

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КР-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК С РЕГУЛИРУЕМЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

**Р.А. Мынзул;**

**А.В. Иванов, кандидат технических наук;**

**И.Л. Скрипник, кандидат технических наук, доцент.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Проведены исследования свойств термопластичных смазочных веществ, модифицированных углеродными наноструктурами. Дано обоснование увеличения температуры каплепадения и возможности создания экспресс-методики оценки структуры термопластичных смазок.

*Ключевые слова:* термопластичные смазки, углеводородные наноструктуры, КР-спектроскопия, температура каплепадения

## APPLICATION OF RAMAN SPECTROSCOPY IN THE STUDY OF THERMOPLASTIC LUBRICANTS WITH ADJUSTABLE NANOSTRUCTURES

R.A. Mynzul; A.V. Ivanov; I.L. Skrypnyk.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The study of the properties of thermoplastic lubricants, modified carbon nanostructures. Provide a rationale for increasing the temperature dropping and the possibility of establishing a rapid assessment methodology structure thermoplastic lubricants.

*Keywords:* thermoplastic grease, hydrocarbon nanostructures, Raman spectroscopy, temperature dropping

Тепловое превращение механической энергии при перегреве подшипников и других узлов трения, буксировке ремней элеваторов и транспортных лент, трении солоистой массы на валах комбайнов, ударах подвижных о неподвижные элементы технологического процесса часто приводит к возникновению пожаров и взрывов.

8 февраля 2011 г. в цехе Челябинского электрометаллургического комбината произошел пожар. Горело в цехе № 1, общая площадь пожара составила 80 м<sup>2</sup>. По уточненным данным, загорелась конвейерная лента подъемника руды. Причиной возгорания стало то, что заклинило ролик на ленте, и из-за трения образовался пожар. Обошлось без пострадавших.

В ночь с 14 на 15 декабря 2013 г. случился пожар на шахте им. Дзержинского ООО «Ровенькиантрацит» в г. Ровеньки Луганской области. Пожар ликвидировали подразделения военизированной горноспасательной службы, а работу шахты временно приостановили. По предварительным данным, около двух часов ночи загорелась транспортерная лента, по которой уголь из забоя доставляется к месту подъема. Пожар произошел из-за нагрева ленты от проскальзывания, такие возгорания бывают часто, но в этот раз аварию заметили поздно. Обошлось без пострадавших: 182 шахтера, работавшие в ночную смену, самостоятельно поднялись на поверхность.

7 июля 2002 г. на шахте «Украина», г. Украинск, Донецкая область, произошел пожар. В результате аварии 35 горняков погибло, 49 получили отравление. Непосредственной причиной пожара, как потом выяснила комиссия, стало «интенсивное функциональное трение конвейерной ленты о заторможенный концевой барабан». Согласно заключению комиссии, причиной гибели людей стали «неправильные действия должностных лиц шахты, ответственных за ликвидацию аварий, вызвавшиеся в отступлении от действующего плана

ликвидации аварии в части вывода людей из шахты». По факту трагедии было возбуждено уголовное дело.

Согласно ГОСТ 12.1.004–91 источником зажигания является энергетическое воздействие, способствующее возгоранию. Для возникновения горения необходимы два условия: горючая среда и источник зажигания [1].

Способы зажигания горючих материалов за счет превращения механической энергии в тепловую являются общеизвестными. Однако количественное описание условий зажигания при тепловом превращении механической энергии представляет сложную задачу.

Детали, узлы и агрегаты технологических процессов работают в самых различных условиях. В процессе их работы под влиянием различных причин в сопряженных деталях и узлах появляются разного рода износы и разрушения, нарушающие их нормальную работу. Износы в сопряженных деталях появляются в основном в результате процесса трения. Под влиянием трения изнашиваются трущиеся поверхности деталей, и в их сопряжениях появляются недопустимые зазоры, то есть нарушаются определенные технические условия. Нарушение нормальных условий работы деталей и узлов приводит к необходимости их ремонта.

Трение представляет собой сопротивление, которое возникает при взаимном перемещении соприкасающихся тел. При совершении механической работы по определению сил трения скорость тепловыделения определяется не совершенной работой и не затраченной энергией, а мощностью, с которой производится работа по преодолению силы трения.

Таким образом, для предотвращения возгорания и (или) разрушения технологического процесса необходимо предотвратить трение в узлах интенсивного трения при помощи пластичных смазочных материалов [2].

Пластичные смазочные материалы используются для уменьшения износа поверхностей трения, продления срока эксплуатации элементов узлов и агрегатов в различных механизмах и машинах промышленного назначения. Пластичная смазка представляет собой смазочный материал, который в зависимости от нагрузки может проявлять свойства твердого тела или жидкости. При незначительных нагрузках смазки могут сохранять свою форму, не стекая с вертикальной поверхности и тем самым удерживаясь в негерметизированных узлах трения. При нагрузках, превышающих предел прочности пластичных смазок, они начинают деформироваться, приобретая свойства вязкой жидкости. При прекращении деформирования пластичные смазки вновь становятся твердыми. Эти уникальные свойства пластичных смазок позволяют снизить нагрузку на узлы трения и их износ.

Основой пластичной смазки является масло (нефтяное или синтетическое), занимающее 70–90 % от общей массы вещества. Именно от свойства масла зависят и свойства смазки. Пространственный каркас смазки образует загуститель. Его можно сравнить с поролоном, потому что он имеет ячейки, в которых и удерживается масло. От общей массы смазки загуститель занимает 8–20 %.

Пластичные смазки используют во многих сферах деятельности человека:

- в металлургической промышленности – для деталей и узлов вентиляторов, автоклавов, сушильных печей, воздуходувок и т.д. используют специальные высокотемпературные пластичные смазки, стойкие к давлению, ударным нагрузкам и обеспечивающие функциональную надежность в широком диапазоне температур;

- в горной промышленности существуют пластичные смазки, специально созданные для обработки деталей техники, работающей в тяжелых условиях; в этом случае данные смазки проявляют отличную водостойкость и защищают детали от коррозии и износа;

- в морской промышленности – для узлов и деталей водяной техники разработаны специальные смазки, которые проявляют 100-процентную стойкость к морской и пресной воде, обеспечивая хорошую защиту от коррозии.

Основное достоинство пластичных смазок – их уникальная способность удерживаться на поверхности. Они не вытекают, не выдавливаются даже из негерметизированных узлов трения. Кроме этого, все консистентные современные смазочные материалы, по сравнению с маслами различного типа, имеют более широкий температурный диапазон применения. Именно благодаря использованию таких смазок появляется возможность значительно упростить общую конструкцию узлов трения и сократить их стоимость и металлоемкость. Важно отметить, что некоторые современные пластичные (консистентные) смазки обладают еще и уникальной герметизирующей способностью, а также отличными консервационными свойствами.

Пластичные смазки обладают такими показателями, как: содержание воды, механических примесей, коррозионное действие, внешний вид, температура каплепадения, пенетрация, вязкость, предел прочности, коллоидная стабильность.

Согласно ГОСТ 23258–78 пластичные смазки делятся на антифрикционные (снижение износа и трения сопряженных деталей), консервационные (предотвращение коррозии металлических изделий и механизмов при хранении, транспортировании и эксплуатации), уплотнительные (герметизация зазоров, облегчение сборки и разборки арматуры, сальниковых устройств, резьбовых, разъемных и подвижных соединений, в том числе и вакуумных систем) и канатные (предотвращение износа и коррозии стальных канатов) [3].

На кафедрах Пожарной безопасности технологических процессов и производств и Физики и теплотехники Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России проводились исследования характеристик пластичных смазок вазелина медицинского, пушечной смазки и солидола синтетического. При этом использовался метод комбинационного рассеивания света (далее КР-спектроскопия) на оборудовании нанолaborатории ИНТЕГРА-Спектра (рис. 1) [4–6].

Нанолaborатория ИНТЕГРА-Спектра – это исследовательская платформа, разработанная для проведения комплексных междисциплинарных экспериментов, в том числе при помощи КР-спектроскопии (рамановская спектроскопия).

КР-спектроскопия представляет собой неразрушающий метод анализа. При исследовании нет необходимости растворять твердые тела, прессовать таблетки, прижимать образец к оптическим элементам или иным образом менять физическую или химическую структуру образца. Таким образом, Рамановская спектроскопия широко используется для анализа таких физических свойств, как кристалличность, фазовые переходы и полиморфные состояния. Отсутствие пробоподготовки приводит к отсутствию необходимости очистки подложек и держателей, а также отсутствию перекрестного загрязнения [7].



**Рис. 1. Зондовая нанолaborатория ИНТЕГРА:  
1 – спектральный блок; 2 – аналитический блок**

Для модификации термопластичных смазочных материалов использовались углеродные нанотрубки (УНТ). Углеродные нанотрубки представляют собой графитовую плоскость, состоящую из равных шестиугольников, на концах которых располагаются атомы углерода. Внешний вид нанотрубок представляет цилиндр, их длина может составлять до нескольких сантиметров, а диаметр от одного до нескольких десятков нанометров.

Модификация термопластичных смазочных материалов с углеводородными наноструктурами проводилась с помощью генератора ультразвука с частотой 100 кГц и применением устройства интенсификации ЭФМ (электрофизический метод управления), изготовленный на экспериментально-опытном заводе при Санкт-Петербургском Государственном технологическом институте (техническом университете), согласно ТУ 4218-001-56316494-2004. Устройство содержит средства физического воздействия на материал, представляющие собой прямое или косвенное приложение к среде электрического потенциала. Средства приложения электрического потенциала содержат источник переменного напряжения и выполнены с возможностью подачи потенциала непосредственно на материал через одиночный электрод или на емкость, в которой находится материал (рис. 2).

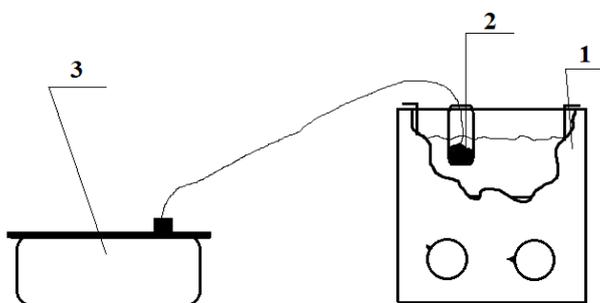


Рис. 2. Схема растворения углеродной нанотрубки в образце:  
1 – ультразвуковая ванна с частотой 100 кГц;  
2 – пробирка с образцом;  
3 – устройство интенсификации

Для анализа изменения свойств термопластичных смазок использовали установку АКП-02, которая позволяет определить температуру каплепадения нефтепродуктов (пластичных смазок), падение первой капли при переходе продукта в жидкое состояние. Аппарат состоит из электронного и технологического блоков (рис. 3).

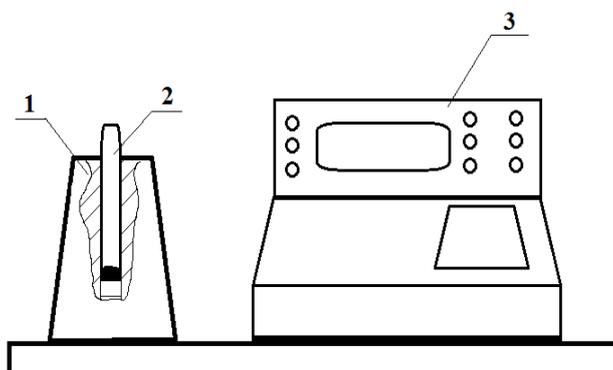


Рис. 3. Установка определения температуры каплепадения:  
1 – технологический блок; 2 – пробирка с масленкой; 3 – электронный блок

При помощи данной установки были получены значения температуры каплепадения для вазелина (рис. 4) и пушечной смазки (рис. 5).



Рис. 4. Результаты температуры каплепадения вазелина:

- 1 – вазелин;
- 2 – вазелин, нагретый до 90 °С;
- 3 – вазелин, нагретый до 90 °С, обработанный ультразвуком с частотой 100 кГц;
- 4 – вазелин, нагретый до 90 °С с использованием электрофизического метода управления;
- 5 – вазелин, нагретый до 90 °С, обработанный ультразвуком с частотой 100 кГц и с углеводородными нанотрубками;
- 6 – вазелин, нагретый до 90 °С, обработанный ультразвуком с частотой 100 кГц, с углеводородными нанотрубками и с использованием электрофизического метода управления;
- 7 – вазелин, нагретый до 19,2 °С, обработанный ультразвуком с частотой 100 кГц

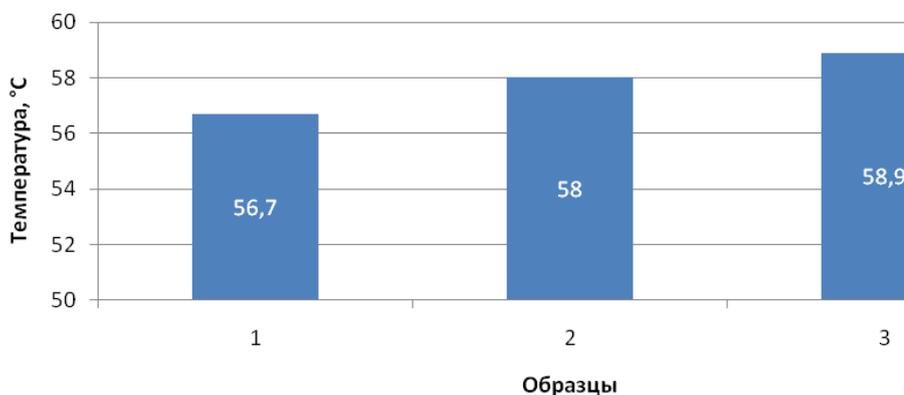


Рис. 5. Результаты температуры каплепадения пушечной смазки (ПВК):

- 1 – пушечная смазка, нагретая до 90 °С;
- 2 – пушечная смазка, нагретая до 90 °С, обработанная ультразвуком с частотой 100 кГц и с углеводородными нанотрубками;
- 3 – пушечная смазка, нагретая до 90 °С и обработанная ультразвуком с частотой 100 кГц, с углеводородными нанотрубками и с использованием электрофизического метода управления

При исследовании пластичных материалов методом КР-спектроскопии получили результаты, указанные на рис. 6 и 7.

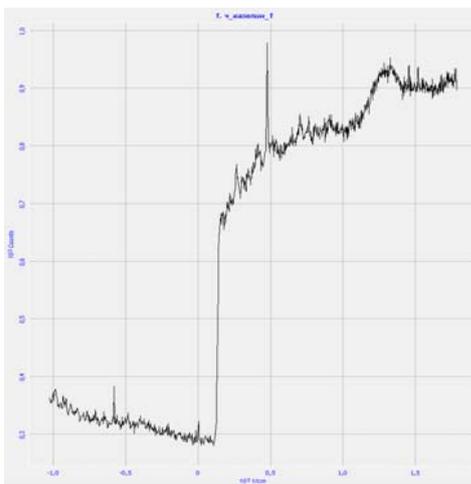


Рис. 6.  
КР-спектр вазелина  
(контрольное измерение)

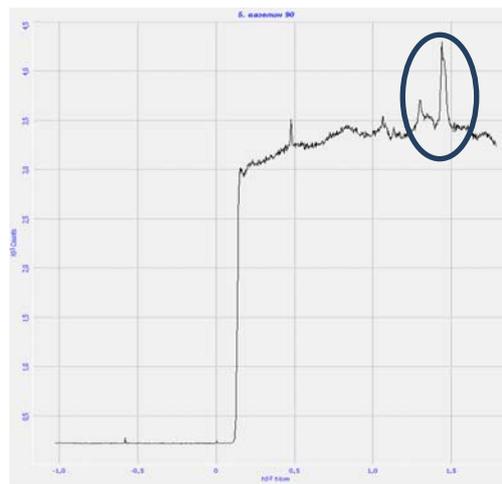


Рис. 7.  
КР-спектр вазелина, нагретого до 90 °С  
(нештатная работа узла трения)

Появление характеристических пиков позволяет сделать вывод об изменении структуры вещества, произошедшее вследствие термической деструкции смазки.

Также были проведены эксперименты с пушечной смазкой и солидолом. Их показатели мы видим на рис. 8 и 9. Спектры довольно схожи, но у каждого есть видимые изменения, и это позволяет нам говорить о том, что данные вещества могли изменить свой состав.

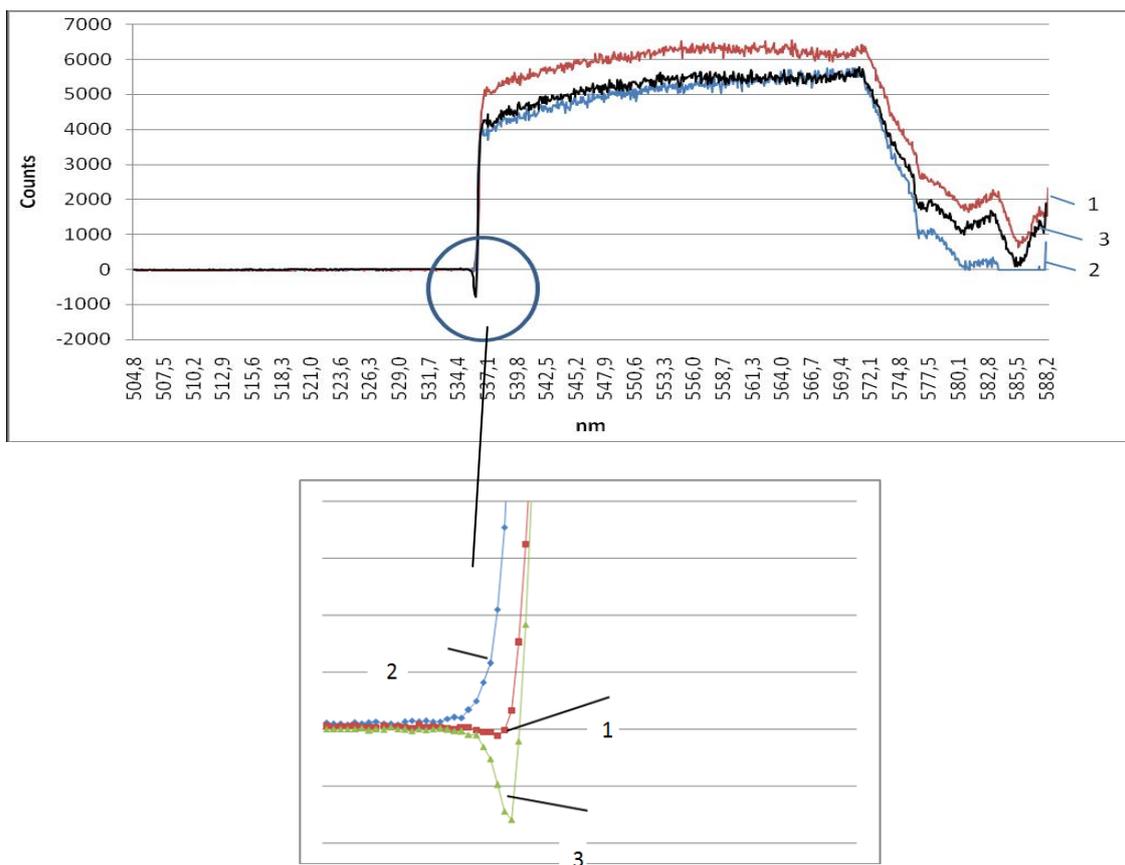


Рис. 8. КР-спектры пушечной смазки:  
1 – пушечная смазка; 2 – пушечная смазка, нагретая до 90 °С и с использованием электрофизического метода управления; 3 – пушечная смазка, нагретая до 90 °С и обработанная ультразвуком с частотой 100 кГц с углеводородными нанотрубками

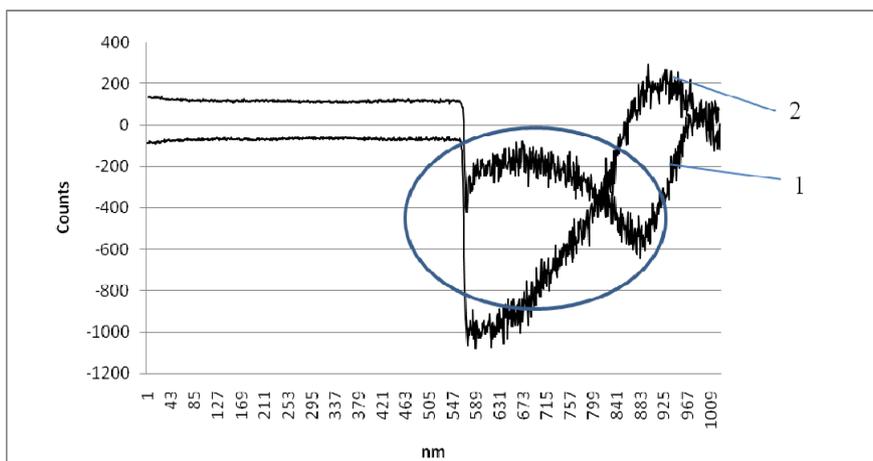


Рис. 9. КР-спектры солидола синтетического:  
**1 – солидол;**  
**2 – солидол, нагретый свыше температуры каплепадения (95,2 °С)**

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

– применение технологии модификации пластичных смазок УНТ в условиях воздействия импульсов высокой частоты показало незначительное увеличение температуры каплепадения вещества, сравнимое с применением электрофизического метода управления без углеводородных нанотрубок;

– при исследовании смазок методом КР-спектроскопии получены характеристические пики, свидетельствующие об изменении структуры вещества в результате значительного разогрева термопластичной смазки. Данный эффект позволяет говорить о возможности создания экспресс-методики оценки структуры термопластичных смазок в узлах трения, работающих во внештатных режимах.

### Литература

1. ГОСТ 12.1.0004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования // StandartGOST.ru: открытая база ГОСТов. URL: <http://www.standartgost.ru> (дата обращения: 27.02.2014).

2. Киселев Я.С., Хорошилов О.А., Демехин Ф.В. Физические модели горения в системе пожарной безопасности: монография / под ред. В.С. Артамонова. СПб.: С.-Петербург. Политехн. ин-т, 2009. 348 с.

3. ГОСТ 23258-78 Смазки пластичные. Наименование и обозначение // StandartGOST.ru: открытая база ГОСТов. URL: <http://www.standartgost.ru> (дата обращения: 27.02.2014).

4. ГОСТ 19537-83. Смазка пушечная. Технические условия // StandartGOST.ru: открытая база ГОСТов. URL: <http://www.standartgost.ru> (дата обращения: 27.02.2014).

5. ГОСТ 3582-84. Вазелин медицинский. Технические условия // StandartGOST.ru: открытая база ГОСТов. URL: <http://www.standartgost.ru> (дата обращения: 27.02.2014).

6. ГОСТ 4366-76. Смазка солидол синтетический. Технические условия // StandartGOST.ru: открытая база ГОСТов. URL: <http://www.standartgost.ru> (дата обращения: 27.02.2014).

7. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. 576 с.