PACS numbers: 61.46.Hk, 62.20.Qp, 81.40.Pq, 83.50.Lh

Трибологические свойства новых смазочных композиций с участием твердых наносмазок — нанокристаллических дисульфидов молибдена и вольфрама

И. А. Любинин, М. В. Курбатова, К. Э. Гринкевич*, Л. М. Куликов*, Н. Б. Кёниг*, Л. Г. Аксельруд**, В. Н. Давыдов

сма очных

композиций с участием наносмазок, — нанокристаллических дисульфидов молибдена и вольфрама (слоистых наноструктур 2H-MoS_2, 2H-WS_2), — в сравнении с микронными порошками природного дисульфида молибдена. Показано, что использование композиций нанокристаллический 2H-MoS_2–углеродные нанотрубки перспективно для создания универсальных смазочных материалов на основе масла И-20 с улучшенными трибологическими свойствами. Установлено, что введение нанокристаллического 2H-MoS_2 в бентонитовую смазку практически не влияет на ее реологические и физико-химические свойства. Предложенные смазочные композиции на основе бентонитовой смазки с добавками нанокристаллического 2H-MoS_2 имеют улучшенные трибологические свойства в сравнении с аналогичными характеристиками зарубежных бентонитовых смазок.

Досліджено трибологічні властивості нових мастильних композицій за участю наномастил, — нанокристалічних дисульфідів молібдену та вольфраму (шаруватих наноструктур 2H-MoS_2, 2H-WS_2), — в порівнянні з мікронними порошками природнього дисульфіду молібдену. Показано, що використання композицій нанокристалічний 2H-MoS_2–вуглецеві нанорурки перспективне для створення універсальних мастильних матеріялів на основі масла І-20 з поліпшеними трибологічними властивостями. Встановлено, що втілення нанокристалічного 2H-MoS_2 в бентонітове мастило практично не впливає на його реологічні та фізико-хемічні властивості. Запропоновані мастильні композиції на основі бентонітового мастила з домішками нанокристалічного 2H-MoS_2 мають поліпшені трибологічні властивості порівняно

з аналогічними характеристиками зарубіжних бентонітових мастил.

Tribological properties of new lubricant compositions with use of nanolubricants, namely, nanocrystalline molybdenum and tungsten disulfides (layered nanostructures 2H-MoS_2, 2H-WS_2) are investigated in comparison with micron powders of natural molybdenum disulfide. As shown, the nanocrystalline 2H-MoS_2–carbon nanotubes' compositions are perspective for fabrication of universal lubricants based on I-20 oil with improved tribological properties. As revealed, the introduction of nanocrystalline 2H-MoS_2 in bentonitic lubricant does not practically influence on rheological, physical and chemical properties of lubricant. The proposed lubricant compositions based on bentonitic lubricant with nanocrystalline 2H-MoS_2 additives possess improved tribological properties in comparison with similar characteristics for foreign bentonitic lubricants.

Ключевые слова: нанокристаллические дисульфиды молибдена и вольфрама, твердые наносмазки, трибологические свойства.

(Получено 21 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в настоящее время микронные порошки природного слоистого дисульфида молибдена широко используются в качестве твердых смазок и эффективных добавок к маслам и смазкам для улучшения их трибологических свойств. Достижения в области нанотехнологий стимулировали развитие исследований процессов и механизмов износа при участии нанокристаллических соединений, а также сравнение традиционных концепций смазывания и «наносмазывания» [1, 2]. Показано положительное влияние на улучшение трибологических свойств смазок в случае использования твердосмазочных добавок — наночастиц трисульфида молибдена (MoS_3) [3–5]. В наших предыдущих работах были показаны широкие возможности использования нанокристаллических слоистых дисульфидов молибдена и вольфрама (2H-MoS_2, 2H-WS_2) в качестве твердосмазочных добавок к маслам и смазкам для существенного улучшения их трибологических свойств [6, 7]. Цель работы — исследование трибологических свойств новых смазочных композиций с участием наносмазок, — нанокристаллических дисульфидов молибдена и вольфрама (слоистых нанобыли стЮ азо т

ческие порошки слоистых 2H-MoS_2, 2H-WS_2, синтез которых выполнен методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) с последующим отжигом в вакууме [8, 9]. Для смазочных композиций на основе масла И-20 с участием указанных нанокристаллических порошков применяли также углеродные многостенные нанотрубки, полученные методом CVD. Для сравнения трибологических свойств смазочных композиций в качестве добавок использовали микронные порошки природного 2H-MoS_2 (ДМ-1, ТУ 48-19-133-75) и 2H-WS_2, синтезированного из элементов в стехиометрических соотношениях [10].

Для приготовления композиций на основе масла И-20 с участием нанокристаллических 2H-MoS_2, 2H-WS_2, а также углеродных многостенных нанотрубок (1, 2 % масс., соотношение указанных компонентов — 1:1) использовали ультразвуковую ванну типа УЗВД-6 (источник ультразвуковых колебаний — магнитострикционный преобразователь типа ПМС-15АІ8, мощность — 3 кВт, частота — 18 кГц).

На основе базовой бентонитовой смазки («АЗМОЛ Бентол», ТУ У 23.2-00152365-219:2006 производство ВАТ «АЗМОЛ», Украина) изготовлена смазка с добавками нанокристаллического 2H-MoS_2 ($a = 0{,}3159(2)$ нм, $c = 1{,}232(1)$ нм, $d_{[013]} = 3{,}7(2)$ нм; $d_{[110]} = 10{,}7(7)$ нм) — «Бентол 5М».

Рентгеновские исследования, включая определение средних размеров анизотропных наночастиц 2H-MoS_2, 2H-WS_2 выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A (CuK_α-излучение). Индицирование рентгенограмм, уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов, структурных параметров, а также расчеты средних размеров наночастиц (метод анализа уширения рентгеновских линий (формула Шерера) с учетом возможного влияния искажений кристаллической структуры (формула Стокса) в кристаллографических направлениях [013] и [110]) выполнены с помощью пакета собственных программ WinCSD [11].

Триботехнические свойства масел и смазок с добавками порошков 2H-MoS_2 и 2H-WS_2 изучали в различных условиях трения: четырехшариковая машина трения (ЧШМТ, шары — из стали ШХ15, диаметр — 12,7 мм, твердость — HRC 60, нагрузка – 200, 400 и 600 Н, время испытаний — 1 ч, определяли также диаметр пятна изнашивания); автоматизированный трибологический комплекс с динамической нагрузкой (длительность испытаний — 45 мин, нагрузка — 30 Н, определяли силу трения и показатели износа плоского образца на участках квазистатического и динамического режимов нагружения) [12].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеновских исследований синтезированные нанокристаллические порошки дисульфидов молибдена и вольфрама яв-

ляются гомогенными и не содержат примесей посторонних, в том числе и рентгеноаморфных, фаз (2H-MoS_2 — $a = 0{,}3136(1)$ нм, $c = 1{,}258(1)$ нм, $d_{[013]} = 2{,}7(2)$ нм; $d_{[110]} = 9{,}4(6)$ нм; 2H-WS_2 — $a = 0{,}31565(4)$ нм, $c = 1{,}2480(5)$ нм, $d_{[013]} = 3{,}8(3)$ нм; $d_{[110]} = 17(1)$ нм).

Результаты исследований триботехнических свойств смазочных композиций на основе масла И-20 с участием микронного порошка природного 2H-MoS_2, нанокристаллических 2H-MoS_2 ($a = 0{,}3136(1)$ нм, $c = 1{,}258(1)$ нм, $d_{[013]} = 2{,}7(2)$ нм; $d_{[110]} = 9{,}4(6)$ нм), 2H-WS_2 ($a = 0{,}31565(4)$ нм, $c = 1{,}2480(5)$ нм, $d_{[013]} = 3{,}8(3)$ нм; $d_{[110]} = 17(1)$ нм), углеродных многостенных нанотрубок, а также композиций указанных нанокристаллических порошков 2H-MoS_2, 2H-WS_2 с углеродными нанотрубками (соотношение — 1:1, концентрация добавок в масле И-20 — 1, 2%) представлены на рис. 1.

Введение указанных нанокристаллических добавок приводит к улучшению триботехнических показателей по сравнению с аналогичными данными в случае использования добавок микронного порошка природного дисульфида молибдена. Если за базовые показатели взять трибологические характеристики композиций с добавками последнего, то улучшение трибологических показателей смазочной композиции на основе масла И-20 с добавками нанокристаллического 2H-MoS_2 более существенны, чем в случае нанокристаллического 2H-WS_2 [6, 7, 13]. Для смазочных композиций с уча-

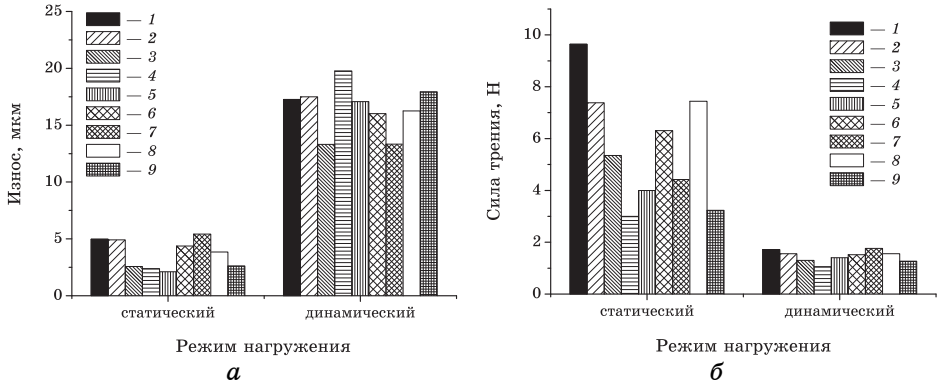


Рис. 1. Триботехнические характеристики (*а* — износ; *б* — сила трения) смазочных композиций на основе масла И-20: *1* — базовое масло И-20; *2* — с добавками микронного порошка 2H-MoS_2; *3* — нанокристаллического 2H-MoS_2 ($a = 0{,}3136(1)$ нм, $c = 1{,}257(1)$ нм, $d_{[013]} = 3{,}1(2)$ нм; $d_{[110]} = 11{,}3(7)$ нм); *4* — 1% смеси углеродных нанотрубок и указанного нанокристаллического 2H-MoS_2; *5* — 2% смеси углеродных нанотрубок и нанокристаллического 2H-MoS_2; *6* — 2% углеродных нанотрубок; *7* — 1% углеродных нанотрубок; *8* — нанокристаллического 2H-WS_2 ($a = 0{,}3136(1)$ нм, $c = 1{,}257(1)$ нм, $d_{[013]} = 3{,}1(2)$ нм; $d_{[110]} = 11{,}3(7)$ нм); *9* — 1% смеси углеродных нанотрубок и указанного нанокристаллического 2H-WS_2.

стием нанокристаллических 2H-MoS_2, 2H-WS_2 и углеродных нанотрубок показатели износа находятся между аналогичными данными для масла И-20 с добавками нанокристаллических 2H-MoS_2 и 2H-WS_2. При этом использование в качестве добавок смесей нанокристаллических 2H-MoS_2, 2H-WS_2–углеродных многостенных нанотрубок (1, 2% масс.) приводит к уменьшению показателя износа в квазистационарном режиме нагружения и его увеличению — в динамическом.

Известно, что значения оптимальных концентраций твердосмазочных добавок в смазочных композициях отличаются для квазистационарного и динамического режимов нагружения [14]. В данном случае увеличение концентрации одного компонента (нанокристаллического 2H-MoS_2) значительно улучшает трибологические свойства в квазистационарных условиях нагружения, а другого (углеродных нанотрубок) — в динамических (рис. 1). Откуда следует, что соотношение концентраций нанокристаллических компонентов в смазочных композициях является существенным фактором, оптимизация которого может быть использована для создания универсальной (с точки зрения условий эксплуатации) смазочной композиции с улучшенными триботехническими характеристиками. Следует отметить, что при интенсивных ультразвуковой обработке смазочных композиций и трибохимических процессах возможно образование нанокомпозитов «углеродные многостенные нанотрубки–нанокристаллические дисульфиды молибдена, вольфрама», что требует дальнейших исследований.

Вероятно, переход от микронных порошков к нанокристаллическим 2H-MoS_2 и 2H-WS_2, особенно к их композициям с углеродными многостенными нанотрубками, позволяет нейтрализовать известное отрицательное влияние серы на процессы износа. Можно полагать, что в этих обстоятельствах большую роль начинают играть трибохимические процессы с участием нанокристаллических 2H-MoS_2 и углеродных нанотрубок, что приводит к существенным отличиям в триботехнических характеристиках в результате изменений процессов стуктурообразования в приповерхностных слоях пар трения в сравнении с таковыми для микронных порошков природного 2H-MoS_2.

К настоящему времени отсутствуют сведения о применении в качестве добавок нанокристаллических порошков 2H-MoS_2 к бентонитовым смазкам. Бентонитовая смазка «АЗМОЛ Бентол» (ТУ У 23.2-00152365-219:2006) не содержит добавок для улучшения трибологических свойств, что существенно ограничивает возможности ее использования, в первую очередь для оборудования, эксплуатируемого в экстремальных условиях нагружения (например, в металлургической промышленности). В связи с чем исследованы бентонитовые смазки «АЗМОЛ Бентол», содержащие различные концентрации нанокристаллических порошков 2H-MoS_2 в качестве твердосмазоч-

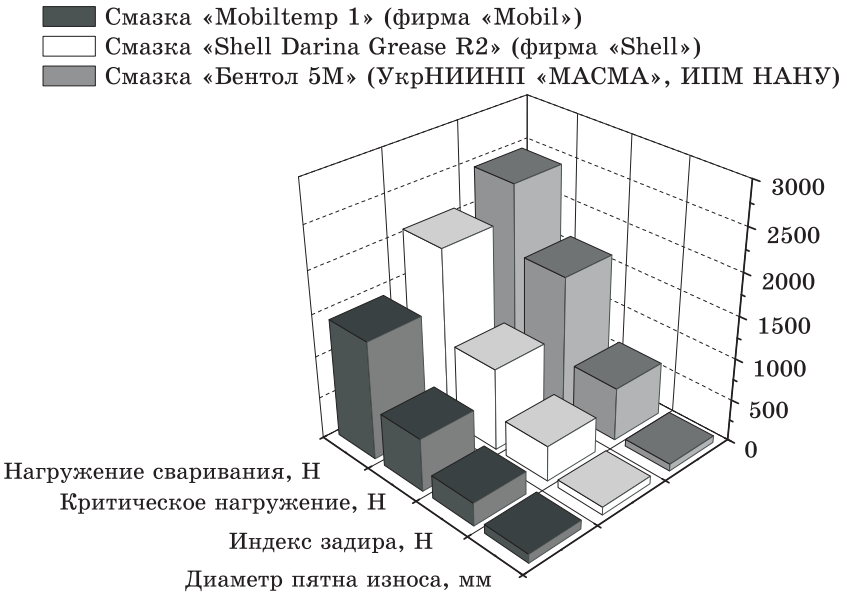


Рис. 2. Триботехнические характеристики бентонитовых смазок.

ных добавок. На основе базовой бентонитовой смазки «АЗМОЛ Бентол» с добавками нанокристаллического 2H-MoS_2 ($a = 0{,}3159(2)$ нм, $c = 1{,}232(1)$ нм, $d_{[013]} = 3{,}7(2)$ нм; $d_{[110]} = 10{,}7(7)$ нм) изготовлена смазка «Бентол 5М», некоторые результаты ее лабораторно-стендовых испытаний представлены на рис. 2. Откуда следует, что введение нанокристаллического 2H-MoS_2 в бентонитовую смазку практически не влияет на ее реологические и физико-химические свойства, при этом существенно улучшаются трибологические показатели полученной смазочной композиции. По большинству триботехнических показателей бентонитовая смазка «Бентол 5М» не уступает известным зарубежным бентонитовым смазкам, а по некоторым показателям имеет заметно лучшие характеристики (рис. 2).

Полученные результаты лабораторно-стендовых испытаний бентонитовой смазки «Бентол 5М» с добавками нанокристаллического 2H-MoS_2 свидетельствуют о перспективности ее использования в узлах трения, эксплуатируемых при повышенных температурах (260–490 К), высоких нагрузках и умеренных скоростях (узлы трения оборудования металлургической, цементной, керамической промышленности и т.п.).

4. ВЫВОДЫ

Нанокристаллические порошки слоистых дисульфидов молибдена

и вольфрама являются эффективными добавками к маслам и бентонитовым смазкам, существенно улучшающими их трибологические свойства.

Показано, что использование композиций «нанокристаллические 2H-MoS_2–углеродные нанотрубки» перспективно для создания универсальных смазочных материалов на основе масла И-20 с улучшенными триботехническими характеристиками.

Введение нанокристаллического 2H-MoS_2 в бентонитовую смазку практически не влияет на ее реологические и физико-химические свойства. Предложенные смазочные композиции на основе бентонитовой смазки с добавками нанокристаллического 2H-MoS_2 имеют улучшенные трибологические свойства в сравнении с аналогичными характеристиками зарубежных бентонитовых смазок. Результаты лабораторно-стендовых испытаний бентонитовой смазки с добавками нанокристаллического 2H-MoS_2 свидетельствуют о перспективности ее использования в узлах трения, эксплуатируемых при повышенных температурах (260–490 К), высоких нагрузках и умеренных скоростях (металлургическая, цементная, керамическая и другие отрасли промышленности).

Авторы выражают благодарность к.т.н. Э. В. Прилуцкому (Институт проблем материаловедения НАН Украины) за предоставленные углеродные многостенные нанотрубки.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Presting and U. König, *Materials Science and Engineering C*, **23**, Iss. 6–8: 737 (2003).
2. S. M. Hsu, *Tribology International*, **37**, No. 7: 553 (2004).
3. О. П. Паренаго, В. Н. Бакунин, Г. Н. Кузьмина, А. Ю. Суслов, Л. М. Веденеева, *Докл. Рос. Акад. наук*, **383**, № 1: 84 (2002).
4. О. П. Паренаго, В. Н. Бакунин, Г. Н. Кузьмина, *Рос. хим. журн.*, **47**, № 2: 45 (2003).
5. А. Ю. Суслов, Г. Н. Бондаренко, В. Н. Бакунин, Г. Н. Кузьмина, О. П. Паренаго, *Нефтехимия,* **45**, № 1: 21 (2005).
6. И. А. Любинин, К. Э. Гринкевич, З. П. Шурыгина, Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов, *Наноструктурное материаловедение*, № 2–4: 118 (2006).
7. И. А. Любинин, К. Э. Гринкевич, З. П. Шурыгина, Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **5**: 173 (2007).
8. Л. М. Куліков, Н. Б. Кьоніг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену* (Патент України МПК C01G39/00, C01G41/00/. № 200702447; Заявлено 06.03.2007; позитивне рішення від 26.11.07).
9. Л. М. Куліков, Н. Б. Кьоніг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму* (Патент України МПК C01G39/00, C01G41/00 /. № 200702446; Заявлено 06.03.2007; позитивне рішення від

26.11.07).
10. Г. В. Самсонов, С. В. Дроздова, *Сульфиды* (Москва: Металлургия: 1972).
11. L. G. Akselrud, Yu. Grin, V. K. Pecharsky, P. Yu. Zavalij, B. E. Baumgartner, and E. Wolfel, *Proceed. II Europ. Powder Diffraction Conf.* (The Netherlands: Enschede: 1992), pt. 1, p. 335 (1993).
12. Н. А. Зенкин, К. Э. Гринкевич, *Контроль. Диагностика*, № 6: 49 (2002).
13. К. Э. Гринкевич, Ю. В. Мильман, Л. М. Куликов, А. А. Семенов-Кобзарь, Л. Г. Аксельруд, З. П. Шурыгина, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 3: 911 (2004).
14. К. Э. Гринкевич, *Методы повышения эксплуатационных характеристик триботехнических материалов в условиях динамического нагружения* (Дисс. ... канд. техн. наук: 05.02.04) (Киев: 2004).