при трении проникновению ионов водорода способствуют индукционные токи.

Коллекторами для водорода, проникшего в материал, служат микронарушения кристаллической решётки или микрополоски. Наиболее часто коллекторы располагаются около включений другой фазы в материале, которые приводят к скоплению дислокаций.

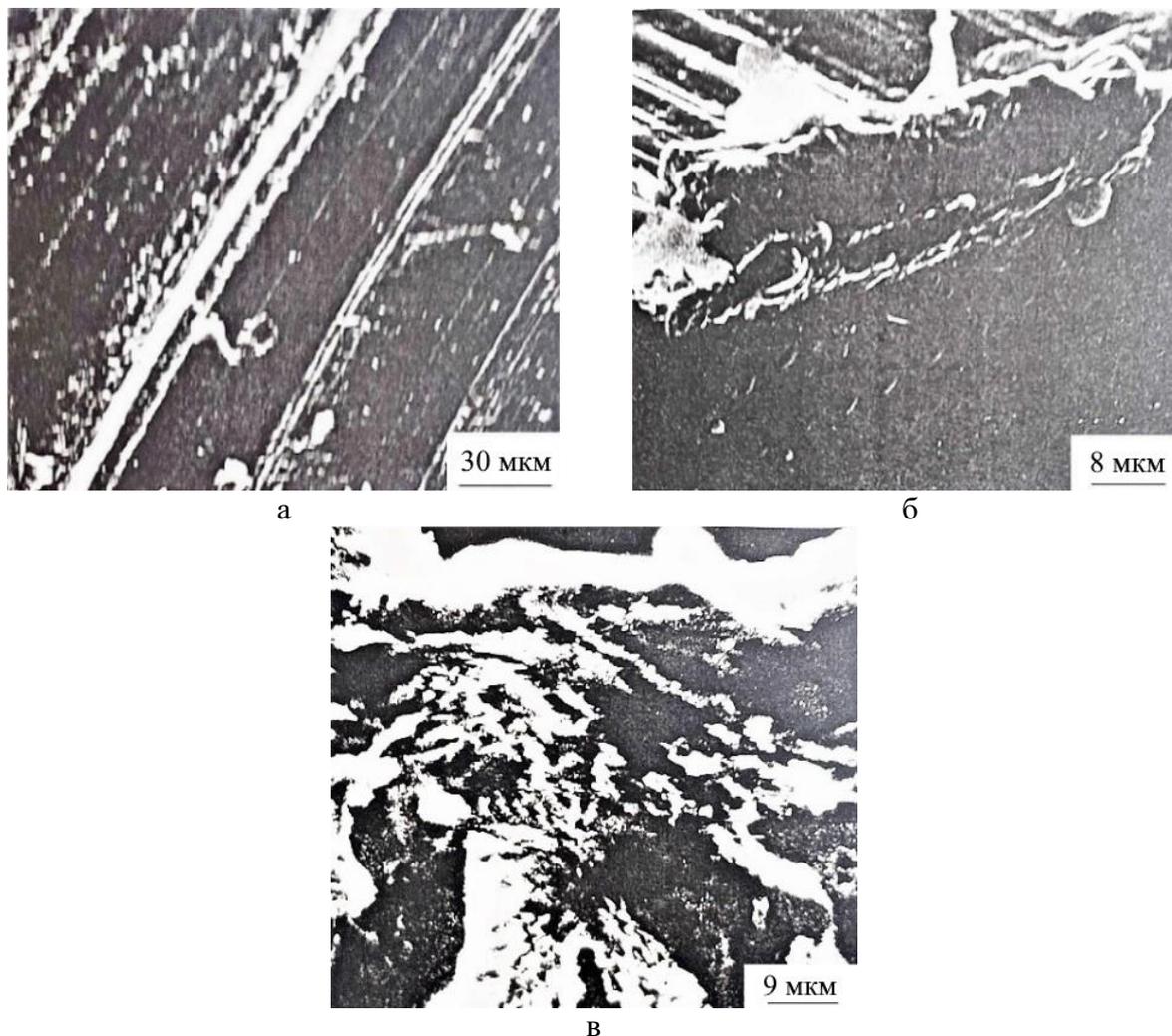


Рис. 3. Электронные микрофотографии: поверхности трения (а), косо́го шлифа (б), косо́го шлифа после травления (в).

В микрополостях происходит молизация водорода, сопровождаемая выделением тепловой энергии. Вследствие того, что эффективный размер молекулы увеличивается более чем в два раза по сравнению с исходными атомами, в микрополости действуют разжимающие давления, способствующие разрушению. С этих позиций представляется возможным объяснить особенности структуры поверхностного слоя Ст. 20 после трения в масле МСМ-1 (см. рис. 3), содержащем олеиновую кислоту. Исследования на электронном микроскопе наклонных к поверхности трения шлифов выявили наличие трубчатых пор, расположенных преимущественно слоями на расстоянии нескольких микрометров от

поверхности и параллельной ей (см. рис. 3 б). Причём микрорентгеноструктурный анализ показал повышенное содержание углерода в области пор. После трения в масле, не содержащем дисперсной фазы, содержание пор было существенно меньше.

Травление шлифов в «царской водке» позволило выявить текстуру в расположении зёрен феррита и перлита в приповерхностном слое (см. рис. 3 в). Текстура ориентирована вдоль поверхности и является результатом пластических деформаций, вызванных трением. По-видимому, при трении максимальные напряжения локализуются на некоторой глубине от поверхности, о чем свидетельствуют известные данные [24]. Дислокации, двигаясь от поверхности, скапливаются около карбидных включений в зёрнах перлита и образуют первичные микропоры. В этих полостях собирается водород, он создает дополнительные напряжения и инициирует тем дальнейший рост микропор. В масле, не содержащем дисперсных частиц, при трении выделяется меньше водорода, и поэтому пористость развита значительно слабее. Слияние пор способствует разрушению поверхности трения. На рис. 3 б хорошо видна частица материала непосредственно перед отделением. Такой механизм износа поверхности в магнитном масле принято классифицировать как износ посредством отслаивания.

Рассмотрим еще одно косвенное влияние частиц в магнитном масле на динамику формирования граничного смазочного слоя. В реальных трибоузлах удержание магнитного масла и подача его в область фрикционного контакта происходит под действием градиентного магнитного поля. В результате зависимости энергии магнитных частиц от величины магнитного поля происходит перераспределение частиц, и концентрация их в зоне трения возрастает [25]. Из-за повышенной температуры в зоне трения часть молекул адсорбированных на поверхности частиц может перейти в жидкую фазу. Поэтому одновременно с повышением концентрации частиц возрастает и содержание поверхностно- активных молекул, а это приведет к ускорению регенерации разрушенной трением смазочной пленки и снижению силы трения.

Таблица 2. Смазочные свойства магнитных масел и их дисперсионных сред (в магнитном поле / без поля).

Смазочное масло	$f$	$I_h \cdot 10^{-9}$
Полиэтилсилоксан ПЭС-5	0,15	16,0
МСМ-1	0,10/0,08	6,2/5,7
Триэтаноламин	0,13	13,2
МСМ-2	0,13/0,12	8,2/7,9

В экспериментальных исследованиях (см. Таблицу 2) данное предположение было подтверждено – после приложения неоднородного магнитного поля сила трения при не очень высоких скоростях скольжения снижалась от 5 % до 20 % в зависимости от состава смазочного материала.

#### **4. Заключение.**

Магнитные смазочные масла содержат обычно до 10 об.% магнитных наночастиц, а с учетом сольватных оболочек содержание твердой фазы может достигать и до 20 об.%. Такое относительно большое содержание дисперсной фазы существенно изменяет смазочные свойства дисперсионной среды и поэтому были проведены исследования на направленные на изучение их роли при трении. Было убедительно показано, что по мере повышения концентрации наночастиц в масле интенсивность изнашивания поверхностей, у которых твердость выше твердости дисперсных частиц, монотонно возрастает. Это объясняется абразивным действием находящихся в масле по технологическим причинам агломератов из наночастиц. Износостойкость относительно мягких материалов при небольших концентрациях наночастиц может даже повышаться в результате дисперсионного упрочнения материала частицами. Дисперсные наночастицы слабо повышают потери энергии на трение из-за увеличения диссипации энергии, связанной с передеформированием контактирующих поверхностей.

Велика роль при трении огромной суммарной поверхности наночастиц. Отмечается каталитическое влияние активной поверхности наночастиц на такие негативные процессы как реакция полимеризации в масле, химическая коррозия поверхности. Установлено, что если скорость полимеризации при наличии наночастиц возрастает, то коррозионную составляющую износа наночастицы уменьшают.

В процессе трения поверхностей смазанных магнитным маслом создаются условия для образования атомарного водорода. Например, в результате перехода частиц из состояния с физически адсорбированными молекулами стабилизатора к состоянию характеризуемому образованием химических связей молекул с поверхностью. В условиях контактного взаимодействия происходит диффузия водорода внутрь поверхности и аккумуляция в приповерхностных порах. Молизация водорода в порах приводит к созданию дополнительных напряжений в приповерхностном слое, которые стимулируют износ по механизму отслоения.

#### **Библиографический список:**

1. **Kole, M.** Engineering applications of ferrofluids: A review / M. Kole, S. Khandekar // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. –V. 537. – Art. № 168222. –21 p. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168222.
2. **Uhlmann, E.** Application of magnetic fluids in tribotechnical systems / E. Uhlmann, G. Spur, N. Bayat,

- R. Patzwald // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – V. 252. – P. 336-340. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00724-2.
3. **Li-jun, W.** Tribological properties of Mn-Zn-Fe magnetic fluids under magnetic field / W. Li-jun, G. Chuwen, Y. Ryuichiro, W. Yue // Tribology International. – 2009. – V.42. – I. 6. – P. 792-797. DOI: 10.1016/j.triboint.2008.10.009.
4. **Болотов, А.Н.** Магнитные силоксановые наножидкости адаптированные для условий граничного трения / А.Н. Болотов, О.О. Новикова, В.В. Новиков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 546-556. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.546.
5. **Болотов, А.Н.** Смазочные свойства магнитных наножидкостей на основе эфиров карбоновых кислот / А.Н. Болотов, О.О. Новикова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 555-563. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.555.
6. **Кашеев, В.Н.** Абразивное разрушение твердых тел / В.Н. Кашеев. – М.: Наука, 1970. – 247 с.
7. **Шейнман, Е.Л.** Абразивный износ. Обзор американской печати / Е.Л. Шейнман // Трение и износ. – 2005. – Т. 26. – № 1. – С. 100-111.
8. **Медведева, В.В.** Оценка влияния размера частиц и концентрации порошков горных пород на противозносные свойства жидких смазочных композиций / В.В. Медведева, М.А. Скотникова, А.Д. Бреки и др. // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2015. – Вып. 11. – Часть 1. – С. 57-65.
9. **Фукс, И.Г.** Добавки к пластичным смазкам / И.Г. Фукс. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
10. **Joly-Pottuz, L.** Anti-wear and friction reducing mechanisms of carbon nano-onions as lubricant additives / L. Joly-Pottuz, B. Vacher, N. Ohmae, J.M., Martin, T. Epicier // Tribology Letters. – 2008. – V. 30. – I. 1. – P. 69-80. DOI: 10.1007/s11249-008-9316-3.
11. **Huang, H.D.** An investigation on tribological properties of graphite nanosheets as oil additive / H.D. Huang, J.P. Tu, L.P. Gan, C.Z. Li // Wear. – 2006. – V. 261. – I. 2. – P. 140-144. DOI: 10.1016/j.wear.2005.09.010.
12. **Zou, T.** Preparation and tribological properties of inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub> / T. Zou, J. Tu, H. Huang et al. // Advanced Engineering Materials. – 2006. – V. 8. – I. 4. – P. 289-293. DOI: 10.1002/adem.200500218.
13. **Huang, H.D.** Friction and wear properties of IF- MoS<sub>2</sub> as additive in paraffin oil / H.D. Huang, J.P. Tu, T.Z. Zou et al. // Tribology Letters. – 2005. – V. 20. – I. 3-4. – P. 247-250. DOI: 10.1007/s11249-005-8552-z.
14. **Wu, Y.Y.** Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives / Y.Y. Wu, W.C. Tsui, T.C. Liu // Wear. – 2007. – V. 262. – I. 7-8. – P. 819-825. DOI: 10.1016/j.wear.2006.08.021.
15. **Дамдинов Б.Б.** Влияние добавок мелкодисперсных частиц металлов на характеристики смазочных материалов / Б.Б. Дамдинов, Ч.М. Митыпов // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2021. – № 1. – С. 28-42. DOI: 10.18101/2306-2363-2021-1-28-42.
16. **Орлов, Д.В.** Магнитные жидкости в машиностроении / Д.В. Орлов, Ю.О. Михалев, Н.К. Мышкин. – М.: Машиностроение, 1993. – 272 с.
17. **Курапов, П.А.** Магнитные жидкости в качестве смазочных материалов / П.А. Курапов // Трение и износ. – 1994. – Т. 15. – № 5. – С. 849-855.
18. **Бреки, А.Д.** Влияние магнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на трение и износ стали 10X17H13M2T в режиме верчения в среде смазочного масла / А.Д. Бреки, И.А. Тюрикова, А.А. Шатульский, А.Е. Гвоздев, С.Н. Кутепов // Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П.А. Соловьева. – 2018. – № 4. – С. 103-111.
19. **Huang, W.** Study on the synthesis and tribological property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based magnetic fluids / W. Huang, X. Wang, G. Ma, C. Shen // Tribology Letters. – 2009. – V. 33. – I. 3. – P. 187-192. DOI: 10.1007/s11249-008-9407-1.
20. **Байбуртский, Ф.С.** Магнитные жидкости: способы получения и области применения. – Режим доступа: [www.url: http://magneticliquid.narod.ru/authority/008.htm](http://magneticliquid.narod.ru/authority/008.htm). – 18.06.2019.
21. **Bolotov, A.N.** Studying tribotechnical properties of nanostructured lubricating oils with various dispersive media / A.N. Bolotov, V.V. Novikov, O.O. Novikova // Journal of Friction and Wear. – 2017. – V. 38. – I. 2. – P. 121-125. DOI: 10.3103/S1068366617020040.
22. **Болотов, А.Н.** Приборное и методическое обеспечение нестандартных исследований магнитных нанодисперсных смазочных масел / А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 108-113. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.108.
23. **Гуреев, А.А.** Химмотология / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. – М.: Химия, 1986. – 368 с.
24. **Гаркунов, Д.Н.** Триботехника / Д.Н. Гаркунов, Э.Л. Мельников, В.С. Гаврилюк. – М.: Изд-во КНОРУС, 2017. – 408 с..
25. **Bolotov, A.N.** Role of magnetic field in friction of surfaces lubricated by magnetic oil / A.N. Bolotov,

**References:**

1. Kole M., Khandekar S. Engineering applications of ferrofluids: A review, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, vol. 537, art. no. 168222, 12 p. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168222.
2. Uhlmann E., Spur G., Bayat N., Patzwald R. Application of magnetic fluids in tribotechnical systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, vol. 252, pp. 336-340. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00724-2.
3. Li-jun W., Chu-wen G., Ryuichiro Y., Yue W. Tribological properties of Mn-Zn-Fe magnetic fluids under magnetic field, *Tribology International*, 2009, vol. 42, issue 6, pp. 792-797. DOI:10.1016/j.triboint.2008.10.009.
4. Bolotov A.N., Novikova O.O., Novikov V.V. Magnitnye siloksanovye nanozhidkosti adaptirovannye dlya uslovij granichnogo treniya [Silicone magnetic nanofluids adapted for the conditions of boundary friction], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 546-556. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.546. (In Russian).
5. Bolotov A.N., Novikova O.O. Smazochnye svojstva magnitnyh nanozhidkостей na osnove efirov karbonovyh kislot [Lubrication properties of magnetic nanoliquids based on carboxylic acids], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 555-563. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.555. (In Russian).
6. Kashcheev V.N. *Abrazivnoe razrushenie tverdyh tel* [Abrasive destruction of solids], Moscow, Nauka Publ., 1970, 247 p. (In Russian).
7. Sheinman E.L. *Abrazivnyj iznos. Obzor amerikanskoj pečati* [Abrasive wear. Review of the American press], *Journal of Friction and Wear*, 2005, vol. 26, issue 1, pp. 100-111. (In Russian).
8. Medvedeva V.V., Skotnikova M.A., Breki A.D., Krylov N.A., Fadin Yu.A., Gvozdev A.E. Ocenka vliyaniya razmera chastic i koncentracii poroshkov gornyh porod na protivoznosnye svojstva zhidkih smazochnyh kompozicij [Evaluation of the influence of particle size and concentration of powders of rocks on the antiwear properties of liquid lubricant compositions], *Izvestiya TulGU, Tekhnicheskie nauki*, 2015, issue 11, part 1, pp. 57-65. (In Russian).
9. Fuks I.G. *Dobavki k plastichnym smazkam* [Grease additives], Moscow, Khimiya Publ., 1982, 248 p. (In Russian).
10. Joly-Pottuz L., Vacher B., Ohmae N., Martin J.M., Epicier T. Anti-wear and friction reducing mechanisms of carbon nano-onions as lubricant additives, *Tribology Letters*, 2008, vol. 30, issue 1, pp. 69-80. DOI: 10.1007/s11249-008-9316-3.
11. Huang H.D., Tu J.P., Gan L.P., Li C.Z. An investigation on tribological properties of graphite nanosheets as oil additive, *Wear*, 2006, vol. 261, issue 2, pp. 140-144. DOI: 10.1016/j.wear.2005.09.010.
12. Zou T., Tu J., Huang H., Lai D., Zhang L., He D. Preparation and tribological properties of inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub>, *Advanced Engineering Materials*, 2006, vol. 8, issue 4, pp. 289-293. DOI: 10.1002/adem.200500218.
13. Huang H.D., Tu J.P., Zou T.Z., Zhang L.L., He D.N. Friction and wear properties of IF-MoS<sub>2</sub> as additive in paraffin oil, *Tribology Letters*, 2005, vol. 20, issue 3-4, pp. 247-250. DOI: 10.1007/s11249-005-8552-z.
14. Wu Y.Y., Tsui W.C., Liu T.C. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives, *Wear*, 2007, vol. 262, issue 7-8, pp. 819-825. DOI: 10.1016/j.wear.2006.08.021.
15. Damdinov B.B., Mitypov Ch.M. Vliyanie dobavok melkodispersnyh chastic metallov na harakteristiki smazochnyh materialov [Influence of finely dispersed metal particles additives on lubricants characteristics], *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya. Fizika*, 2021, issue 1, pp. 28-42. (In Russian).
16. Orlov D.V., Mikhalev Yu.O., Myshkin N.K. *Magnitnye zhidkosti v mashinostroenii* [Magnetic fluids in mechanical engineering]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1993, 272 p. (In Russian).
17. Kurapov P.A. Magnitnye zhidkosti v kachestve smazochnyh materialov [Magnetic fluids as lubricants], *Trenie i iznos [Friction and wear]*, 1994, vol. 15, issue 5, pp. 849-855. (In Russian).
18. Breki A.D., Tyurikova I.A., Shatul'sky A.A., Gvozdev A.E., Kutepov S.N. Vliyanie magnitnyh nanochastic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na trenie i iznos stali 10H17N13M2T v rezhime vercheniya v srede smazochnogo masla [Influence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles on friction and wear rate of 10X17H13M2T steel at spinning mode in lubricating oil environment], *Vestnik Rybinskoj gosudarstvennoj aviatsionnoj tekhnologicheskoy akademii im. P.A. Solov'eva*, 2018, issue 4, pp. 103-111. (In Russian).
19. Huang W., Wang X., Ma G., Shen C. Study on the synthesis and tribological property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based magnetic fluids, *Tribology Letters*, 2009, vol. 33, issue 3, pp. 187-192. DOI: 10.1007/s11249-008-9407-1.
20. Bajburtskij F.S. Magnitnye zhidkosti: sposoby polucheniya i oblasti primeneniya [Magnetic fluids:

production methods and applications]. Available at: [www.url: http://magneticliquid.narod.ru/authority/008.htm](http://www.url: http://magneticliquid.narod.ru/authority/008.htm) (accessed 18.06.2019).

21. Bolotov A.N., Novikov V.V., Novikova O.O. Studying tribotechnical properties of nanostructured lubricating oils with various dispersive media, *Journal of Friction and Wear*, 2017, vol. 38, issue 2, pp. 121-125. DOI: 10.3103/S1068366617020040.

22. Bolotov A.N., Novikova O.O., Novikov V.V. Pribornoe i metodicheskoe obespechenie nestandartnyh issledovaniy magnitnyh nanodispersnyh smazochnyh masel [Instrumental and methodological support of the non-standard researches of the magnetic nanodispersed oils], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 108-113. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.108. (In Russian).

23. Gureev A.A., Fuks I.G., Lashkhi V.L. *Khimotologiya [Chemotology]*, Moscow, Khimiya Publ., 1986, 368 p. (In Russian).

24. Garkunov D. N., Melnikov E. L., Gavrilyuk V. S. *Tribotekhnika [Tribotechnics]*, Moscow, KNORUS Publ., 2017, 408 p. (In Russian).

25. Bolotov A.N., Lochagin A.N., Mikhalev Yu.O. Role of magnetic field in friction of surfaces lubricated by magnetic oil, *Soviet Journal of Friction and Wear*, 1988, vol. 9, no. 5, pp. 80-86.

*Original paper*

## **THE EFFECT OF THE NANODISPERSE PHASE OF MAGNETIC OILS ON THEIR LUBRICATING PROPERTIES**

A.N. Bolotov, O.O. Novikova

*Tver State Technical University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.545

**Abstract:** The work is devoted to the study of processes occurring in the boundary lubricant layer, in which nanodisperse magnetic particles play a decisive or significant role. The friction between metal surfaces with lubricated oils of different concentrations of the magnetic nanodisperse phase was studied. The dispersion medium of magnetic oils consisted of liquids with various physico-chemical properties: dioctylsebacinate, triethanolamine, polyethylsiloxane. It has been shown that the wear intensity of surfaces with a hardness higher than that of nanoparticles monotonically increases with increasing the particle concentration, and wear is abrasive in nature. The wear rate of softer materials passes through a minimum at a particle concentration of about 2 vol.%. Magnetic separation of large agglomerates in oil allows for some time to reduce the abrasive wear until they are formed again under friction conditions. It was not possible to identify the regularities of the influence of nanodispersed particles on the friction force, it is probably insignificant. Several examples of the indirect effect of nanodispersed particles on the boundary friction are considered. In all the examples, the determining role plays huge area of the active surface of particles per unit volume of oil. For example, under conditions of friction, atomic hydrogen can be actively formed during the chemical interaction of fatty acids with the surface. Atomic hydrogen accumulates in the subsurface pores and is crystallized there. The increased pressure in the pores created by hydrogen molecules leads to an increase in wear by the peeling mechanism. The established regularities of the influence of nanodispersed particles on the rate of formation of the boundary lubricant layer and the corrosion wear of surfaces caused by surface-active additives in magnetic oil are of scientific interest.

*Keywords:* nanodisperse particles, magnetic oil, grease, friction, wear.

*Болотов Александр Николаевич – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»*

*Новикова Ольга Олеговна – к.т.н., доцент, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»*

*Alexander N. Bolotov – Dr. Sc., Professor, Head of the Applied Physics Department, Tver State Technical University*

*Olga O. Novikova – Ph. D., Docent, Docent of the Applied Physics Department, Tver State Technical University*

Поступила в редакцию/received: 25.04.2022; после рецензирования/ revised: 25.05.2022; принята/accepted 27.05.2022.