https://doi.org/10.15350/17270529.2023.1.4

УДК 622.73:519.6

Влияние нанодисперсных добавок на снижение коэффициента трения смазочных материалов

Д. К. Жиров

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Россия, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34

Аннотация. В работе проведены исследования влияния добавок шунгита и серпентина в масло на коэффициент трения и износ в диапазоне нагрузок от 50 до 1500 Н. Шунгит и серпентин были измельчены на многоступенчатой центробежно-ударной мельнице. Исследования проводились на установке для испытаний на трение и изнашивание SRV-3: перемещение шарика по пластине с частотой 5 Гц и амплитудой движения 3 см при комнатной температуре. Нагрузка ступенчато менялась: 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 (Н). Время испытаний на каждой нагрузке составило 5 минут. В качестве образцов были использованы шары из стали ШХ 15 и пластины из стали 20. Для удержания масла на пластине был изготовлен буртик, препятствующий выходу масла из зоны трения и загрязнения машины трения. Были проведены многочисленные испытания при различном соотношении добавок шунгита и серпентина. Наиболее значительное влияние было отмечено при концентрации 0.7 % шунгита и 0.3 % серпентина (по объему). Коэффициент трения снизился с 0.138 до 0.122.

Ключевые слова: шунгит, серпентин, коэффициент трения, износ, машина трения, фуллерен, масло.

✉ *Дмитрий Жиров, e-mail: zhirov_dmitriy@mail.ru*

The Influence of Nanodispersed Additives on the Reduction of the Coefficient of Friction of Lubricants

Dmitriy K. Zhirov

Udmurt Federal Research Center UB RAS (34, T. Baramzina St., Izhevsk, 426067, Russian Federation)

Summary. The paper studies the effect of adding shungite and serpentine to oil on the friction coefficient and wear in the load range from 50 to 1500 N. Shungite and serpentine were ground in a multistage centrifugal impact mill to a size of less than 40 microns. The tests were carried out on a friction machine. Test mode: the ball moved on the plate with a frequency of 5 Hz and the amplitude of the ball movement was 3 cm at room temperature. The load was changed in steps: 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 (N). The test time for each load was 5 minutes. The samples were balls made of steel ШХ 15 (rus.) and plates made of carbon steel 20. To hold the oil on the plate, a shoulder was made to prevent oil escaping from the friction zone and fouling the friction machine. Numerous tests were carried out with different ratios of shungite and serpentine additives. The most significant effect is observed at the shungite and serpentine concentration of 0.7 % 0.3 % (by volume), respectively. The friction coefficient decreases from 0.138 to 0.122. When the specified amount of additives is added, a stable dark coating is formed on the samples and a decrease in the friction coefficient by 13 % is observed in comparison with the base oil. The tests carried out show the effectiveness of the use of shungite and serpentine additives in oil from the standpoint of reducing the wear of the samples. The most effective will be the use of shungite and serpentine in oils with a minimum set of additives.

Keywords: shungite, serpentine, coefficient of friction, wear, friction machine, fullerene, oil.

✉ *Dmitriy Zhirov, e-mail: zhirov_dmitriy@mail.ru*

ВВЕДЕНИЕ

Шунгит – природный минерал между углеродом и графитом органического происхождения. Крупнейшее месторождение находится в Карелии. Шунгит состоит из углерода, кварца, селикатных слюд. В начале девяностых годов двадцатого века были проведены исследования, подтвердившие наличие фуллеренов C 60, C 70, C74, C 84 в шунгитах Зажогинского месторождения [1].

Содержание фуллеренов в шунгите невелико и составляет от 0.0001 до 0.001 мас. %. Толщина сферической оболочки молекулы фуллерена С60 приблизительно равна 0.1 нм с радиусом молекулы 0.357 нм. Размещая внутри фуллерена различные атомы и молекулы, можно получать новые материалы с феноменальными свойствами. За последние годы на базе фуллеренов получено более трех тысяч уникальных соединений [2].

Шарообразное строение фуллеренов (рис. 1) определило возможность их использования как смазки. Обладая шарообразной формой, фуллерены размером с молекулу, перекатываются между изнашивающимися деталями, значительно снижая износ и коэффициент трения. Шунгит имеет достаточно широкий перечень применения: медицина, электроника, очистка воды, оптоэлектроника и другие области.

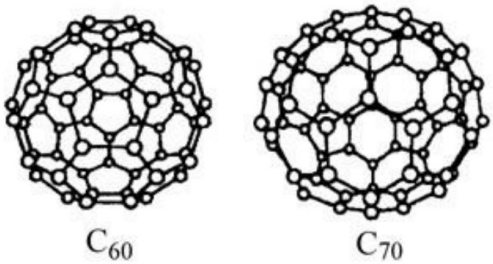

Рис. 1. Фуллерены С60 и С70

Fig. 1 Fullerenes C60 and C70

В таблице представлен химический состав шунгита из Карелии и серпентина с Южного Урала [3, 4]. Как показали испытания, измельченный шунгит совместно с силикатами при нагреве образует прочную защитную поверхностную пленку, снижающую износ трущихся поверхностей [5].

Таблица – Химический состав шунгита из Карелии и серпентина с Южного Урала [3, 4]

Table – Chemical composition of shungite from Karelia and serpentine from the South Urals [3, 4]

Образец Sample	**Химический элемент, содержание в %** Chemical element, content in %									
	Al	Si	Fe	Mg	Ca	Cu	S	V	O	C
Шунгит Shungite	0.24	1.45	1.13	0.29	0.10	0.31	0.13	0.29	3.35	92.72
Серпентин Serpentine	10.21	25.22	4.34	5.43	3.50	-	1.09	-	50.22	-

МЕТОДИКА

В работе представлены результаты исследования влияния добавок шунгита и серпентина в моторное масло Лукойл Люкс 10W40 на коэффициент трения и износ в диапазоне нагрузок от 50 до 1500 Н и частоте 5 Гц. Порошки шунгита и серпентина были получены при измельчении на многоступенчатой центробежно-ударной мельнице [6]. Испытания проводились на установке для испытаний на трение и изнашивание SRV-3 (далее машина трения). Режим испытания – перемещение шарика по пластине с частотой 5 Гц и амплитудой перемещения шарика 3 см при нормальных условиях. В качестве образцов были использованы шары, изготовленные из стали ШХ 15, и пластины из стали 20. Масса шара 4 г. Для удержания масла на пластине был специально изготовлен буртик (рис. 2), препятствующий выходу масла из зоны трения и загрязнения машины трения. За базовое масло было взято масло Лукойл Люкс 10W40 полусинтетическое. Были проведены многочисленные испытания при различном соотношении добавок шунгита, серпентина и масла. Наиболее значительное влияние было отмечено при концентрации 0.7 % шунгита и 0.3 % серпентина (по объему).

Результаты испытаний с указанными соотношениями и приведены ниже. Нагрузка ступенчато менялась следующим образом: 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 (Н). Время испытаний на каждой нагрузке составило 5 минут. Масло на протяжении всей серии испытаний не менялось.

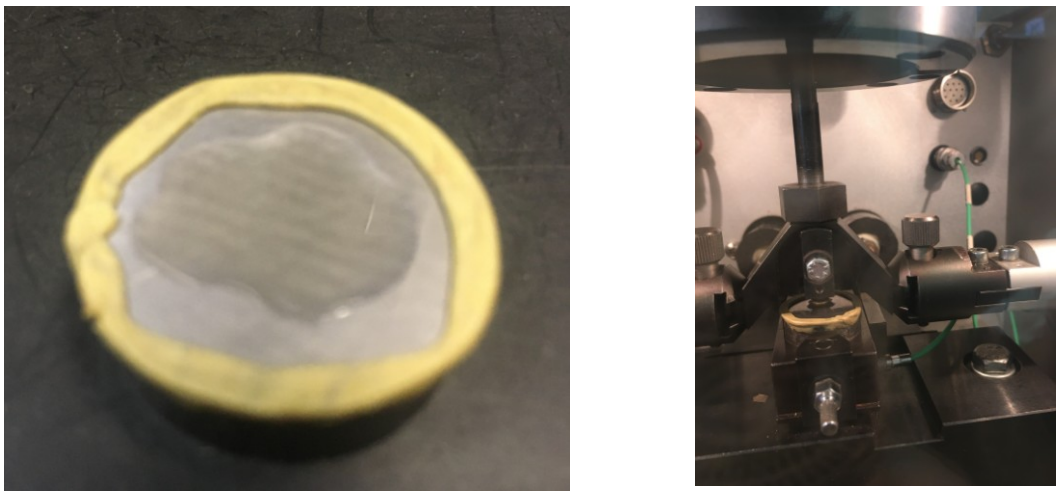

Рис. 2. Фотография образца с буртиком, препятствующим выходу масла из зоны трения и загрязнения машины трения (слева) и образца с буртиком, установленным в машине трения (справа)

Fig. 2. Photograph of a sample with a shoulder that prevents oil from escaping from the friction zone and contamination of the friction machine (left) and a sample with a shoulder installed in the friction machine (right)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента трения, износа на базовом масле, полученная на машине трения, при нагрузке 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 Н и частоте 5Гц. При максимальной нагрузке 1500 Н коэффициент трения составил 0.138. При добавлении в масло 0.7 % шунгита и 0.3 % (рис. 4, 5) серпентина коэффициент трения при нагрузке 1500 Н снизился до 0.122.

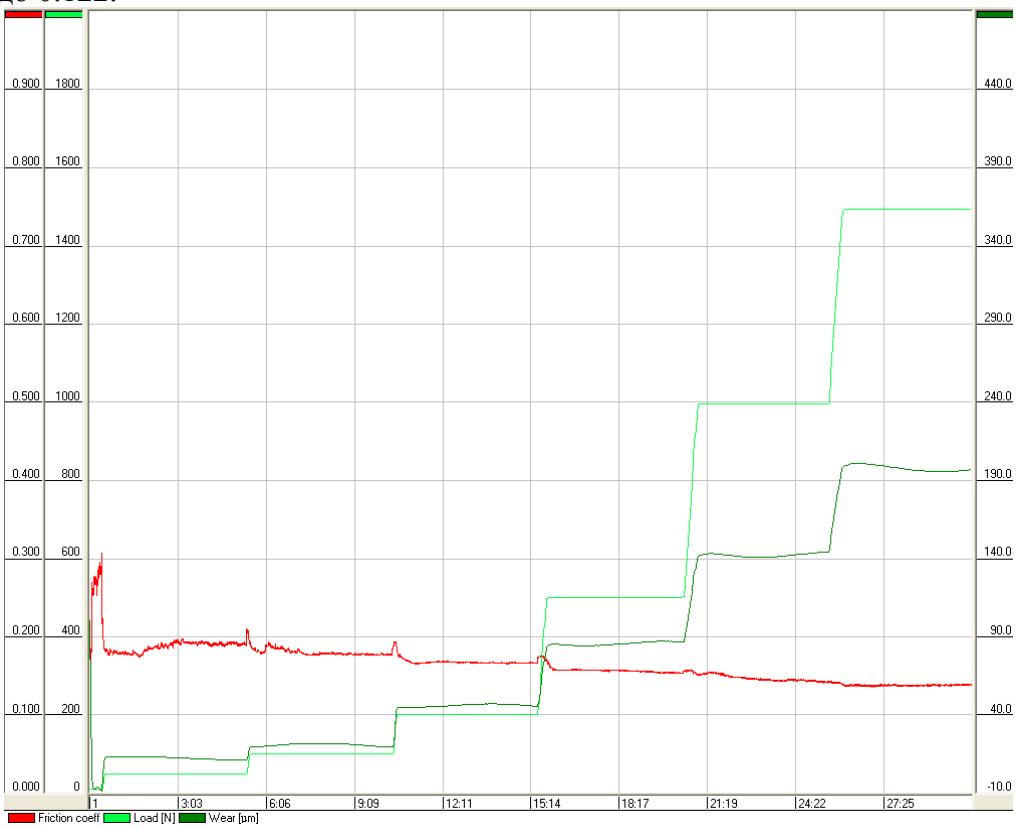

Рис. 3 Зависимость коэффициента трения, износа на базовом масле при нагрузке 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 Н и частоте 5 Гц на машине трения

Fig. 3. Dependence of the coefficient of friction, wear on the base oil at a load of 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 N and a frequency of 5 Hz on a friction machine

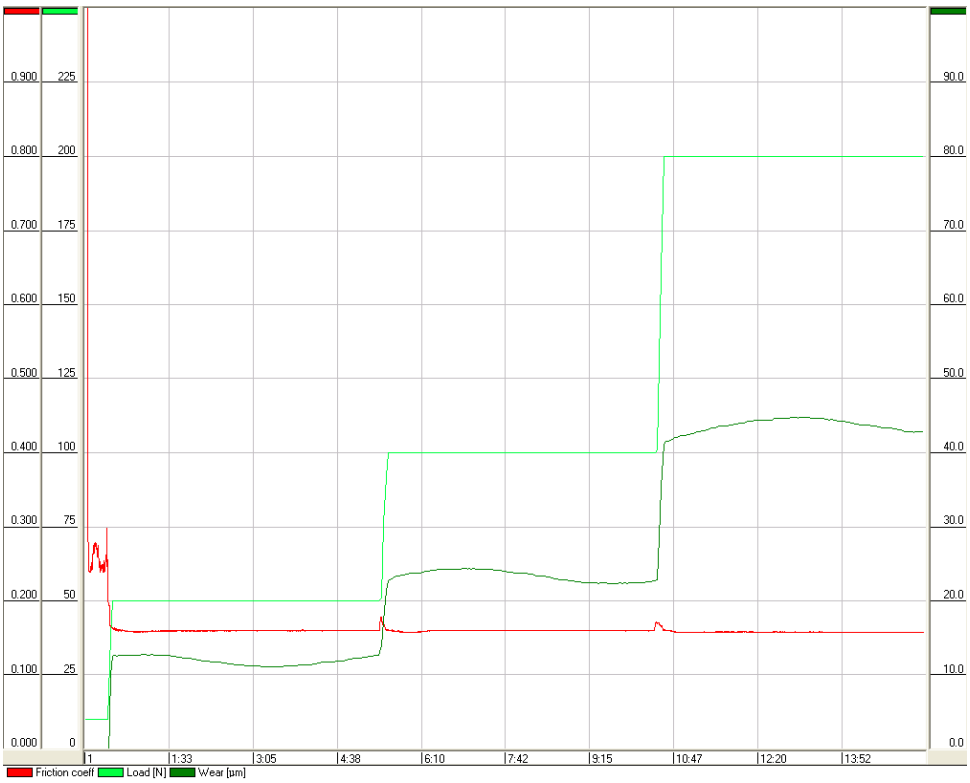

Рис. 4. Зависимость коэффициента трения, износа на масле с добавкой 0.7 % серпентина и 0.3 % шунгита при нагрузках 50, 100, 200 Н и частоте 5 Гц на машине трения

Fig. 4. The dependence of the coefficient of friction, wear on oil with the addition of 0.7 % serpentine and 0.3 % shungite at loads of 50, 100, 200 N and a frequency of 5 Hz on a friction machine

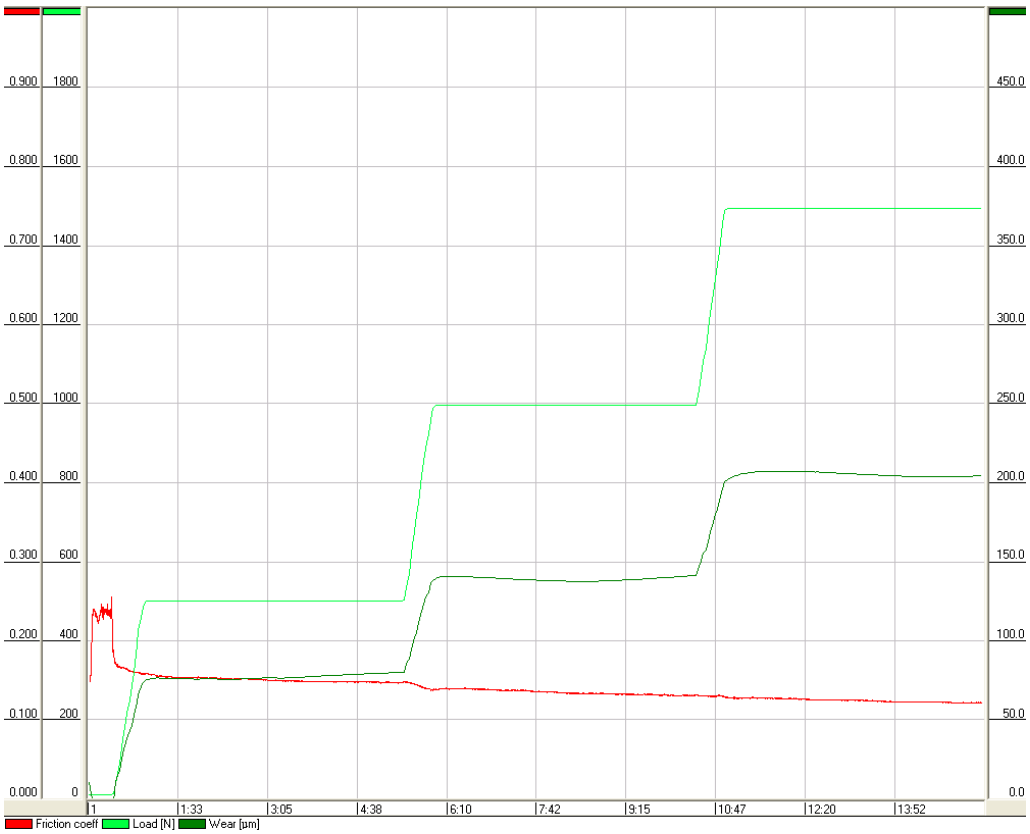

Рис. 5. Зависимость коэффициента трения, износа на масле с добавкой 0.7 % серпентина и 0.3 % шунгита при нагрузках 500, 1000, 1500 Н и частоте 5 Гц на машине трения

Fig. 5. The dependence of the coefficient of friction, wear on oil with the addition of 0.7 % serpentine and 0.3 % shungite at loads of 500, 1000, 1500 N and a frequency of 5 Hz on a friction machine

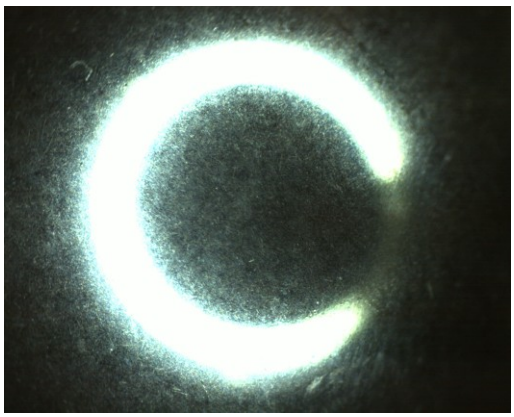

Рис. 6 Шарик до испытаний

Fig. 6. Ball before testing

На рис. 6 представлено фото шарика до испытаний. На рис. 7, 8 представлены фотографии образцов (шарика и пластины) после испытаний на износ на базовом масле и на масле с добавлением 0.7 % шунгита и 0.3 % серпентина соответственно. На рис. 8 слева можно заметить, что при добавлении шунгита и серпентина образовался темный след. Вероятнее всего частицы шунгита заполнили неровности поверхности образца, в связи с чем и снизился коэффициент трения.

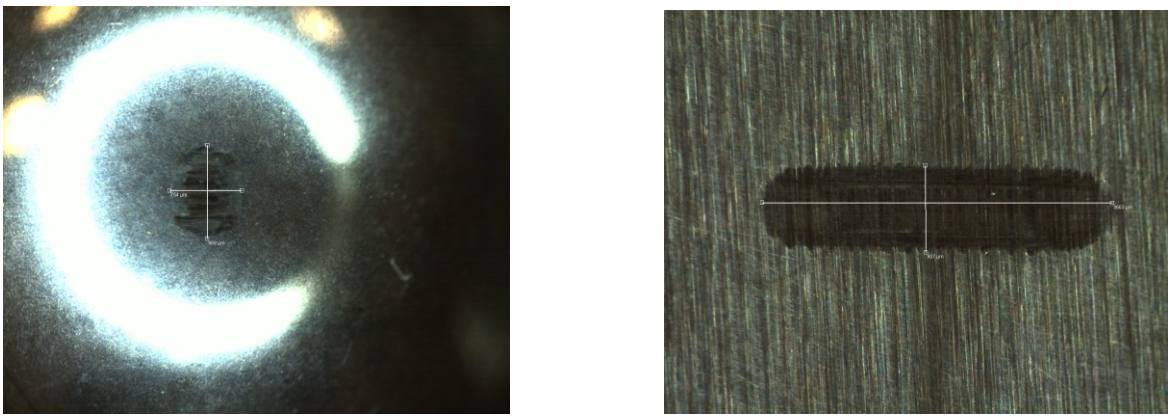

Рис. 7 Фотографии шарика (слева) и образца (справа) после испытаний на базовом масле при нагрузках 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 Н при частоте 5 Гц на машине трения

Fig. 7. Photos of the ball (left) and sample (right) after testing on base oil at loads of 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 N at a frequency of 5 Hz on a friction machine

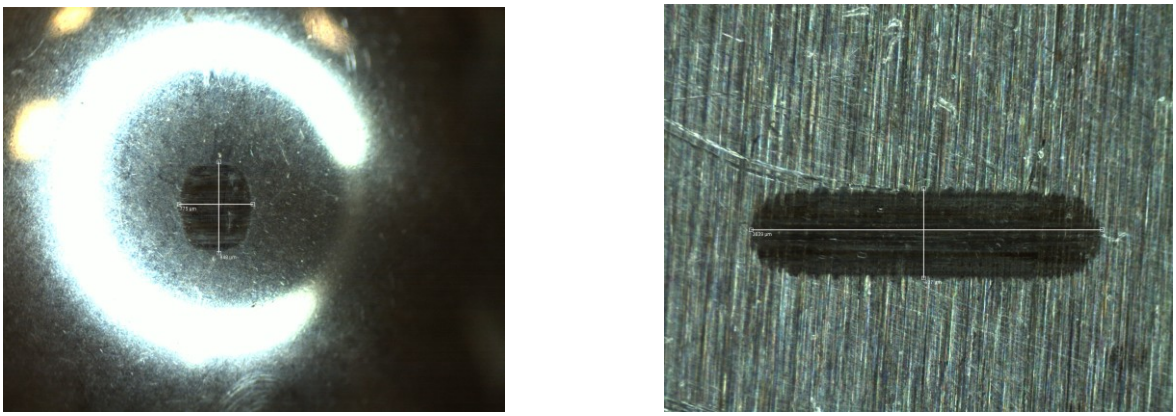

Рис. 8. Фотографии шарика (слева) и образца (справа) после испытаний на масле с добавкой 0.7 % серпентина и 0.3 % шунгита при нагрузках 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 Н при частоте 5 Гц на машине трения

Fig. 8. Photos of the ball (left) and sample (right) after testing in oil with the addition of 0.7 % serpentine and 0.3 % shungite at loads of 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 N at a frequency of 5 Hz on a friction machine

Износ образцов в случае базового масла и масла с добавками в рамках проведенных исследований был приблизительно одинаковый.

Однако, в случае аварийной ситуации: выход из строя масляного насоса, течь масла, закупорка маслозаборника в системе смазки, наличие частиц шунгита и серпентина в неровностях поверхностей трения, снижающих коэффициент трения, обеспечит большим временем для устранения неисправности без выхода из строя трущихся деталей без смазки.

В связи с получением положительных результатов от добавок в масло, учитывая значительные отличия состава шунгита в зависимости от места его добычи, был детально проанализирован используемый в процессе экспериментов порошок. Анализ структуры порошка проводился с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) (HORIBA HR800, длина волны возбуждения 632.8 нм). Чтобы избежать локального нагрева поверхности, мощность возбуждающего лазера не превышала 1 мВт (плотность мощности лазерного излучения < 0.5 кВт/см^2). После съёмки никаких видимых изменений и разрушений обнаружено не было. Технические параметры съёмки: фильтр *D*1, дифракционная решётка 600 штр./мм, объектив ×10, диапазон 900 – 3500 см$^{-1}$. Предварительные исследования показали, что образец достаточно однороден по структуре. На рис. 9 показан типичный спектр КРС исследуемого образца. По общему виду спектра, очевидно, что образец состоит из углерода: в спектре присутствуют две разрешённые полосы с центрами 1320 см$^{-1}$ (*D* полоса) и 1590 см$^{-1}$ (*G* полоса). *D* полоса обусловлена дефектами в гексагональной структуре sp^2-атомов, *G* полоса связана с продольной модой колебаний атомов углерода [7].

Для более точной идентификации образца проводилось разложение полос с помощью встроенных функций программного обеспечения спектрометра LabSpec 5.0 с предварительной нормализацией фона (базовая линия показана на рис. 9) на Гаусс-Лоренцевые кривые. При разложении положения пиков, их полная ширина на половине максимума (FWHM) не фиксировалась. На рис. 10 показан разложенный спектр КРС исследуемого образца. Положение центров полос *D* и *G* составляет 1325 и 1595 см$^{-1}$, а их FWHM – 76 и 55 см$^{-1}$ соответственно. При этом отношение интенсивностей полос *D* и *G* I*D*/I*G* = 1.5. Такие данные свидетельствуют о том, что спектр исследуемого образца больше всего схож со спектром шунгита, представленном в работах [8, 9].

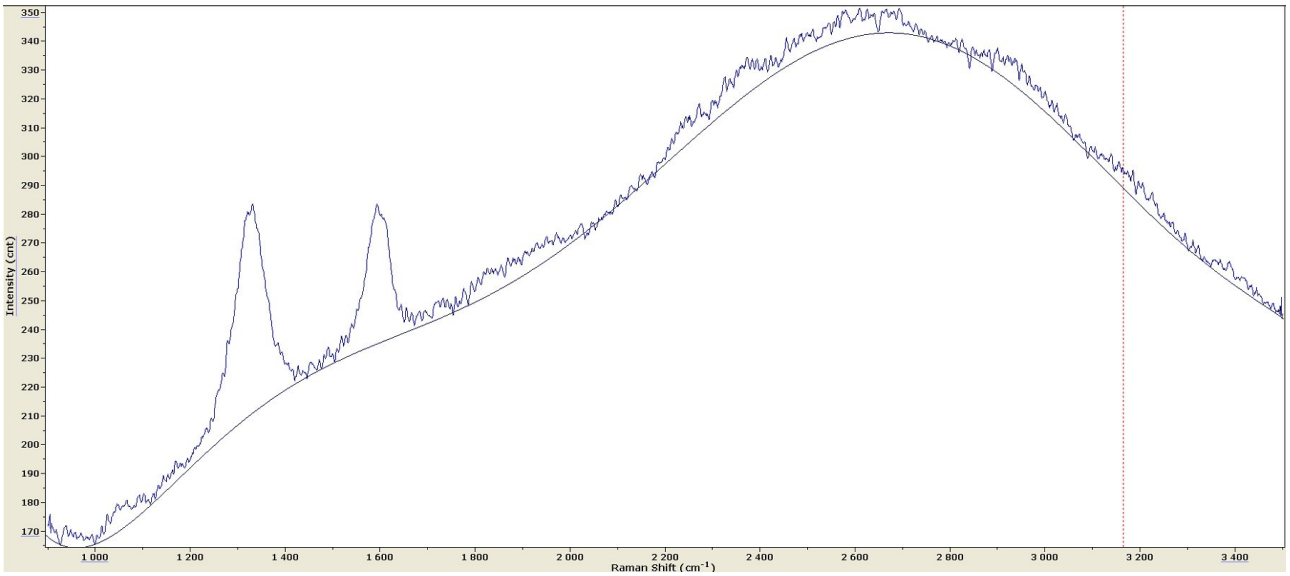

Рис. 9. Типичный спектр комбинационного рассеяния света исследуемого образца шунгита, полученный на спектрометре HORIBA HR800, длина волны возбуждения 632.8 нм

Fig. 9. A typical Raman spectrum of the studied shungite sample, obtained on a HORIBA HR800 spectrometer, excitation wavelength 632.8 nm

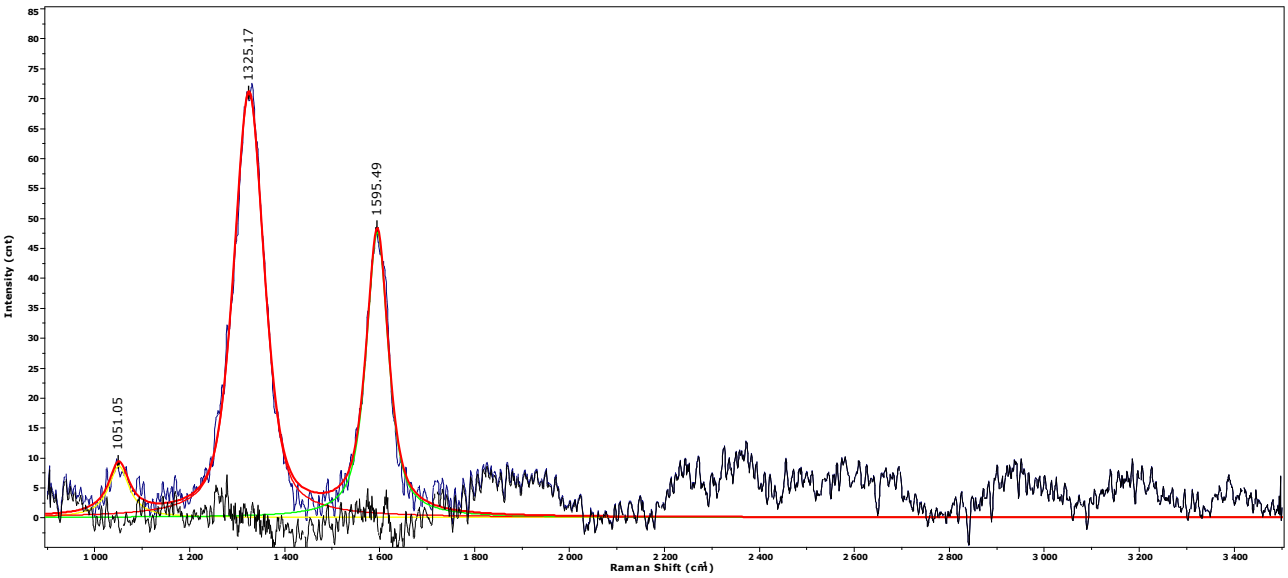

Рис. 10. Разложенный спектр комбинационного рассеяния света исследуемого образца шунгита, полученный на спектрометре HORIBA HR800, длина волны возбуждения 632.8 нм

Fig. 10. Decomposed Raman spectrum of the studied shungite sample, obtained on a HORIBA HR800 spectrometer, excitation wavelength 632.8 nm

ВЫВОДЫ

Проведенные испытания влияния различного соотношения нанодисперсных добавок шунгита и серпентина в моторное масло Лукойл Люкс 10W40 показали, что наиболее значительное снижение износа образцов при нагрузках до 1500 Н включительно, частоте 5 Гц и амплитуде перемещения 3 см было отмечено при концентрации 0.7 % шунгита и 0.3 % серпентина (по объему). При внесении указанного количества добавок на образцах формируется устойчивое покрытие темного цвета и наблюдается снижение коэффициента трения на 13 % в сравнении с базовым маслом. Следует отметить, что для стабилизации коэффициента трения требуется некоторое время для обкатки – около 20 мин. Проведенные испытания показали эффективность использования добавок шунгита и серпентина в масле с позиции снижения коэффициента трения. Наиболее эффективным будет использование шунгита и серпентина в маслах с минимальным набором присадок.

Износ образцов в случае базового масла и масла с добавками в рамках проведенных исследований был приблизительно одинаковый. Тем не менее, в случае возникновения неисправности в системе смазки и прекращения подачи масла к трущимся деталям, наличие частиц шунгита и серпентина в неровностях поверхностей трения, снижающих коэффициент трения, обеспечит большим временем для устранения поломки без выхода из строя деталей, что особенно актуально в военной технике, где не всегда может быть вовремя проведено техническое обслуживание и ремонт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатов И., Мосин О. В. Состав и структурные свойства природного фуллеренсодержащего минерала шунгита. Математическая модель взаимодействия шунгита с молекулами воды // Интернет-журнал Науковедение. 2014. № 2. URL: https://naukovedenie.ru/PDF/12TVN214.pdf (дата обращения 21.12.2022).

REFERENCES

1. Ignatov I., Mosin O. V. Sostav i strukturnye svoystva prirodnogo fullerensoderzhashchego minerala shungita. Matematicheskaya model' vzaimodeystviya shungita s molekulami vody [Composition and structural properties of fullerene analogous mineral shungite. Mathematical model of interaction of shungite with water molecules]. *Internet-zhurnal Naukovedenie* [Internet Journal of Science Studies], 2014, no. 2. (In Russian). URL: https://naukovedenie.ru/PDF/12TVN214.pdf (accessed December 21, 2022).

2. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структура углерода // Успехи физических наук. 1995. № 165. С. 977-1009. https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199509a.0977

3. Тарасов В. В., Постников В. А., Дорофеев Г. А., Коныгин Г. Н., Баянкин В. Я., Гильмутдинов Ф. З. Исследование состава минеральных силикатов типа шунгитов и серпентинов // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, № 1. С. 32-36.

4. Медведев П. В., Ромашкин А. Е., Филиппов М. М. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород // Геология и полезные ископаемые Карелии, 1998. Вып. 1. С. 120-128. https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-geologiyaipoleznyeiskopaemyekareliivypusk01.pdf

5. Мизерная М. А., Хайрулина А. А. Исследования антикоррозионных свойств композиций на основе шунгитовых концентратов // Конференции 2015 года. Фундаментальная и прикладная наука - 2015. Строительство и архитектура. URL: http://www.rusnauka.com/41_FPN_2015/Stroitelstvo/4_201617.doc.htm (дата обращения 23.12.2022).

6. Жиров Д. К. Многоступенчатая центробежно-ударная мельница // Патент РФ 153992, 2015.

7. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004, vol. 362, pp. 2477-2512. https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452

8. Букалов С. С., Михалицын Л. А., Зубавичус Я. В. Лейтес Л. А., Новиков Ю. Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Российский химический журнал. 2006. Т. 50, № 1. С. 83-91.

9. Golubev Y. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungites. vs. anthraxolite // European Journal of Mineralogy, 2016, vol. *28*, no. 3, pp. 545-554. https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2537

2. Eletskii A. V., Smirnov B. M. Fullerenes and carbon structures. *Physical-Uspekhi*, 1995, no. 38, pp. 935-964. https://doi.org/10.1070/PU1995v038n09ABEH000103

3. Tarasov V. V., Postnikov V. A., Dorofeev G. A., Konygin G. N., Bayankin V. Ya, Gil'mutdinov F. Z. Issledovanie sostava mineral'nyh silikatov tipa shungitov i serpentinov [Study of the composition of mineral silicates such as shungite and serpentine]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2008, vol. 10, no. 1, pp. 32-36. (In Russian).

4. Medvedev P. V., Romashkin A. E., Filippov M. M. Priroda iskhodnogo organicheskogo veshchestva i osobennosti mikrostruktury kremnistyh shungitovyh porod [The nature of organic mother substance and the microstructural pattern of cherty shungite rocks]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii* [Geology and Commercial Minerals of Karelia], 1998, iss. 1, pp. 120-128. (In Russian). https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-geologiyaipoleznyeiskopaemyekareliivypusk01.pdf

5. Mizernaya M. A., Khayrulina A. A. Issledovaniya antikorrozionnykh svoystv kompozitsiy na osnove shungitovykh kontsentratov [Studies of the anticorrosion properties of compositions based on shungite concentrates]. *Fundamental'naya i prikladnaya nauka - 2015. Stroitel'stvo i arkhitektura* [Fundamental and Applied Science - 2015. Construction and Architecture]. (In Russian). URL: http://www.rusnauka.com/41_FPN_2015/Stroitelstvo/4_201617.doc.htm (accessed December 23, 2022).

6. Zhirov D. K. *Mnogostupenchataya tsentrobezhno-udarnaya mel'nitsa* [Multistage centrifugal impact mill]. *Patent RU 153992*, 2015.

7. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond–like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, vol. 362, pp. 2477-2512. https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452

8. Bukalov S. S., Mihalicyn L. A., Zubavichus Ya. V., Lejtes L. A., Novikov Yu. N. Issledovanie stroeniya grafitov i nekotoryh drugih sp^2 uglerodnyh materialov metodami mikro-spektroskopii KR i rentgenovskoj difraktometrii [Investigation of the structure of graphites and some other sp^2 carbon materials by Raman microspectroscopy and X-ray diffractometry]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2006, vol. 50, no. 1, pp. 83-91. (In Russian).

9. Golubev Y. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungites. vs. anthraxolite. *European Journal of Mineralogy*, 2016, vol. *28*, no. 3, pp. 545-554. https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2537

Поступила 10.01.2023; после доработки 03.02.2023; принята к опубликованию 15.02.2023
Received January 10, 2023; received in revised form February 3, 2023; accepted February 15, 2023

Информация об авторах

Жиров Дмитрий Константинович, *кандидат технических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация,*
e-mail: zhirov_dmitriy@mail.ru

Information about the authors

Dmitriy K. Zhirov, *Cand. Sci. (Ing.), Senior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation,*
e-mail: zhirov_dmitriy@mail.ru