



**Г.В. Шувалов, А.П. Ильин, Д.В. Тихонов, И.В. Минин,  
О.В. Минин, М.Г. Клековкина, И.В. Клековкин,  
О.А. Ясырова**

## **КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ТОПЛИВО-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **Аннотация**

В статье рассмотрены вопросы комплексной оценки термических свойств нанопорошков металлов, которые могут использоваться для модификации свойств топливо-смазочных материалов.

**Ключевые слова:** топливо-смазочные материалы, нанопорошки металлов, термохимические параметры.

В настоящее время нанопорошки (НП) металлов производятся в значительных количествах и применяются в различных областях техники и технологий.

Использование нанопорошков металлов (НП) приводит к существенному улучшению характеристик продукции и материалов, повышению их качества и производительности технологических процессов. Это связано с тем, что малый размер частиц НП (10...100 нм) обуславливает их особые электрические, теплофизические, магнитные и другие свойства, благодаря которым НП находят все большее применение при производстве керамических и композиционных материалов, добавок и присадок к топливо-смазочным материалам и т. д.

В последнее время проводятся работы по использованию металлических порошков в технических устройствах для снижения внутренних механических потерь и скорости износа сопряженных деталей, понижения температуры смазочного масла, что продлевает сроки службы смазочного масла и, как следствие, повышает срок службы машин и механизмов [1]-[3]. Известны смазочные материалы, содержащие в своем составе частицы металлов бронзы – сплава меди и олова (реметаллизанты). Медь, как правило, в чистом виде не используется, так как является катализатором окисления масла. Наиболее известные представители этой группы смазочных составов – «RESURS» производства России (г. С.-Петербург), «ENGINE RESTORER» про-

изводства США, «Metall 5» производства Франции. Эти составы содержат микронные порошки в смазочных маслах.

Эффективность реметаллизантов зависит от размера частиц: чем меньше размер, тем активнее частица. Механизм действия заключается в уплотнении зазоров в цилиндро-поршневой группе, что приводит, как следствие, к росту КПД работы двигателя. В этой связи возрастает интерес к использованию в реметаллизантах нанопорошков металлов для повышения износостойкости машин и механизмов и экономии горюче-смазочных материалов.

На сегодняшний день существует достаточно большое число технологий получения нанопорошков. Одним из наиболее перспективных методов получения НП является электрический взрыв проводников (ЭВП), под которым понимается резкое изменение физического состояния металлического проводника (проволочки) в результате интенсивного выделения в нем энергии при пропускании импульсного тока большой плотности ( $j \geq 10^6 \text{ A/cm}^2$ ) [4]. При электрическом взрыве материал проводника находится в неравновесных условиях, связанных с его быстрым нагревом и охлаждением продуктов диспергирования, воздействием электрического и магнитного полей, интенсивным тепло- и массопереносом, ионизацией и диффузией. Благодаря этим процессам электровзрывные нанопорошки обладают рядом особых свойств в сравнении с НП, полученными другими технологиями. Во-первых,

они имеют сферическую форму частиц (рис. 1), устойчивы к окислению и спеканию при комнатной температуре; во-вторых, их характеризует высокая диффузионная активность при нагревании, связанная с особыми теплофизическими и термохимическими свойствами.

Для модификации состава нанопорошка диспергирование проводника осуществляют в химически активной среде, в этом случае продукты диспергирования вступают в химическое взаимодействие со средой при их разлете и охлаждении [5].

При исследовании модифицированных топливо-смазочных составов [6] было установлено, что важную роль играют термические и химические свойства нанопорошков металлов, в связи с чем эти свойства необходимо оценивать.

Для исследования устойчивости нанопорошков (НП) и их смесей к окислению и к химическому взаимодействию использовался дифференциальный термический анализ (ДТА). Дифференциальный термический анализ позволяет исследовать фазовые превращения, химические реакции, протекающие в веществе при нагревании и охлаждении, по наличию термических эффектов и изменению массы. Метод ДТА основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и инертного эталона. Регистрируемым параметром является разность температур вещества и эталона, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью.

На основе этих измерений определяют три параметра химической активности [7] исходных

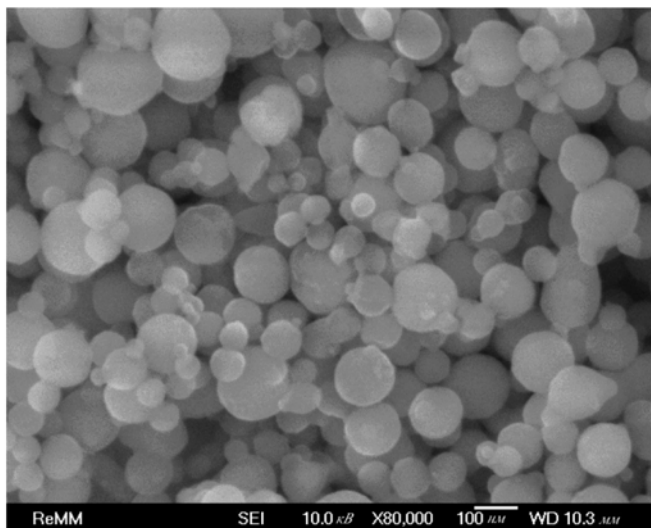


Рис. 1. Частицы нанопорошка алюминия, полученные при ЭВП



Рис. 2. Анализатор SDT Q600

НП и их смесей: температуру начала окисления ( $T_{н.о.}$ , °C), степень окисленности ( $\alpha$ , %) и удельный тепловой эффект ( $\Delta H / \Delta t$ , отн. ед.).

Так как эти параметры активности определяют технологические возможности для НП, они были названы термохимическими параметрами нанопорошков металлов [8].

Для экспериментального определения термохимических свойств нанопорошков металлов был создан метрологический комплекс [9], который обеспечивает:

- измерение количества сорбированных газов и паров воды в нанопорошках – до 10 % мас.;
- измерение распределения размеров наночастиц по диаметру (фракционный состав) – 50...500 нм;
- измерение температуры начала окисления – до 1500 °C;
- измерение скорости окисления – до 0,5 мг/мин;
- измерение теплового эффекта при окислении нанопорошков – до 5500 кДж/кг.

В метрологическом комплексе использован термоанализатор SDT Q600 (рис. 2), анализ проводили в режиме линейного нагрева в интервале 20...1000 °C со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха.

Типичная термограмма нанопорошка алюминия, который были получен с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона, представлена на рис. 3.

При нагревании в воздухе, согласно ДТА, НП алюминия проявляет высокую активность в сравнении с другими используемыми в данной работе нанопорошками. Температура начала окисления ( $t_{н.о.}$ ) нанопорошка алюминия составляла 400 °C.

На термограмме (ТГ) заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц ( $\approx 5$  % мас.), затем происходит резкое увеличение скорости роста массы (кривая ТГ) и выделение теплоты, носящие взрывоподобный характер (кривая ДТА).

По аналогичной методике были исследованы термохимические параметры ряда нанопорошков металлов, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Термохимические параметры нанопорошков металлов**

Нанопорошок металла	$\Delta H$ , кДж/г	$T_{н.о.}$ , °C	$\alpha$ , %
Алюминий	31	420	97,8
Титан	19,6	120	98,8
Молибден	7,9	175	96,5
Железо	7,3	160	93,2
Никель	5,2	165	91,4
Нихром	5,2	165	91,9
Медь	2,4	165	89,3
Вольфрам	4,5	110	98,7

Из анализа термохимических параметров нанопорошков металлов следует, что они облада-

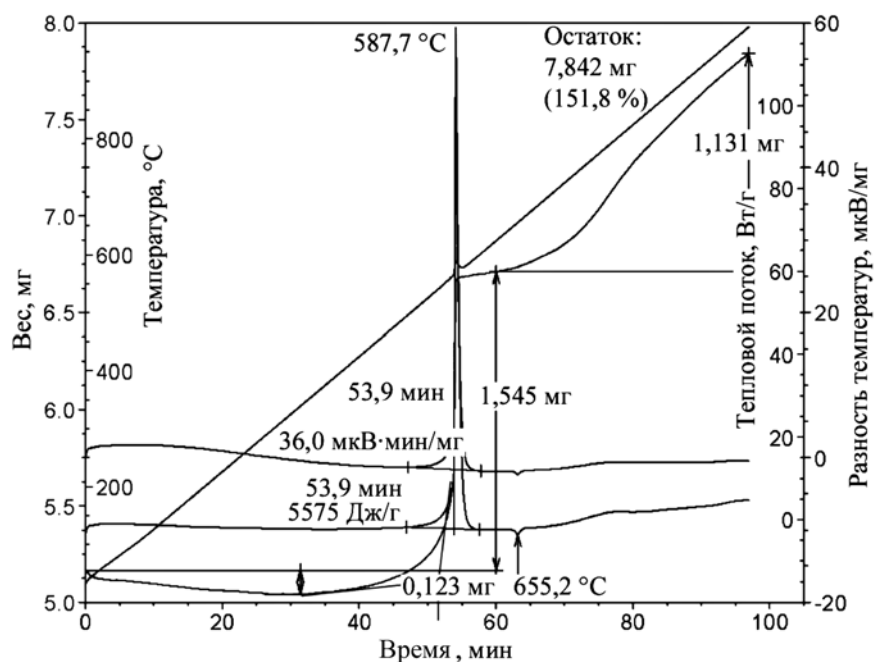


Рис. 3. Термограмма нанопорошка алюминия

ют значительным выделением тепла при горении, носящим взрывоподобный характер. Электромагнитный спектр выделяемой энергии лежит в основном в оптическом и инфракрасном диапазонах, за счет чего при горении нанопорошка возникают большие тепловые потоки. Таким образом, кроме термохимических параметров нанопорошков металлов важно знать также тепловой поток при горении нанопорошков металлов.

В этой связи, для исследований процессов горения и окисления нанопорошков металлов при оперативном контроле их качества, в ФГУП «СНИИМ» совместно с Институтом физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета была разработана установка «ТЕРМОМЕТ-1», предназначенная для измерения плотности теп-

лового потока при горении нанопорошков металлов и их смесей.

Принцип действия установки «ТЕРМОМЕТ-1» основан на измерении плотности теплового потока, возникающего при горении нанопорошка определенной массы, датчиком плотности теплового потока.

Установка «ТЕРМОМЕТ-1» состоит из измерительного блока и блока термостабилизации датчика.

Измерительный блок выполнен в унифицированном корпусе, изготовленном из металла.

В корпусе измерительного блока находятся:

- поджигающее устройство (лазер);
- измерительная камера с гиперболоидным отражателем и столиком для размещения пробы нанопорошка;



Рис. 4. Установка для определения теплового потока при горении нанопорошков металлов «ТЕРМОМЕТ-1»

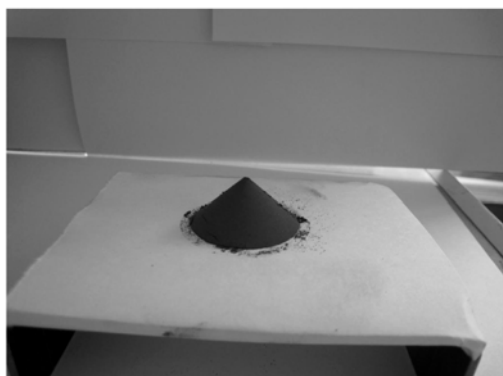


Рис. 5. Сформированная проба нанопорошка

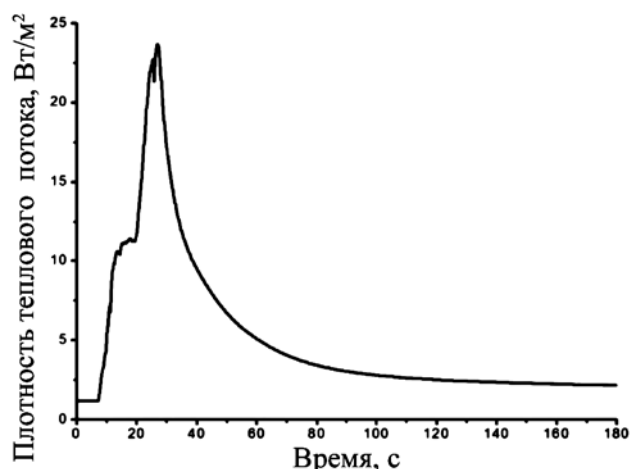


Рис. 6. Зависимость плотности теплового потока от времени при горении НПА (масса навески 0,812 г)

- измерительный датчик теплового потока.

На передней и задней панелях электронного блока располагаются элементы управления и регулировки, разъемы.

Блок измерительного датчика плотности теплового потока выполнен в виде полого алюминиевого корпуса с укрепленным на нем датчиком плотности теплового потока. Во время измерения для термостабилизации датчика внутри алюминиевого корпуса прокачивается охлаждающая жидкость (вода).

Блок термостабилизации состоит из емкости с охлаждающей жидкостью (водой), температура которой стабилизируется тающим льдом (0 °С). Охлаждающая жидкость прокачивается через блок измерительного датчика с помощью водяного насоса. Питание насоса осуществляется от источника постоянного напряжения 12 В.

Внешний вид установки «ТЕРМОМЕТ-1» представлен на *рис. 4*.

В результате проведенных испытаний установлены следующие метрологические и технические характеристики:

- диапазон измерения плотности теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>: 10...100;
- относительная погрешность измерения, %: ±10;
- мощность, потребляемая установкой «ТЕРМОМЕТ-1», В·А, не более: 15;
- масса установки «ТЕРМОМЕТ-1», кг, не более: 5;
- габаритные размеры, мм, не более:
  - измерительный блок: 600×420×230;
  - блок термостабилизации датчика: 360×240×220.

Нанопорошок известной массы в форме конуса перемещают на площадку для сжигания нанопорошков, как показано на *рис. 5*, после чего площадку устанавливают в камеру «ТЕРМОМЕТ-1».

Типичная зависимость изменения мощности теплового потока от времени при горении НПА показана на *рис. 6*.

Видно, что для НПА характерны две стадии горения: первая, относительно медленная (с момента зажигания до 20-й с), и вторая, более быстрая. Для первой стадии горения характерна средняя скорость возрастания мощности теп-

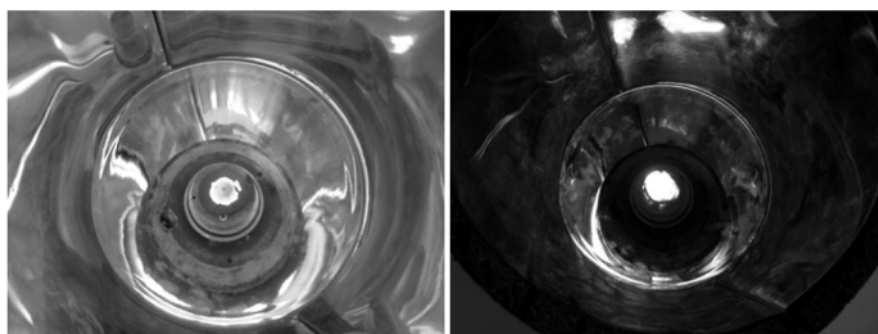


Рис. 7. Стадии медленного и яркого (интенсивного) горения нанопорошка при определении теплового потока



Рис. 8. Максимальный тепловой поток при горении различных нанопорошков металлов

Таблица 2

**Физико-химические показатели чистого и модифицированного моторного масла М-14Г2ЦС**

Показатели	М-14Г2ЦС	Проба № 1	Проба № 2	Метод испытания
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	13,5...15,0	13,78	13,72	ГОСТ 33-2000
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	215	248	254	ГОСТ 4333-87
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более	910	894	894	ГОСТ 3900-85
Массовая доля воды, %	Следы	Следы	Следы	ГОСТ 2477-65
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,01	0,0093	0,0168	ГОСТ 6370-83
Общее щелочное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	9,0	9,49	9,32	ГОСТ 11362-96
<b>Примечания</b>				
М-14Г2ЦС – норма для физико-химических показателей моторного масла;				
проба № 1 – проба чистого моторного масла;				
проба № 2 – проба моторного масла с восстанавливающей добавкой «НаноКОР-Ф».				

лового потока 2,19 Вт/с·м<sup>2</sup>, а для второй стадии – 3,79 Вт/с·м<sup>2</sup>.

Основной тепловой поток от горящего НПА выделяется в первом максимуме до 660 °С, и это тепловыделение вносит основной вклад в общий тепловой поток: на этой стадии горения окисляется большая часть металлического алюминия – 69 % и выделяется 5956 Дж/г теплоты.

На *рис. 7* представлены различные стадии горения нанопорошков алюминия.

На *рис. 8* представлены результаты определения плотности теплового потока, полученные при горении нанопорошков различных металлов.

При использовании нанопорошков металлов в качестве добавки к смазочным материалам до сих пор остается неясным вопрос о влиянии добавки на свойства исходного масла. В этой связи было рассмотрено влияние наномодифицирующей добавки на физико-химические свойства модифицируемого нефтепродукта.

В качестве наномодифицирующей добавки была использована восстанавливающая добавка «НаноКОР-Ф» производства ООО НПП «НаноКОР - Восток» (Томская область). Добавка «НаноКОР-Ф» содержит ультрадисперсные алмазы и совместима с любыми минеральными и синтетическими маслами. Ультрадисперсные наноалмазы представляют собой мельчайшие частицы углерода в форме алмаза. Эти частицы, при добавлении их в смазочные материалы, могут заполнять собой микронеровности на поверхности металла, делая трущиеся поверхности более гладкими. Тем самым использование наноалмазов в качестве присадок к маслам позволяет снизить потери на трение и экономить энергоресурсы.

Были определены физико-химические свойства проб чистого моторного масла марки М-14Г2ЦС и масла той же марки с восстанавливающей добавкой «НаноКОР-Ф», содержащей ультрадисперсные алмазы. Пробы были проверены по следующим физико-химическим показателям: кинематическая вязкость, температура вспышки в открытом тигле, плотность, массовая доля воды, массовая доля механических примесей и щелочное число. Результаты исследования приведены в *табл. 2*.

Из *табл. 2* следует, что основные физико-химические показатели моторного масла М-14Г2ЦС после модифицирования добавкой «НаноКОР-Ф», а именно: кинематическая вязкость, температура вспышки в открытом тигле, плотность, массовая доля воды и щелочное число – остались практически без изменений. В то же время массовая доля механических примесей в модифицированном масле увеличилась почти в два раза. Эта особенность должна учитываться при использовании восстанавливающей добавки «НаноКОР-Ф».

Таким образом, в результате проведенных исследований были определены термохимические параметры нанопорошка различных металлов, которые необходимо учитывать при разработке модифицированных нанопорошками топливосмазочных материалов, и разработана установка для определения теплового потока при горении нанопорошков металлов «ТЕРМОМЕТ-1». Установка позволяет изучать и описывать тепловые потоки, возникающие при горении нанопорошков металлов, применяемых в различных областях nanoиндустрии. С ее помощью было установлено, что процесс горения НП как на пер-

вой, так и на второй стадиях отличается от горения горючих материалов в массивном состоянии нестационарностью.

Кроме того, термохимические параметры нанопорошков металлов, в совокупности со значениями плотности теплового потока при их горении, позволяют построить шкалу термической безопасности нанопорошков металлов, что очень важно при использовании нанопорошков в различных областях техники.

*Список литературы:*

1. Ильин А.П., Назаренко О.Б. Модифицирование минеральных масел электрическим взрывом проводников // Межвуз. сб. науч. тр. «Высоковольтные техника и электротехнология». Вып. 1. – Иваново, 1997. С. 71-73.
2. Ильин А.П., Краснятов Ю.А., Елизаров А.В., Чернов М.Г. Смазочный состав / Патент № 1730842. Приор. от 14.02.1990.
3. Ильин А.П., Петрунин В.Ф. Металлоплакирующий смазочный состав / Патент № 2132363. Приор. от 24.04.1997.
4. Назаренко О.Б. Особенности формирования продуктов электрического взрыва проводников в конденсированных средах / Дис. ... к. т. н. – Томск, 1996. 129 с.
5. Ильин А.П., Краснятов Ю.А., Ларионов С.А. Применение электровзрывных ультрадисперсных порошков в качестве добавок к маслам / Тез. докл. рос. конф. «Получение, свойства и применение энергонасыщенных порошков металлов и их соединений». – Томск: НИИ ВН при ТПУ, 1993. С. 83.
6. Ильин А.П., Медведев Г.А., Петрунин В.Ф. Динамические эффекты в процессе трения при плакировании ультрадисперсными порошками / Тез. докл. VI Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – М.: МИФИ, 2002. С. 397.
7. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 58-62.
8. Ильин А.П., Попенко Е.М., Громов А.А. Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 6. С. 1-6.

9. Метрологическое обеспечение нанотехнологий и продукции наноиндустрии / Под ред. В.Н. Крутикова. – М.: Логос, 2011. С. 537-567.

*Геннадий Владимирович Шувалов,*  
*канд. техн. наук, и. о. директора,*  
*ФГУП «СНИИМ»,*  
*Александр Петрович Ильин,*  
*д-р техн. наук, профессор,*  
*кафедра общей и неорганической химии,*  
*Дмитрий Владимирович Тихонов,*  
*канд. техн. наук, сотрудник,*  
*Национальный исследовательский Томский*  
*политехнический университет,*  
*Игорь Владиленович Минин,*  
*д-р техн. наук, профессор,*  
*Олег Владиленович Минин,*  
*д-р техн. наук, зав. кафедрой,*  
*кафедра метрологии и технологии*  
*оптического производства,*  
*ФГОУ ВПО «Сибирская государственная*  
*геодезическая академия»,*  
*Мария Геннадьевна Клековкина,*  
*инженер,*  
*Иван Владимирович Клековкин,*  
*зам. начальника лаборатории,*  
*ФГУП «СНИИМ»,*  
*г. Новосибирск,*  
*Ольга Александровна Ясырова,*  
*канд. техн. наук, доцент,*  
*кафедра физики,*  
*Омский институт водного*  
*транспорта (филиал),*  
*ФГОУ ВПО «Новосибирская государственная*  
*академия водного транспорта»,*  
*г. Омск,*  
*e-mail: shuvalov@sniim.ru*

\* \* \* \* \*