

Пластичні мастила з додатками графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену

І.А. Любінін¹, М.В. Курбатова¹, Л.М. Куліков², Н.Б. Кьоніг²

¹Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ, просп. Академіка Палладіна, 46; тел.: 422-72-37;

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
Україна, 03680 Київ, вул. Кржижанівського, 3; тел.: 424-22-01

Досліджено трибологічні й реологічні властивості нових мастильних композицій за участю графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену. Встановлено, що використання графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ практично не впливає на реологічні властивості мастил, але значно поліпшує їх трибологічні характеристики.

Відомо, що одним з найважливіших видів мастильних матеріалів, що забезпечують надійність і довговічність експлуатації сучасної техніки, є пластичні мастила. Враховуючи постійне вдосконалення сучасної техніки, зміну якості й складності робочих вузлів тертя, існуючі товарні змащувальні матеріали все частіше не задовольняють потреби новітньої техніки. У зв'язку з цим постає нагальна потреба вдосконалення змащувальних композицій.

Експлуатаційні властивості пластичних мастил можна суттєво поліпшити за рахунок введення до їх складу функціональних додатків і наповнювачів, загальні вимоги до яких зводяться до максимального виявлення їхніх функціональних характеристик, мінімального негативного впливу на властивості мастил.

Для поліпшення змащувальних властивостей мастил традиційно використовують мікронні порошки природного дисульфиду молібдену, який за своїми характеристиками лише за особливих умов поступається графіту чи нітриду бору [1].

Досягнення в галузі нанотехнологій стимулювали розвиток досліджень нових мастильних композицій за участі нанокристалічних антифрикційних сполук, які мають позитивний вплив на поліпшення трибологічних характеристик. Нині існують достатньо стійкі та перспективні тенденції до використання нанокристалічних антифрикційних сполук у складі мастильних ма-

теріалів нового покоління з поліпшеними трибологічними властивостями (див., наприклад, [2–5]).

У роботах [6, 7] було показано широкі можливості використання нанокристалічних шаруватих дисульфідів молібдену та вольфраму як твердомастильних додатків до мастил і олів для суттєвого поліпшення їх трибологічних властивостей.

Мета даної роботи – вивчення реологічних і трибологічних характеристик пластичних мастил за участі графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену (2H-MoS₂) на основі високотемпературних комплексно-кальцієвих, комплексно-літєєвих і бентонітових мастил з різними типами загусників для створення мастил для сучасної техніки, яка експлуатується за екстремальних температур і навантажень.

Отримання графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену

Графеноподібні наночастинок 2H-MoS₂ синтезовано методом хімічного осадження з газової фази (CVD) [8]. Середні розміри отриманих наночастинок 2H-MoS₂ у кристалографічних напрямках [013] і [110] можуть змінюватись у широких межах за рахунок нанотехнологічних чинників: $d_{[013]}=2,7(2)–4,7(2)$ нм, $d_{[110]}=8,5(4)–53(3)$ нм. Наночастинок 2H-MoS₂ мають малу товщину в результаті обмеженого пошарового самоскладання наночастинок S-Mo-S ("layer-by-layer self-assembly of ultrathin nanosheets") у процесі наносинтезу за схемою

Таблиця 1. Результати рентгенівських досліджень графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

Параметр елементарної комірки, нм		Об'єм елементарної комірки, V , нм ³	Кристаліграфічний напрямок [013]		Кристаліграфічний напрямок [110]		Кількість шарів, S-Mo-S, n
a	c		Напівширина рефлексів, H_w , рад	Середній розмір, $d_{[013]}$, нм	Напівширина рефлексів, H_w , рад	Середній розмір, $d_{[110]}$, нм	
0,3157(2)	1,232(1)	0,10634(4)	0,04466	3,7(2)	0,01884	9,4(6)	~ 6
0,3159(2)	1,232(1)	0,10647(6)	0,04405	3,7(2)	0,01646	10,7(7)	~ 6

Примітка. Випромінювання, довжина хвилі – Cu, 0,154185 нм; порошковий дифрактометр; просторова група – P6₃/mmc; структурний тип – 2H-MoS₂.

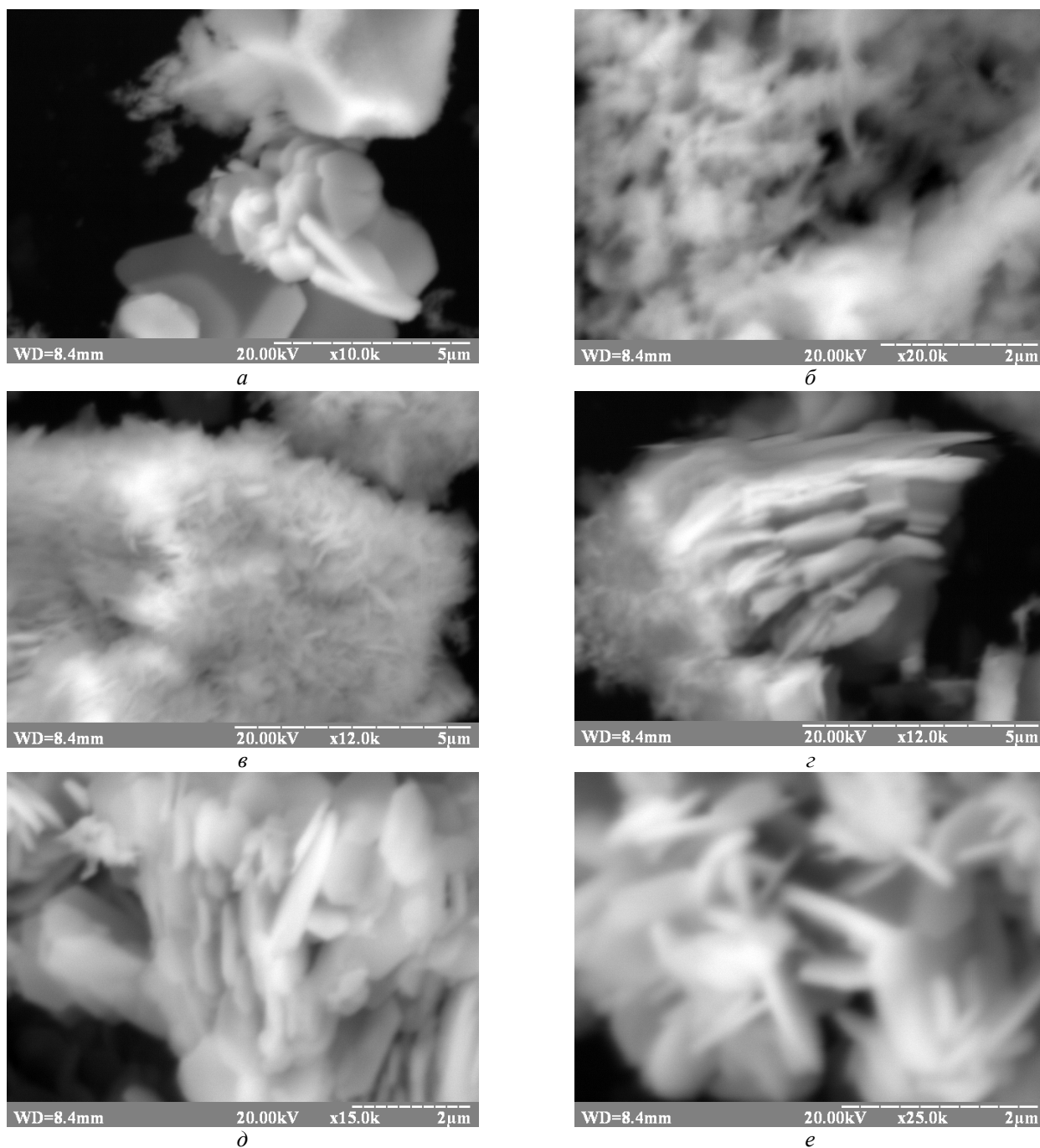


Рис. 1. Результати сканувальної електронної мікроскопії графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ (*a* – $\times 10000$; *b* – $\times 20000$, *в*, *г* – $\times 12000$; *д* – $\times 15000$; *е* – $\times 25000$)

знизу–вгору, що в цьому разі приводить до малих значень кількості наночастинок S–Mo–S (n) за товщиною пластинчатих наночастинок 2H-MoS₂ (у напрямку осі Z – параметру комірки c): $n \sim 4-8$, тобто приблизно 2–4 елементарних комірки. Лабораторна нанотехнологія отримання графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂, яка була використана на даному етапі досліджень для отримання дослідних партій, характеризується високим рівнем відтворюваності.

Рентгенофазний і рентгеноструктурний аналізи наночастинок 2H-MoS₂ виконано на автоматичному порошковому дифрактометрі HZG-4A (Cu-K α -випромі-

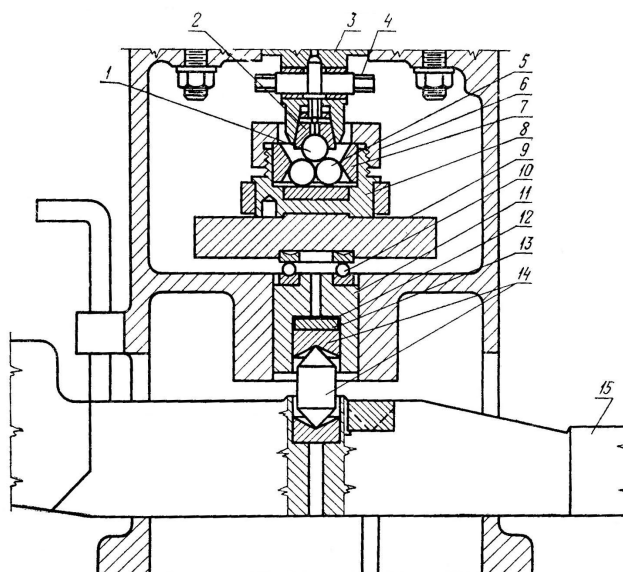
нення) з використанням повнопрофільного аналізу (метод Рітфелда) і пакета комп'ютерних програм структурних розрахунків WinCSD. Середні розміри анізотропних наночастинок у кристалографічному напрямку [013] і [110] визначали методом розширення рентгенівських ліній (формула Шерера) з урахуванням можливого впливу викривлень кристалічної структури (формула Стокса).

Електронну мікроскопію синтезованих наночастинок виконано на скануючому електронному мікроскопі (PEM-106 И).

За даними рентгенівських (табл. 1) і електронномікроскопічних досліджень (рис. 1) синтезовані анізот-



а



б

Рис. 2. Чотирикулькова машина тертя ЧМТ-1 (а) та її робочий вузол тертя (б): 1 – верхня кулька; 2 – патрон; 3 – шпindelь; 4 – шпилька; 5 – три нижні кульки; 6 – гайка; 7 – шайба; 8 – чашка; 9 – диск; 10 – упорний підшипник; 11 – втулка; 12 – бронзова прокладка; 13 – гумова прокладка; 14 – ножова опора; 15 – важіль змінних ваг

ропні наночастинки 2H-MoS_2 гомогенні за хімічним складом (MoS_2), структурним типом (2H-MoS_2), видом наноструктур (за вживаною термінологією – “inorganic graphene-like nanoparticles”, “2D nanostructures”, “2D nanoparticles”, “ultrathin nanosheets”, графеноподібні наночастинки, шаруваті наноструктури, “квасидвовимірні наноструктури”), характеризуються екстремально малими розмірами (порядку 1 нм) у кристалографічному напрямку [013], а також у цьому випадку й для напрямку [110], та не містять домішок сторонніх, у тому числі рентгеноаморфних, фаз, а також інших наноструктур або мікронних частинок.

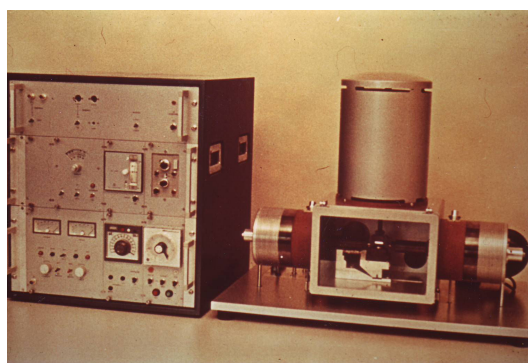
Виготовлення модельних зразків пластичних мастил із додатками графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену та вивчення їх реологічних і трибологічних властивостей

За результатами наших попередніх досліджень було зроблено висновки, що введення до складу мастил графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену

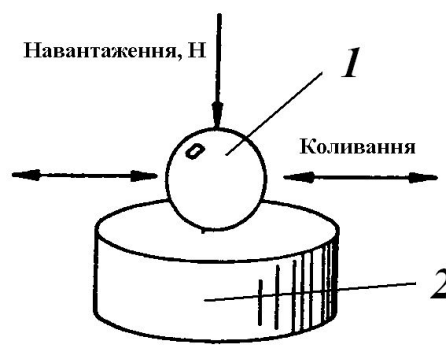
майже не впливає на їх реологічні властивості, але значно поліпшує трибологічні характеристики. Тому в подальших дослідженнях особливу увагу приділяли вивченню змін трибологічних властивостей мастил за різними методиками.

Для досліджень використовували різні за хімічним складом високотемпературні мастила (комплексно-кальцієві, комплексно-літєві, бентонітові), які найчастіше використовують як багатофункціональні в широкому інтервалі температур. Рецептури й технології їх виробництва добре відомі, тривалий час удосконалювались й модернізувались. Тим не менш на базі існуючих технологій неможливо отримати мастила з властивостями, необхідними для сучасного обладнання, тому існує потреба в радикальних змінах рецептури і технології отримання таких мастил.

Для вивчення можливості поліпшення властивостей мастил виготовлено модельні зразки високотемпературних мастил із різним концентраційним складом



а



б

Рис. 3. Машина тертя SRV (а) і схема контакту (б): 1 – кулька; 2 – диск



а



б

Рис. 4. Чотирикулькова машина тертя Falex Four-Ball Wear Test Machine (а) та її робочий вузол тертя (б)

Таблиця 2. Реологічні властивості модельних зразків мастил із додатками графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

Мастило	Концентрація 2H-MoS ₂ , C, % (мас.)	Показник якості			
		Пенетрація при 25 °С, м, · 10 ⁻⁴	В'язкість, Па·с:		Температура крапання, °С
			0 °С, середній градієнт швидкості деформації, 10 с ⁻¹	50 °С, середній градієнт швидкості деформації, 100 с ⁻¹	
кСа-мастила					
кСа-мастило (базове)	–	360	224	30	> 250
кСа-1	2,5	354	233	28	> 250
кСа-2	5,0	339	250	35	> 250
кСа-3	7,5	320	280	37	> 250
кСа-4	10,0	304	330	48	> 250
кLi-мастила					
кLi-мастило (базове)	–	280	265	32	> 250
кLi-1	2,5	274	265	34	> 250
кLi-2	5,0	265	290	44	> 250
кLi-3	7,5	260	350	52	> 250
кLi-4	10,0	251	368	60	> 250
Бентонітові мастила					
Бентонітове мастило (базове)	–	230	–	17,8	> 250
Bn-1	2,5	228	–	19	> 250
Bn-2	5,0	218	–	23	> 250
Bn-3	7,5	215	–	24	> 250
Bn-4	10,0	208	–	29	> 250

графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂: 2,5; 5,0; 7,5; 10 % за масою. Проведено низку випробувань з вивчення трибологічних властивостей зразків мастил за стандартизованими методиками на машинах тертя: ЧМТ-1 (ГОСТ 9490), SRV (Schwingung, Reibung, Verschleiss – коливання, тертя, зношення; ASTM D 5706–97), Falex Four-ball Wear Test Machine (ASTM D 5183–95), які зображено на рис. 2–4.

Для виготовлення модельних зразків комплексно-кальцієвих і комплексно-літєєвих мастил (кСа-мастила і кLi-мастила) використовували типову рецептуру та технологію виробництва. Дисперсійним середовищем слугувала нафтова індустріальна олива И-40. Процес виготовлення складався з таких технологічних стадій [9]:

- завантаження компонентів мастила;
- нейтралізація високомолекулярної кислоти (12-оксистеаринової кислоти);
- завантаження та нейтралізація розчину борної ки-

слоти (для кLi-мастила);

- випарювання реакційної і технологічної води;
- завантаження й нейтралізація терефталевої кислоти (для кLi-мастила);
- термообробка зневодненої реакційної суміші;
- ізотермічна обробка мастила;
- охолодження мастила;
- гомогенізація мастила.

Як відомо, бентонітові мастила завдяки загуснику можна використовувати у вузлах тертя, що працюють за умов екстремальних навантажень, високих температур і агресивних середовищ, але мають достатньо невисокі змащувальні властивості. Бентоніт – глина, до складу якої входять в основному монтморилоніт і полігорскіт. Бентонітові глини мають високу каталітичну активність, а також в'язучі властивості. Усі сучасні бентонітові мастила для поліпшення змащувальних властивостей містять додатки. Технологія отримання

Таблиця 3. Трибологічні властивості модельних зразків мастил із додатками графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ (машина тертя SRV)

Мастило	Концентрація 2H-MoS ₂ , C, % (мас.)	Діаметр сліду зношування, D, мм	Кінцеве (розрахункове) значення коефіцієнту тертя, f_{scr}	Мінімальне і максимальне значення коефіцієнту тертя, $f_{\text{min}}/f_{\text{max}}$
кСа-мастила				
кСа-мастило (базове)	–	0,69	0,162	0,150/0,174
кСа-1	2,5	0,67	0,166	0,153/0,179
кСа-2	5,0	0,63	0,168	0,157/0,185
кСа-3	7,5	0,59	0,173	0,159/0,187
кСа-4	10,0	0,58	0,179	0,163/0,195
кLi-мастила				
кLi-мастило (базове)	–	0,89	0,143	0,132/0,154
кLi-1	2,5	0,83	0,149	0,138/0,159
кLi-2	5,0	0,74	0,155	0,147/0,162
кLi-3	7,5	0,68	0,156	0,149/0,167
кLi-4	10,0	0,61	0,164	0,153/0,175
Бентонітові мастила				
Бентонитове мастило (базове)	–	0,68	0,166	0,153/0,178
Вп-1	2,5	0,67	0,171	0,156/0,186
Вп-2	5,0	0,60	0,174	0,158/0,189
Вп-3	7,5	0,56	0,178	0,163/0,193
Вп-4	10,0	0,53	0,183	0,167/0,198

Примітка. Стандартизовані методи випробувань згідно ASTM D 5706: визначення протизношувальних характеристик за умов високочастотних лінійних коливань; машина тертя SRV; ступінчасте навантаження 100–1200 Н із кроком 100 Н; витримка 2 хв.; частота коливань 50 Гц; амплітуда 1,00 мм

бентонітових мастил складається з послідовного інтенсивного механічного диспергування загусника в середовищі оливи і відбувається за таких стадій:

- інтенсивне перемішування середовища;
- механічна обробка.

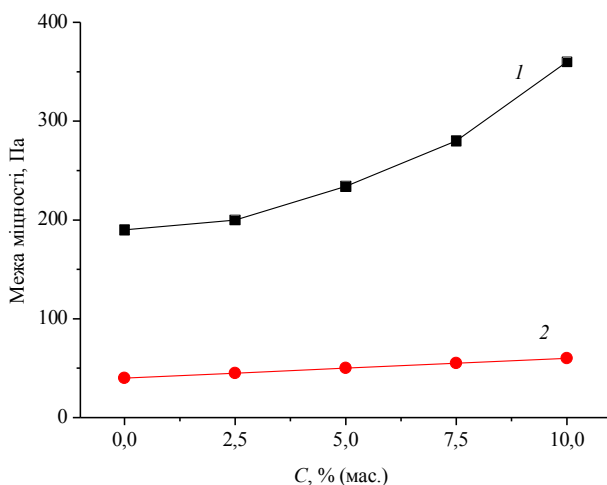


Рис. 5. Залежності межі міцності кСа-мастила від концентрації (C) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂. Тут і на рис. 6 і 7: 1 – за температури 20 °С, 2 – за температури 80 °С

Модельний зразок бентонітового мастила отримували з тим же дисперсійним середовищем, що і комплексні мильні мастила – нафтова індустріальна олива И-40.

Результати випробувань реологічних властивостей

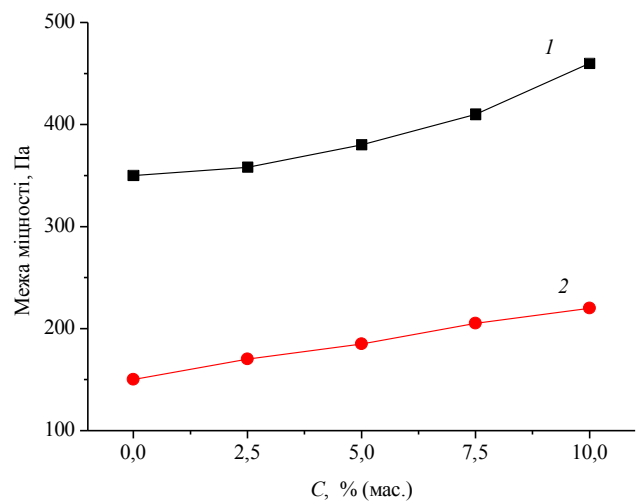


Рис. 6. Залежності межі міцності кLi-мастила від концентрації (C) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

Таблиця 4. Трибологічні властивості модельних зразків мастил із додатками графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ (машина тертя Falex Four-Ball Wear Test Machine)

Мастило	Концентрація 2H-MoS ₂ , C, % (мас.)	Навантаження, за якого відбувався задр	Кінцеве (розрахункове) значення коефіцієнту тертя	Діаметр сліду зносу, мм (196 Н)
кСа-мастила				
кСа-мастило (базове)	–	1040	0,165	0,68
кСа-1	2,5	1100	0,168	0,67
кСа-2	5,0	1170	0,169	0,63
кСа-3	7,5	1230	0,175	0,57
кСа-4	10,0	1300	0,177	0,55
кLi-мастила				
кLi-мастило (базове)	–	980	0,146	0,85
кLi-1	2,5	1040	0,152	0,77
кLi-2	5,0	1100	0,157	0,75
кLi-3	7,5	1170	0,157	0,71
кLi-4	10,0	1230	0,163	0,65
Бентонітові мастила				
Бентонітове мастило (базове)	–	1650	0,167	0,68
Bn-1	2,5	1740	0,173	0,63
Bn-2	5,0	1840	0,175	0,58
Bn-3	7,5	1960	0,181	0,55
Bn-4	10,0	2070	0,186	0,51

Примітка. Стандартизовані методи випробувань згідно ASTM D 5183–95 для визначення коефіцієнту тертя: чотирьохкулькова машина тертя Falex Four-Ball Wear Test Machine (75 °C; обертання кульки 600 хв⁻¹; визначення через кожні 10 хв)

модельних зразків мастил різного типу без наповнювача й із додаванням графеноподібних наночастинок дисульфиду молібдену та їх трибологічні характеристики, що отримано на різних машинах тертя, наведено у табл. 2–4 і на рис. 5–10.

З отриманих даних випливає, що реологічні властивості мастильних композицій на основі високотемпе-

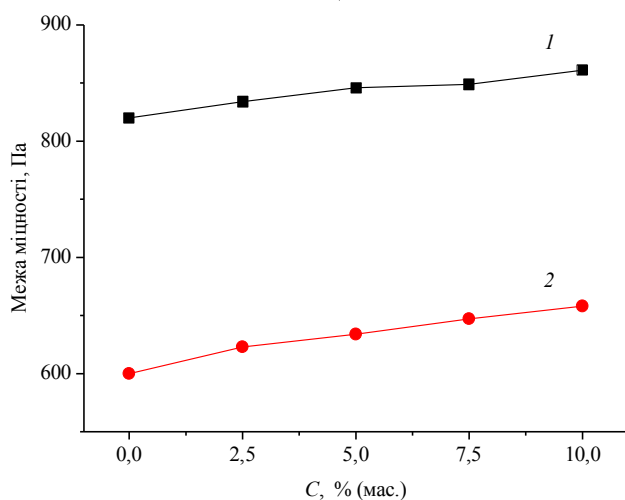


Рис. 7. Залежності межі міцності бентонітового мастила від концентрації (C) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

ратурних комплексно-кальцієвих, комплексно-літєвих і бентонітових мастил на різних типах загусників порівняно слабо залежать від концентрації нанокристалічного порошку графеноподібного 2H-MoS₂. Водночас трибологічні властивості зазначених мастильних композицій ефективно поліпшуються залежно від концен-

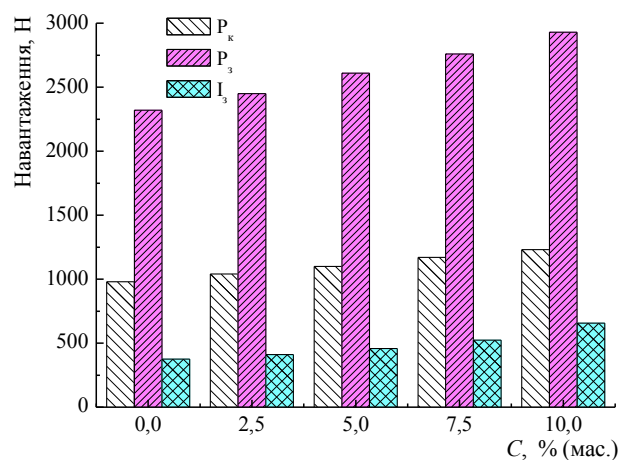


Рис. 8. Залежності трибологічних характеристик кСа-мастила від концентрації (C) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂. Тут і на рис. 9 і 10: P_k – критичне навантаження, P₃ – навантаження зварювання, I₃ – індекс задрі (чотирикулькова машина тертя ЧМТ-1)

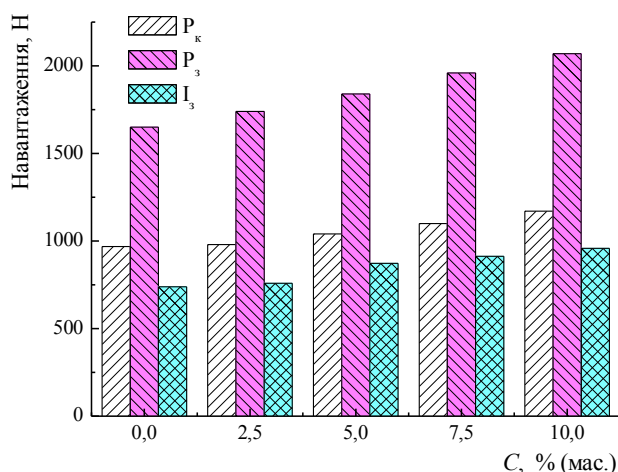


Рис. 9. Залежності трибологічних характеристик кLi-мастила від концентрації (С) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

трації графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ і можуть змінюватись у широких межах.

Варто особливо підкреслити, що отримані поліпшені значення трибологічних характеристик повинні привести до значно більшого позитивного ефекту щодо поліпшення експлуатаційних характеристик реальних вузлів тертя, для яких планується використання нових мастильних композицій.

Висновки

1. Запропоновано нові мастильні композиції за участі графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ на основі високотемпературних комплексно-кальцієвих, комплексно-лігівних і бентонітових мастил на різних типах загусників.

2. Встановлено, що трибологічні властивості зазначених мастильних композицій суттєво поліпшуються залежно від концентрації графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ та можуть змінюватись в широких межах при незначних змінах реологічних характеристик, на підставі чого очікується значно більше поліпшення експлуатаційних характеристик реальних вузлів тертя. Результати випробувань модельних зразків високотемпературних мастил із додатками графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂ свідчать, що за їх участі можливе отримання мастильних матеріалів нового покоління з підвищеним рівнем якості.

3. Запропонований підхід дозволяє забезпечити поліпшені трибологічні й експлуатаційні характеристики вузлів тертя авіакосмічної техніки за екстремальних температур і навантажень, а також забезпечити одноразову заправку вузлів тертя й механізмів літальних апаратів на весь період їх експлуатації, уніфікувати асортимент мастил для авіакосмічної техніки з 30 до 7–10 мастил.

4. Отримані результати випробувань нових мастильних композицій за участі графеноподібних наночас-

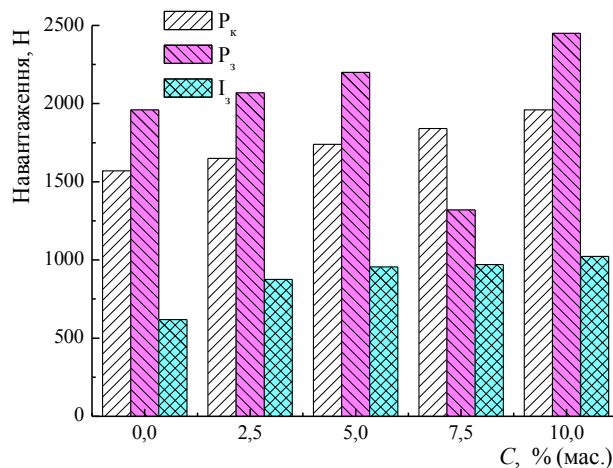


Рис. 10. Залежності трибологічних характеристик бентонітового мастила від концентрації (С) додатків графеноподібних наночастинок 2H-MoS₂

тинок дисульфиду молібдену можуть бути поширені на створення мастил для інших галузей промисловості: нафтогазовий комплекс, військова техніка, металургія, автомобільний і залізничний (у тому числі, швидкісний) транспорт тощо.

Автори висловлюють подяку к.х.н. Л.Г. Аксельруду (Львівський національний університет ім. І. Франко) за виконання рентгенівських досліджень.

1. Фукс И.Г., *Добавки к пластичным смазкам*, М., Химия, 1982.
2. Nanolubricants [Електронний ресурс] / Ed. Martin J.M., Ohmae N. – John Wiley & Sons, Ltd., 2008, 15–202. – Режим доступу: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470987711.fmatter/pdf>.
3. Joly-Pottuz L., Martin J.M., Dassenoy F. et al., *Appl. Phys.*, 2006, 99 (2), 023524.
4. Joly-Pottuz L., Martin J.M., Dassenoy F. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91 (15), 153107.
5. Lee C., Li Q., Kalb W. et al., *Science*, 2010, 328 (5974), 76–80.
6. Любинин И.А., Гринкевич К.Э., Шурыгина З.П., и др., *Наноструктурное материаловедение*, 2007, (1), 91–102.
7. Любинин И.А., Гринкевич К.Э., Шурыгина З.П., и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2007, 5 (1), 189–196.
8. Куліков Л.М., Кьоніг Н.Б., *Патент 81588 України, №200702447, Бюл.*, (1), Опубл. 10.01.2008.
9. Ищук Ю.Л., *Технология пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1986.

Пластичные смазки с добавками графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена

И.А. Любинин¹, М.В. Курбатова¹, Л.М. Куликов², Н.Б. Кёниг²

¹Украинский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",
Украина, 03680 Киев, просп. Академика Палладина, 46; тел.: 422-72-37;

²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
Украина, 03680 Киев, ул. Кржижановского, 3; тел.: 424-22-01

Исследованы трибологические и реологические свойства новых смазочных композиций с участием графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена. Установлено, что использование графеноподобных наночастиц 2H-MoS₂ практически не влияет на реологические свойства смазок, но значительно улучшает их трибологические характеристики.

Greases with additions of graphene-like molybdenum disulfide nanoparticles

J. Lubinin¹, M. Kurbatova¹, L. Kulikov², N. König²

¹State-owned Enterprise Ukrainian S&R Institute for Crude Oil Refining Industry "MASMA",
Ukraine, 03680, Kyiv, Palladin av., 46, tel. 422-72-37;

²Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine,
Ukraine, 03680, Kyiv, Krzhizhanovsky str., 3, tel. 424-22-01

Tribological and rheological properties of new lubricant compositions with graphene-like molybdenum disulfide nanoparticles have been investigated. It has been determined that the use of graphene-like 2H-MoS₂ nanoparticles has no particular effect on rheological properties of lubricant, but improves their tribological properties.