



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»  
(ДГТУ)**

Факультет Отдел магистратуры Управления подготовки кадров высшей квалификации  
Кафедра «Химия»

Зав.кафедрой «Химия»

\_\_\_\_\_ В.Э. Бурлакова  
(подпись)

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021г.

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на тему: «ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕДЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В  
КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

Направление 28.04.03 Наноматериалы

Магистерская программа Наноматериалы и нанотехнологии

Обозначение 28.04.03.430000.000 МД

Обучающийся \_\_\_\_\_ Алёна Игоревна Загребельная Группа МНН-21  
(подпись, дата)

Руководитель работы

\_\_\_\_\_ В.Э. Бурлакова  
(подпись, дата)

Ростов-на-Дону  
2021



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»  
(ДГТУ)**

Факультет Отдел магистратуры Управления подготовки кадров высшей квалификации  
Кафедра Химия

Зав.кафедрой «Химия»

\_\_\_\_\_ В.Э.Бурлакова  
(подпись)

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

**ЗАДАНИЕ**

на выполнение магистерской диссертации

Обучающийся Загребельная Алёна Игоревна

Группа МНН-21

Тема диссертации «ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕДЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В  
КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
Триботехнического назначения»

утверждена приказом по ДГТУ № 1839-ЛС-О от «12» мая 2021 г.

Срок представления диссертации к защите «\_\_\_» июня 2021

Обозначение магистерской диссертации 28.04.03.430000.000 МД

Исходные данные:

Литературные данные о методах получения нанопорошков оксида меди,  
химические реактивы, материалы преддипломной практики, научно-техническая  
литература, интернет ресурсы.

Перечень (примерный) основных вопросов, которые должны быть рассмотрены в диссертации:

ВВЕДЕНИЕ:

Обосновать актуальность темы магистерской диссертации, поставить цель и задачи, дать краткую характеристику работы

Наименование и содержание разделов:

1 Литературный обзор

Проанализировать предметную литературу. Дать общую характеристику наноматериалов.

Описать способы получения наноразмерной меди, перспективы применения медьорганических прекурсоров в качестве прекурсоров для получения наночастиц меди триботехнического назначения.

2 Экспериментальная часть

Описать материалы, оборудование, методику получения наноразмерных соединений меди и методы оценки их влияния на триботехнические свойства смазочных материалов.

3 Результаты и обсуждение

Предоставить результаты проделанной работы. Дать интерпретацию полученных в ходе работы результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Обобщить результаты проделанной работы, сформулировать выводы исследования.

Перечень (примерный) графического и иллюстративного материала:

Презентация

Руководитель работы

\_\_\_\_\_

В.Э. Бурлакова

(подпись, дата)

Дата выдачи задания «    » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Задание принял к исполнению

Магистрант гр. МНН-21

\_\_\_\_\_

А.И. Загребельная

(подпись, дата)

## АННОТАЦИЯ

Тема магистерской диссертации: «Использование медьорганических соединений в качестве прекурсоров для получения наноматериалов триботехнического назначения»

Цель работы: изучение возможности использования органических соединений меди в качестве прекурсоров для получения наноматериалов триботехнического назначения

Объект исследования: карбоксилаты меди и продукты их термического разложения

Методы исследования: Термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, трибологические испытания на УМТ-200, трибологические испытания на ЧШМ-1

Результаты исследования: термическим разложением медьорганических прекурсоров получены наноразмерные соединения меди. Продукты термолиза лаурата меди и ацетата меди – оксид меди (I), оксид меди (II), металлическая медь: микропористые и кораллоподобные структуры; стеарата меди – металлическая медь: спеченные структуры; формиата меди - оксид меди (II): кристаллические структуры. С помощью атомно-силовой микроскопии исследована морфология полученных частиц, в области сканирования присутствуют как отдельные частицы, так и агрегаты размерами до 400 нм. Изучение влияния полученных наночастиц меди, в составе смазочной композиции, на коэффициент трения в паре трения «сталь -сталь» выявило необходимость подбора условий эксплуатации для каждого модификатора трения.

Выпускная квалификационная работа содержит:

91 лист, 38 рисунков, 7 таблиц,

84 источника литературы, 0 приложений.

## ABSTRACT

The topic of the master's thesis: "The use of organo-copper compounds as precursors for the production of tribotechnical nanomaterials»

Objective: to study the possibility of using organic copper compounds as precursors for the production of tribotechnical nanomaterials

Object of research: copper carboxylates and products of their thermal decomposition

Research methods: Thermogravimetric analysis, X-ray phase analysis, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, tribological tests on UMT-200, tribological tests on CHSHM-1

Results of the study: nanoscale copper compounds were obtained by thermal decomposition of organic copper precursors. Thermolysis products of copper laurate and copper acetate – copper (I) oxide, copper (II) oxide, metallic copper: microporous and coral-like structures; copper stearate-metallic copper: sintered structures; copper formate-copper (II) oxide: crystal structures. Using atomic force microscopy, the morphology of the obtained particles was studied; both individual particles and aggregates up to 400 nm in size are present in the scanning area. The study of the effect of the obtained copper nanoparticles in the lubricant composition on the coefficient of friction in the steel-steel friction pair revealed the need to select the operating conditions for each friction modifier.

The final qualification work contains:

91 sheets, 38 figures, 7 tables,

84 sources of literature, 0 appendices.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 Обзор литературы .....	11
1.1 Механизм действия твердых частиц на поверхности .....	14
1.2 Оксиды меди.....	21
2 Экспериментальная часть.....	30
2.1 Подготовка реактивов.....	30
2.2 Методика термогравиметрического анализа .....	30
2.2.1 Плато .....	33
2.2.2 Информация из термограммы.....	33
2.3 Методика термолиза медьорганических соединений .....	34
2.4 Методика рентгенофазового анализа.....	34
2.5 Методика атомно-силовой микроскопии .....	37
2.6 Методика сканирующей электронной микроскопии .....	39
2.7 Методика подготовки смазочной композиции .....	40
2.8 Методика проведения трибологических испытаний на универсальной машине трения УМТ-200.....	41
2.9 Методика проведения трибологических испытаний на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1.....	42
3 Результаты и обсуждение.....	43
3.1.1 Лаурат меди .....	43
3.1.2 Стеарат меди.....	51
3.1.3 Ацетат меди .....	60
3.1.4 Формиат меди.....	67
3.2 Влияние длины углеводородного радикала на трибологические свойства продуктов термолиза карбоксилатов меди.....	74

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Использование медьорганических соединений в качестве прекурсоров для получения наноматериалов триботехнического назначения</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Загребельная А.</i>					6	91
<i>Провер.</i>		<i>Бурлакова В.Э.</i>						
<i>Утверд.</i>		<i>Бурлакова В.Э.</i>						
<i>ДГТУ</i>						<i>Кафедра «Химия»</i>		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	80
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	82

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		7

## ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные интерфейсы - наименее понятный и, возможно, самый важный элемент конструкции в машинах и механических узлах. Трибологические явления на этих поверхностях раздела имеют основополагающее значение для производительности, долговечности и надежности системы. Поэтому за последние несколько лет произошел резкий рост интереса к добавкам нового поколения, особенно в наномасштабе. С этой точки зрения, разработка наносмазочных материалов за последние несколько лет быстро выросла, поскольку они представляют новую категорию смазочных материалов для применения в транспортной и автомобильной сферах [1]. Подход с использованием наносмазочных материалов направлен на преодоление недостатка обычных противоизносных и снижающих трение присадок, связанных с их необходимостью химических реакций с подложками и возникающим в результате трения с образованием защитной трибопленки на поверхностях скольжения [1]. Эти системы представляют собой наножидкости, которые содержат наночастицы (НЧ) в качестве присадок, и смазочное масло в качестве базовой жидкости.

Двумя наиболее распространенными показателями трибологического взаимодействия являются коэффициент трения и скорость износа [1]. Вопреки элементарной интуиции, свойства материала, и низкое трение не означают низкий износ. Вместо этого они являются функцией многочисленных параметров системы.

Поле присадок к смазочным материалам чрезвычайно разнообразно, с функциональными типами от противоизносных до модификаторов вязкости, используемых в готовых жидкостях. Несмотря на фундаментальную, практическую и технологическую важность трибологии, некоторые ключевые физические аспекты механических диссипативных явлений не до

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8



конца понятны, в основном из-за сложности сильно неравновесных нелинейных процессов, часто возникающих на скользящих поверхностях, характеризующихся пересечением. Требования, предъявляемые к смазочным материалам в этих бесчисленных приложениях, означают, что формула должна включать в себя набор определенных типов присадок для улучшения характеристик, независимо от того, является ли продукт жидкостью или консистентной смазкой. Внутри каждого типа добавок также можно выбрать ряд химических составов. Сделанный выбор имеет решающее значение для улучшения смазочных свойств.

Тема диссертационного исследования «Использование медьорганических соединений в качестве прекурсоров для получения наноматериалов триботехнического назначения». Методом термического разложения карбоксилатов меди получены нанопорошки  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которые при введении в базовое масло будут выступать в качестве металлоплакирующих элементов.

Цель диссертационного исследования состоит в изучении возможности использования органических соединений меди в качестве прекурсоров для получения наноматериалов триботехнического назначения.

Задачи диссертационного исследования:

- получить наноразмерный порошок соединений меди термическим разложением карбоксилатов меди (лаурат меди, стеарат меди, ацетат меди, формиат меди);
- определить температуру термолиза методом термогравиметрического анализа;
- провести рентгенофазовый анализ образующихся продуктов термолиза;
- определить формы, размеры частиц порошка, полученного методом термического разложения;

									Лист
									9
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	28.04.03.430000.000 ПЗ				

- определить морфологию продуктов термолиза с помощью сканирующей электронной микроскопии;
- исследовать триботехнические характеристики вазелинового масла с добавками наноразмерного порошка меди;
- изучить воздействие наноразмерного порошка меди на поверхность трения в трибосопряжении сталь-сталь;
- сделать выводы о возможности использования исследуемых веществ в качестве прекурсоров.

Объект исследования – медьорганические соединения: лаурат меди, стеарат меди, ацетат меди и формиат меди.

Предмет исследования – коэффициент трения в трибосопряжении «сталь-сталь» при введении смазочных композиций, содержащих продукты термолиза соединений лаурата меди, стеарата меди, ацетата меди и формиата меди.

Используемые методы исследования: Термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, трибологические испытания на торцевой машине трения УМТ-200.

Практическая значимость – разработка смазочного материала, содержащего металлоплакирующие добавки, полученные термолизом карбоксилатов меди, существенно приводящие к уменьшению коэффициента трения и износа машин.

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						10
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

## 1 Обзор литературы

Большинство смазочных материалов необходимы для работы в жестких режимах граничной смазки, в которых имеется тесный контакт между металлическими поверхностями. Если правильные типы присадок не выбраны, шансы на трение и сварку могут увеличиться, что приведет к отказу оборудования [5].

Противозадирные присадки выполняют эту роль, обеспечивая необходимые свойства, гарантирующие бесперебойную работу приложений, работающих в тяжелых условиях. Основные классы противозадирных присадок основаны на хлорированных, фосфорсодержащих, серных и сверхосновных сульфонатных материалах.

Недавние исследования показали, что добавление наночастиц в смазку эффективно для снижения износа и трения в механических системах. Из-за замечательных трибологических свойств наночастиц нанотехнология считается самой революционной технологией 21 века [1].

В последнее время были исследованы многочисленные наночастицы для использования в качестве присадок к маслам [2]. Нанопорошки некоторых металлов и их соединений оказывают особенно эффективное влияние на характеристики смазочных материалов. Использование наночастиц, включающих Cu, CuO, Fe, Ni, TiO<sub>2</sub> и другие добавки из металлических наночастиц, в смазочных маслах обеспечивают хорошее снижение трения и противоизносные свойства [2-10]. Среди этих присадок значительное внимание уделяется наночастицам Cu, поскольку они осаждаются на поверхности трения, улучшают трибологические свойства базового масла и демонстрируют хорошие антифрикционные и износостойкие характеристики [2-9]. Когда CuO был добавлен в масло API-SF (моторное масло SAE 30) и базовое масло для испытаний на трение, коэффициенты трения были снижены на 18,4 % и 5,8 % соответственно по

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		11

сравнению с маслами без наночастиц [2]. Измерения коэффициента трения и температуры поверхности в ходе трибологических испытаний показали, что масла с добавлением наночастиц меди имеют более низкие коэффициенты трения, чем чистое масло. Согласно анализам АСМ и ЭЦП, масла с нанодобавками заполняют шрамы и канавки на поверхности трения, когда наночастицы осаждаются между поверхностями трения.

Основными преимуществами НЧ являются их размеры, которые хорошо приспособлены для идеального скольжения, а также возможность снижения коэффициента трения и увеличения несущей способности сопряженных поверхностей в механических системах [1]. За последние несколько лет был предложен широкий спектр механизмов взаимодействия между НЧ, жидкостью и поверхностями, в зависимости от природы, подложек, а также условий нагрузки:

- 1) шарикоподшипниковый эффект [3];
- 2) формирование защитных пленок [3];
- 3) заполнение, восстановление и выравнивание шероховатости поверхности [3];
- 4) очищающее и разглаживающее действие на поверхности [3].

Наночастица действует как своего рода твердый шарикоподшипник между металлическими поверхностями и/или вставкой внутри шероховатости металлической поверхности. Несмотря на то, что были предприняты значительные усилия, чтобы понять, как наночастицы работают для уменьшения трения и износа, механизм уменьшения трения все еще требует уточнения. Чтобы понять действие НЧ в смазке, было проведено несколько исследований с использованием НЧ различной химической природы, таких как  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Cu}$  [3-5]. Среди них НЧ  $\text{Cu}$  привлекли большое внимание из-за их хороших свойств снижения трения и износостойкости. Было обнаружено, что металлические частицы могут образовывать защитную пленку на поверхности трения.

Кристаллическая структура CFC из мягкого металла Cu подвергается деформации в условиях тяжелых нагрузок, образуя защитную пленку на металлической подложке. В этом исследовании НЧ Cu были испытаны в обычном смазочном масле, чтобы проверить их характеристики и понять механизм уменьшения коэффициента трения [4].

Синтетический путь играет важную роль в стабильности наножидкости, и в литературе описаны как одностадийные, так и двухэтапные методы. Более того, поскольку металлические НЧ имеют тенденцию быть довольно нестабильными в растворе, необходимо принимать меры предосторожности, чтобы избежать агрегации или осаждения и окисления во время синтеза. В случае меди для защиты НЧ в качестве диспергатора или модификатора поверхности обычно добавляли некоторые поверхностно-активные вещества, такие как додецилсульфат натрия, поливинилпирролидон, диалкилдитиофосфат, алкиларил-сульфонат, бромид цетилтриметиламмония и полиэлектролиты, такие как полиэтиленимин, полиэтиленгликоли и полиэтилэфиркетон [19]. В одностадийном методе синтез и диспергирование происходят одновременно в жидкости, в которой будут работать НЧ: таким образом, продукты химического восстановления не подвергаются воздействию атмосферы, не подвергаются манипуляциям и не переносятся из одной среды в другую [19].

Приготовление наносмазочных материалов одностадийным методом подразумевает, что химическое восстановление происходит непосредственно внутри базовой жидкости, в солях металлов и восстановителя не растворяются. В противном случае, в двухэтапной методике НЧ синтезируются в подходящей среде, а затем диспергируются в базовой жидкости с помощью физических методов, таких как механическое перемешивание, гомогенизация под высоким давлением, ультразвуковое облучение или шаровая мельница [6]. В этом исследовании наносмазочные

материалы были приготовлены двухэтапным методом с помощью ультразвукового облучения для лучшего диспергирования НЧ в базовом масле. НЧ Си впервые были синтезированы путем химического восстановления в растворах этиленгликоля (ЭГ) [19]. Были испытаны различные условия синтеза, варьируя химическую природу предшественников, температуру ванны, концентрацию и тип поверхностно-активного вещества. Чтобы минимизировать эффекты окисления, особенно актуальные для поверхностей наночастиц Си был применен метод полиолов, который делает возможным синтез в органической среде.

### 1.1 Механизм действия твердых частиц на поверхности

В настоящее время многие смазочные масла содержат твердые частицы, добавленные либо намеренно, чтобы улучшить их смазочные характеристики, либо случайно присутствующие, как в случае загрязняющих примесей. В большом количестве работ представлены экспериментальные и теоретические исследования поведения частиц размером более 1 мкм в дисперсиях в контактах со смазкой под высоким давлением. Во всех случаях изученный средний размер частиц был больше, чем преобладающая толщина пленки ЭГД [31].

Оптические исследования показали, что при чистой прокатке и низких скоростях  $\sim 0,002$  м/с, крупные отдельные частицы захватываются между смазанными поверхностями качения, где они пластически деформируются и образуют тонкую пленку, прилипшую к поверхностям. Однако эта пленка снимается с увеличением скорости. На высоких скоростях частицы уносятся вокруг контакта и уносятся лишь немногие, если таковые имеются [10].

Было обнаружено, что эти частицы демонстрируют иное поведение в смешанных контактах скольжения-качения по сравнению с чистой прокаткой. В таких условиях было обнаружено, что крупные частицы

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

накапливаются на входе и улавливаются, как при чистой прокатке, до отношения скольжения к валу около 0,7, что сильно зависит от концентрации и размера частиц. Однако при более высоких соотношениях скольжения и качения частицы накапливаются во впускном отверстии, ограничивая подачу смазки и вызывая истощение контакта и повреждение поверхности [6-10]. На практике существует ряд систем, в которых крошечные твердые частицы размером намного меньше 1 мм присутствуют в смазочных маслах. Практически важными примерами этих систем, называемых «коллоидными золями», являются сажистые масла, в которых крошечные частицы углерода диспергированы в моторном масле, и чрезмерно щелочные моющие присадки, которые основаны на диспергированных твердых частицах карбоната кальция или магния. Ранние исследования показывают, что коммерческие коллоидные дисперсии  $MoS_2$  и графита снижают трение и обеспечивают экономию энергии топлива в автомобильных двигателях и шестернях. В последние годы также проявился значительный интерес к применению ряда других коллоидно-дисперсных добавок, таких как бораты и  $MoS_2$  [31].

Одна из первых систематических попыток изучения трибологических свойств металлических наночастиц в коллоидных водных дисперсиях описана Мишиной и соавт. [48]. Золи, состоящие из частиц размером 30–100 нм, были оценены в чистом скользящем контакте с использованием различных материалов поверхности. Эксперименты Мишиной показывают, что влияние коллоидных частиц на трение и износ сильно зависит от материала [31]. За последние несколько лет Ху и соавторы [49], и команда [50] Донга провели исследования широкого спектра различных коллоидных твердых наночастиц в диапазоне от 5 до 100 нм с использованием трибо-тестера «игла на диске» и четырехшарового трибо-тестера. Результаты этих исследований показывают, что коллоидные наночастицы демонстрируют хорошие характеристики трения и снижения износа при концентрациях

ниже 2 % масс [31]. Однако в некоторых случаях коллоидные наночастицы проявляют вредный эффект, увеличивая трение или износ.

Недавно ученые представили систематическое исследование для изучения поведения этих крошечных частиц в смазанных контактах, а также степени и условий, при которых коллоидные частицы проходят через смазанные контакты, и сделали вывод, как это поведение влияет на трибологические характеристики базовых смазочных материалов [49]. Они наблюдали и измеряли накопление частиц золя в контактах с помощью ультратонкой интерферометрии. Было обнаружено, что коллоидные наночастицы действительно проходят через контакты качения с образованием пятнистых пленок на низких скоростях, что способствует увеличению толщины смазочной пленки, но это усиление пленки исчезает в высокоскоростных контактах. Они также показали, что существует значительная разница в поведении коллоидных частиц в смешанных условиях прокатки/скольжения. В таких контактах коллоид образует граничную пленку на очень низких скоростях, как при чистой прокатке, но это исчезает при увеличении отношения скольжения [51-52].

В данной статье представлены результаты экспериментальных испытаний, проведенных на трех системах коллоидных золь. Основные характеристики трех систем коллоидных золь, с которыми они проводили экспериментальные испытания приведены в таблице 1.1 [31].

Таблица 1.1 - Основные характеристики исследуемых систем

Частица	Диспергирующая среда	Размер, нм
Золото	Гексадекан	20
Золото	Гексадекан	5
Серебро	Гексадекан	6



В качестве диспергирующей среды был выбран гексадекан, и перед использованием его очищали пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия и силикагелем. Коллоиды получали химическим восстановлением солей металлов и синтезировали в водных средах; затем частицы переводились в углеводородную фазу.

Коллоидные дисперсии состояли из наночастиц серебра и золота, стабилизированных в н-гексадекане.

Коллоидные наночастицы проникают в смазанные EHD-контакты посредством механического механизма захвата, образуя пограничную пленку, влияющую на трение и износ [7-10]. Эта пленка является твердой и не может обновляться на поверхности с высокой скоростью, когда толщина пленки больше диаметра частиц. Эти наночастицы вовлекаются в контакты качения и скольжения только на медленных скоростях, когда толщина пленки меньше, чем размер частиц, влияющих на толщину пленки.

Проведенное исследование представляет прямые экспериментальные доказательства того, что соотношение размера частиц и толщины пленки определяет улавливание коллоидов частицами и что коллоидные твердые наночастицы ведут себя очень аналогично своим гораздо более крупным собратьям [9].

Как правило, такие компоненты, как подшипники, шестерни и кулачок-толкатель, подверженные качению или качению/скольжению, в основном выходят из строя из-за усталости контактов [9]. Контактная усталость при качении (RCF) – это механизм передачи трещины, возникшей из-за приповерхностного переменного поля напряжений в элементах, контактирующих с качением, что в конечном итоге приводит к удалению материала [9]. Механизм отличается от теории отслоения износа [31], которая в основном зависит от циклического нагружения. Поле переменных напряжений возникает либо при чистом качении, либо в условиях

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		17

качения/скольжения, в зависимости от величины скольжения в зоне контакта качения.

Однако микропроскальзывание неизбежно в зоне контакта как в условиях чистой прокатки, так и в условиях прокатки/скольжения. Усталость является преобладающим видом разрушения подшипников качения; срок службы подшипников определяется сроком их RCF [7]. Механизм разрушения RCF включает макропиттинг, микропиттинг и выкрашивание в обычных подшипниках, а также расслоение в композитной керамике и слоистых покрытиях [7]. Разрушение RCF, вызванное переменным полем напряжений, можно предсказать из условий контакта Герца в обычных подшипниках и керамических материалах, но в случае слоистых покрытий интерпретация полей напряжений требует осторожности. Замечено, что защитное антифрикционное покрытие на поверхности подложки контактирующих элементов способствует увеличению усталостной долговечности детали [5–7].

Одновременно это также помогает улучшить трибологические свойства. Кроме того, шероховатость контртела и распределение напряжений на взаимодействующих поверхностях играют решающую роль в определении рабочих условий качения/скольжения [8].

Во многих исследованиях сообщалось, что смазочные материалы с дисперсными наночастицами эффективны в снижении уровней износа и трения. Различные типы наночастиц использовались для приготовления наносмазочных материалов, включая полимеры, металлы, органические и неорганические материалы [2]. Наночастицы оксида меди также исследуются некоторыми исследователями на предмет их трибологических и противоизносных свойств [3-10].

Вадираджд и др. исследовали влияние добавок на основе наноборной кислоты и наномеди к моторному и трансмиссионному маслам в различных объемных соотношениях (1:10, 2:10 и 3:10) на трение и износостойкость

чугуна и науглероженной зубчатой стали [53]. Гвенг и др. изучили влияние размера и морфологии наночастиц, взвешенных в смазочных маслах, на смазочные характеристики [54]. Сообщалось, что основной механизм снижения трения за счет наночастиц может быть связан с эффектом качения/скольжения, защитной пленки, третьего тела и эффектами исправления [55]. Также было обнаружено, что при добавлении к смазочным материалам двух или более добавок в виде наночастиц происходят различные взаимодействия, такие как аддукционный эффект, синергизм и эффекты антагонизма [56]. Замечено, что исследователи уделяют мало внимания трибологическому влиянию этих эффектов и механизмов. Это особенно верно в случаях, когда наночастицы используются в качестве добавок, что подчеркивает необходимость этого исследования [53-57]. Другие ученые исследовали трибологические свойства двухфазного смазочного материала с композитом наноалмаз-полимер. На основании результатов было обнаружено, что композит наноалмаз-полимер обладает лучшими противоизносными свойствами, снижением трения и несущей способностью, чем добавка наноалмазов [58].

Чу и др. экспериментально исследовали противозадирные свойства масла с наноалмазной дисперсией с различными концентрациями алмазных частиц [57]. Машина для испытания на износ Falex с конфигурацией с тремя блокирующими кольцами использовалась для моделирования истирания поршневого кольца и пары стенок цилиндра в двигателе. Было оценено влияние условий эксплуатации на коэффициент трения, сопротивление электрического контакта и температуру масла [58-59]. Также оценивалось влияние концентрации алмазных частиц в базовом масле на трибологические характеристики. Использование 2 % и/или 3 % наноалмазной смазочной добавки в базовом масле привело к снижению трения [59]. Чу и др. экспериментально изучили механизмы и микроструктуры поверхностного задира, вызванного задиром в масляной

смазке. Экспериментальный анализ показал, что добавка наноалмазных частиц выгодно противостоит истиранию. Потому что добавка снижает образование ячеистой структуры Бенара и увеличивает твердость поверхности и снижает силу трения [57-59].

Виджайкумар С. Джатти и др. исследовали триботехнические свойства смазочного масла с добавлением и без добавления наночастиц оксида меди (CuO) с использованием триботестера «штифт на диске» в контролируемых условиях в соответствии со стандартом ASTM G99. Дисперсию наночастиц в смазочном масле оценивали с помощью УФ-видимой спектроскопии [60].

В этом исследовании было выбрано минеральное масло для изучения влияния добавок наночастиц. Подбор минерального масла в основном основан на его широко распространенных приложениях, таких как современные легковые автомобили, безнаддувные дизельные двигатели, работающие в тяжелых условиях, дизельные двигатели с наддувом транспортные средства, постоянно работающие в режиме старт-стоп.

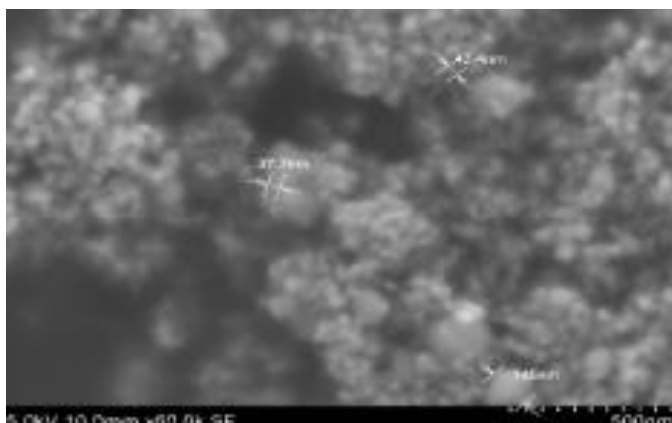


Рисунок 1.1 – Морфология поверхности оксида меди

СЭМ-изображение (рисунок 1.1) показывает размеры и форму наночастиц CuO [60]. Приблизительный размер этих частиц составляет от 30 до 40 нм (<50 нм). Кроме того, эти частицы имеют почти сферическую форму.

В этой работе представлено и обсуждено трибологическое поведение суспензии наночастиц CuO (наносмазка или наножидкость) в всесезонном моторном масле на минеральной основе [60]. Снижение трения и противоизносные свойства были получены с использованием трибометра с штифтом на диске. Испытания проводились под нагрузкой 40 Н и 60 Н, скоростью скольжения 0,5 м/с, 1,0 м/с и 1,5 м/с, концентрацией наночастиц 0,5 % масс, 1 % масс и 1,5 % масс. И общим расстоянием. 600 м. Это исследование привело к следующим выводам: все испытанные наносмазочные материалы показали снижение трения и износа по сравнению с базовым маслом; механизм антифрикционного и противоизносного поведения объясняется осаждением мягких наночастиц CuO на изношенной поверхности, что снижает сопротивление сдвигу, тем самым улучшая трибологические свойства [60]. СЭМ-изображение показало гораздо более гладкую поверхность износа, что указывает на осаждение наночастиц на изношенной поверхности.

## 1.2 Оксиды меди

Основная проблема при использовании смазки на минеральной основе – это способность реагировать с окружающей средой. Оно имеет очень высокий уровень токсичности и его практически невозможно выбросить в окружающую среду. Было известно, что масло на растительной основе обладает очень хорошей способностью к биологическому разложению, что может решить проблемы окружающей среды. Кроме того, он обладает низкой летучестью, хорошими термовязкостными свойствами, высокой солубилизирующей способностью и, безусловно, возобновляемыми ресурсами [61].

Работа была разработана Гольшко и др. [61-62] для исследования эффективности дистиллята пальмовой жирной кислоты (PFAD) в

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
						21
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

нефтехимической промышленности. Они обнаружили, что PFAD демонстрирует более высокие антифрикционные и противоизносные свойства по сравнению с моторным и гидравлическим минеральным маслом. Они также изучили характеристики масла: Жатрофа и соавт. подтвердили, что оно обладает лучшими смазочными свойствами по сравнению с моторными и гидравлическими маслами [61-63]. Другое исследование было проведено Шахрулаил и др. [61-62] в своем исследовании использования RBD Palm Stearin для прямой экструзии в холодном состоянии. Они показали, что пальмовый стеарин RBD эффективен в качестве парафинового минерального масла для снижения трения при холодной экструзии [61]. Еще одна попытка была продемонстрирована Шарулаил и др. [64] об исследовании эффективности пальмового олеина при простой экструзии. Они обнаружили, что пальмовый олеин показал удовлетворительные характеристики по сравнению со смазкой на основе минерального масла [61-64]. Подобные результаты были получены учеными [61-65], в котором они отметили, что пальмовый олеин демонстрирует более низкий коэффициент трения, но более высокий окислительный эффект по сравнению с минеральным маслом [65]. Было реализовано множество подходов для улучшения свойств смазок на основе пальмового масла, таких как изменение структуры молекул, смешивание с добавками, наночастицами и многое другое.

Наночастицы обладают хорошей функцией самовосстановления на изношенной поверхности и хорошими экологическими свойствами [61-66]. Напротив, Зулькифли и др., и Альвес и др. [61-68] сообщили, что наночастицы могут ухудшить образование тонкой пленки, в которой он может быть приварен к срезанным поверхностям, таким образом, это влияет на износ и трение [67-68]. Другие ученые [61-69] отметили, что технология наночастиц может применяться в различных сферах. По данным Зулькифли и др. [61-67], при использовании наночастиц в качестве добавки к

смазочным материалам необходимо учитывать несколько характеристик, таких как размер, форма, а также концентрация наночастиц [61-67]. Размер наночастиц обычно составляет около 2-120 нм. Было обнаружено, что наночастицы меньшего размера с большей вероятностью будут взаимодействовать с поверхностями пар трения с образованием поверхностного защитного слоя, повышающего противоизносные свойства. Аналогичные результаты также были получены Жу и соавт. [70], который использовал диалкилдитиофосфат (DDP) и модифицированные наночастицы меди в качестве добавок в жидкий парафин.

Рапопорт и соавт. [71] изучали неорганические фуллереноподобные (IF) частицы в качестве присадок к смазочным материалам. Они обнаружили, что IF-частицы меньшего размера и более близкие к сферической форме, вероятно, будут демонстрировать превосходную прокатку, меньшее сродство к поверхности металла, уменьшают температуру контакта, обеспечивают более высокую эластичность и более высокую химическую стойкость [70]. Вместо размера и формы наночастиц необходимо учитывать еще один фактор – концентрацию наночастиц в смазочных материалах. Жу и соавт. [61-69] отметили, что низкая концентрация наночастиц достаточна для улучшения трибологических свойств. Некоторые исследователи [70] обнаружили, что оптимальная концентрация наночастиц CuO, добавленных в растительные масла (кокосовые масла), составляет 0,34 %.

При концентрации ниже 0,34 % наблюдается некоторое снижение трения с 0 до 0,34 % из-за присутствия наночастиц, которые изменяют конфигурацию контакта со скольжения на качение. Однако если концентрация выше 0,34 %, они будут представлять более твердый контакт между твердыми частицами между наночастицами, что увеличит трение [70].

Ссылаясь на статью [64], существует несколько типов доступных наночастиц: металл, оксид металла, сульфиды металлов, карбонаты металлов, бораты металлов, углеродные материалы, органические материалы и соединения редкоземельных элементов [64]. Среди этих типов наночастицы меди (Cu) привлекли внимание многих исследователей к добавлению в масла на основе смазочных материалов из-за ее превосходных антифрикционных и износостойких свойств [61-70].

Эксперимент проводился с использованием четырехшарикового триботестера. Для каждого испытания требовалось четыре стальных шара, изготовленных из хромистой легированной стали диаметром 12,7 мм в соответствии со стандартом AISI E-52100, дополнительно отполированных (класс EP 25), а также закаленных до 64-66 HRC (твердость С по Роквеллу). Сначала стальной шар очищали диметилкетонем (ацетон) для удаления посторонних материалов и мусора с поверхности. Три из них будут размещены внутри испытательного стенда и затянуты контргайкой с крутящим моментом около 68 нм. Затем в испытательный стенд наливают 10 мл смазки, чтобы убедиться, что поверхность стального шара была погружена в смазку. Другой стальной шарик был вставлен в верхний патрон, прикрепленный к вращающемуся валу. Затем нефтяную вышку помещают на антифрикционный диск, который свободно перемещается вверх и вниз. Нагрузка прикладывалась плунжером с определенными соотношениями.

На испытательном стенде была установлена термопара для контроля температуры. Коэффициент трения рассчитывался с использованием уравнения (1.1):

$$\text{Cof} = \frac{T\sqrt{6}}{2W_f} \quad (1.1)$$

где T - момент трения (кг / мм);

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24



$W$  - приложенная нагрузка (кг);

$r$  - расстояние от центра контактной поверхности нижнего шара до оси вращения, которое составляет 3,67 мм.

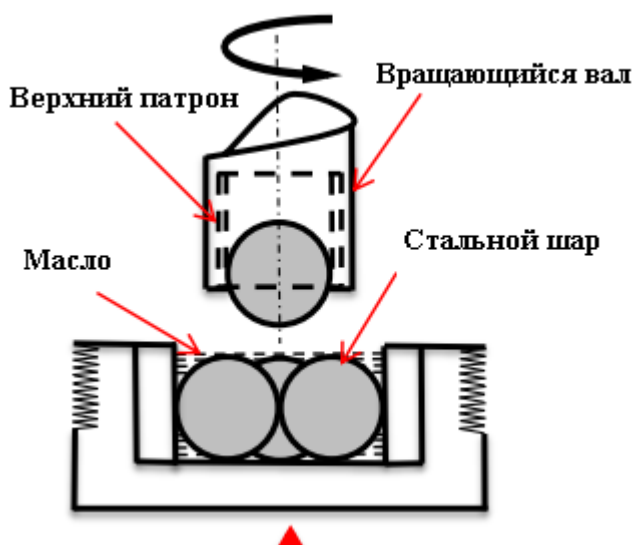


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема испытательного стенда

В данном исследовании были испытаны три типа смазочных материалов: масло из пальмовых косточек (РКО), масло из пальмовых косточек с добавлением наночастиц оксида меди (РКО +  $\text{CuO}$ ) и коммерческое моторное масло (SAE 40) в качестве эталона [61].

График зависимости коэффициента трения от изменений скорости показан на рисунке 1.3. Было обнаружено, что тенденция коэффициента трения для коммерческого моторного масла (SAE 40) уменьшается с увеличением скорости.

Для РКО значение коэффициента трения показывает тенденцию к колебаниям от скорости 1200 до 2100 об/мин. Однако значение коэффициента трения для РКО +  $\text{CuO}$  является постоянным и стабильным от скорости 1200 до 2100 об/мин. По результатам было замечено, что SAE 40 имеет плохие смазочные характеристики по сравнению с РКО и РКО +  $\text{CuO}$ . РКО +  $\text{CuO}$  показал лучшую смазывающую способность из-за

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист

25

способности сохранять более низкое значение коэффициента трения при более высокой скорости.

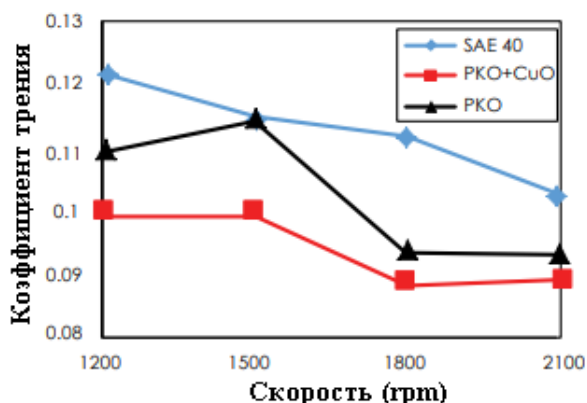


Рисунок 1.3 – Зависимость коэффициента трения от скорости

График зависимости диаметра пятна износа от скорости изображен на рисунке 1.4. Было видно, что диаметр пятна износа увеличивается с увеличением скорости для всех трех типов смазки. Для коммерческого моторного масла (SAE 40) диаметр пятна износа постоянно увеличивается с 0,5317 мкм, 0,5552 мкм, 0,5773 мкм до 0,5828 мкм. Тенденция, показанная РКО и РКО + CuO, почти одинакова [61].

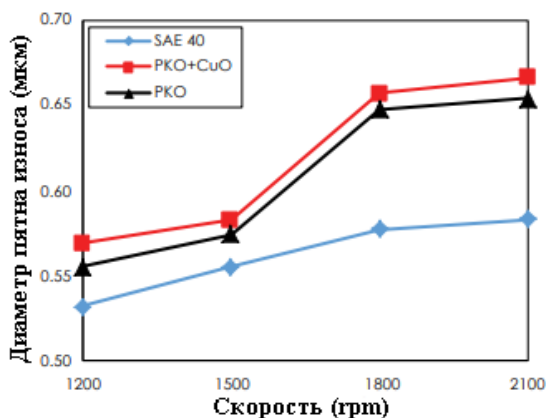


Рисунок 1.4 – Диаметр пятна износа в зависимости от скорости

Диаметр пятна износа для РКО начинает увеличиваться с небольшим шагом с 0,5552 до 0,5742 мкм между 1200 и 1500 об/мин, а затем резко увеличивается.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

Анализ шероховатости поверхности проводился с помощью профилометра. Профиль шероховатости поверхности на рубцах износа измерялся детекторами. Расстояние перемещения детекторов во время измерения было разным для каждого шарикоподшипника и зависит от диаметра пятна износа. Затем результат был представлен в виде графика зависимости от скорости вращения, как показано на рисунке 1.5.

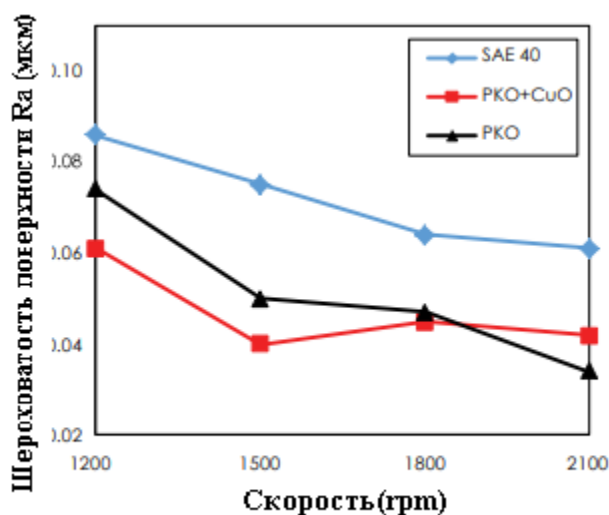


Рисунок 1.5 – Зависимость шероховатости поверхности от скорости [61]

Из графика было обнаружено, что все смазочные материалы демонстрируют аналогичную тенденцию, поскольку значение шероховатости поверхности уменьшается при увеличении скорости вращения с 1200 до 2100 об/мин [61]. Для коммерческого моторного масла (SAE 40) значения шероховатости поверхности начинают последовательно уменьшаться с 0,086 мкм при 1200 об/мин до 0,061 мкм при 2100 об/мин. Что касается пальмоядрового масла (PKO), величина шероховатости поверхности неуклонно снижается от 0,074 мкм при 1200 об/мин до 0,034 мкм при 2100 об/мин [61]. Однако тенденция, показанная для пальмоядрового масла с добавлением наночастиц (PKO + CuO), немного отличается. Значение шероховатости поверхности показывает тенденцию к колебаниям от скорости 1200 до 2100 об/мин [61].

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

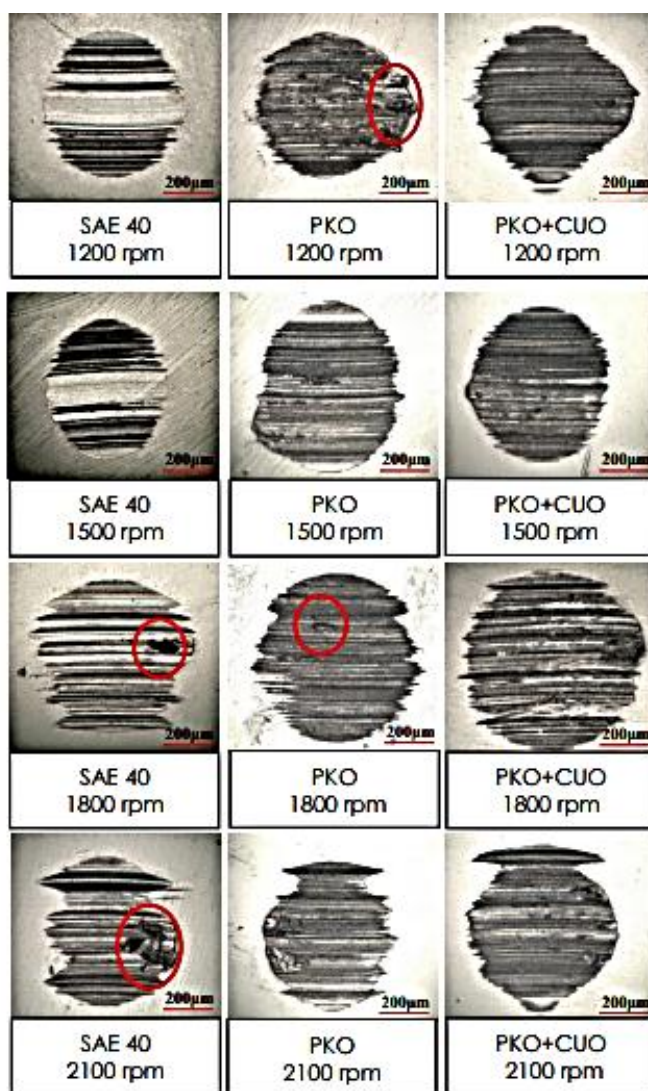


Рисунок 1.6 - Изображения пятна износа при 100-кратном увеличении

Исследование пятен износа проводилось с помощью оптического микроскопа, оснащенного программным обеспечением Isolution [61]. Затем изображения были увеличены до 100 раз, чтобы четко определить следы износа, как показано на рисунке 1.6 [61-70]. При скорости 1200 об/мин след износа SAE 40 имел круглую форму и однородную геометрию. Однако для PKO и PKO + CuO имела небольшая выпуклость по направлению к правой стороне пятна износа, следуя направлению скользящего движения. Образование пятна износа также было круглым и хорошо сформированным. На пятне износа SAE 40, расположенном на верхней и нижней части рубца,

наблюдались темные линии. Однако он был более доминирующим для стального шара, смазываемого РКО и РКО + CuO. Также было замечено, что при скорости 1500 об/мин не было значительной разницы по сравнению с появлением следов износа при скорости 1200 об/мин. По мере увеличения скорости до 1800 об/мин все стальные шарики по краям пятна износа становились неровными. Пятно износа не было круглой формы. Аналогичное наблюдение было замечено при скорости 2100 об/мин, но круглая форма исчезла и наблюдались неровные края.

По результатам можно сделать вывод, что добавление наночастиц (оксида меди – CuO) в смазку на основе косточкового пальмового масла позволило улучшить смазочные свойства за счет низкого коэффициента трения [61]. Однако присутствие CuO в РКО не может продлить защиту на поверхности контакта, что приводит к увеличению диаметра пятна износа.

Между тем, даже при большем диаметре пятна износа РКО + CuO по-прежнему обеспечивает более гладкую шероховатость поверхности по сравнению с РКО и SAE 40 [61].

Среди нанометаллов наномедь является наиболее распространенной добавкой для контроля трения и уменьшения износа в механических системах [61-70]. Тем не менее, это важный индикатор промышленного производства для того, как преодолеть термодинамическую нестабильность нанометалла и его гидрофильность, а также ключ к использованию нанометалла в качестве присадки к смазочным материалам для улучшения его диспергируемости, химической стабильности и совместимости систем, которые все еще нуждаются в дополнительном изучении [70].

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		29

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Подготовка реактивов

### 2.2 Методика термогравиметрического анализа

Термогравиметрия относится к разделу термического анализа, который исследует изменение массы вещества в зависимости от времени или температуры. Профиль изменения массы регистрируется, когда образец подвергается контролируемому нагреву или охлаждению [72].

Когда изменение массы регистрируется как функция времени, это называется «изотермическим режимом». В режиме сканирования изменение веса регистрируется как функция температуры. Основным принципом термогравиметрического анализа (ТГА) заключается в том, что изменение массы образца может быть изучено в запрограммированных условиях. Поэтому ТГА в основном используется для понимания определенных термических явлений, таких как абсорбция, адсорбция, десорбция, испарение, сублимация, разложение, окисление и восстановление. В дополнение к этому, ТГА можно использовать для оценки летучих или газообразных продуктов, потерянных во время таких химических реакций для таких образцов, как наноматериалы, полимеры, полимерные нанокомпозиты, волокна, краски, покрытия и пленки. Наряду с прогнозом термостабильности образцов, с помощью ТГА также можно изучать кинетику химических реакций в различных условиях. Для исследования кинетики становится важным оптимизировать факторы или условия, которые влияют на изменение массы образцов в течение всего экспериментального периода. Факторы, которые, как установлено, влияют на изменение массы, включают: вес и объем образца, взятого для анализа, физическую форму образца, форму, а также природу держателя образца,

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		30

природу атмосферы под давлением, давление атмосферы, поддерживаемое в камере для образца во время анализа, и скорость нагрева или охлаждения. Хорошо известно, что температурные условия могут приводить к изменению массы образца [72].

Термовесы считаются сердцем устройства ТГА. Они состоят из нескольких частей, таких как электронные микровесы, держатель образца, печь, программатор температуры и рекордер [72]. Термовесы состоят из зажима, который используется для удержания рычага микровесов. После отпуска зажима следует отметить, вернулись ли весы в нулевое положение. Термовесы нельзя перевозить, пока они удерживают рычаг микровесов с помощью зажимов. В противном случае при попытке такой транспортировки будет затронута нулевая точка.

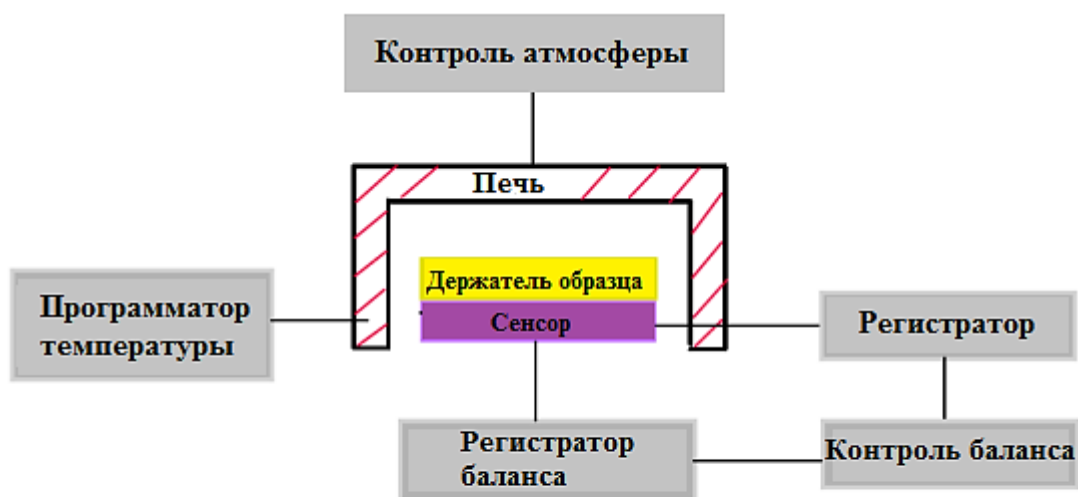


Рисунок 2.1 - Схематическое изображение термовесов

Кривая ТГ подразделяется на семь типов в зависимости от формы, как показано на рисунке 2.2 [72].

Тип 1: этот тип кривой не показывает изменения веса во всем диапазоне температур, используемом для анализа. Возможная причина

этого явления может быть связана с тем, что термическая стабильность образца выше диапазона температур.

Тип 2: этот тип кривой показывает область потери массы, за которой следует постоянная линия. Кривые ТГ типа 2 получаются во время определенных процессов, таких как сушка, при которой летучие соединения испаряются, и десорбция.

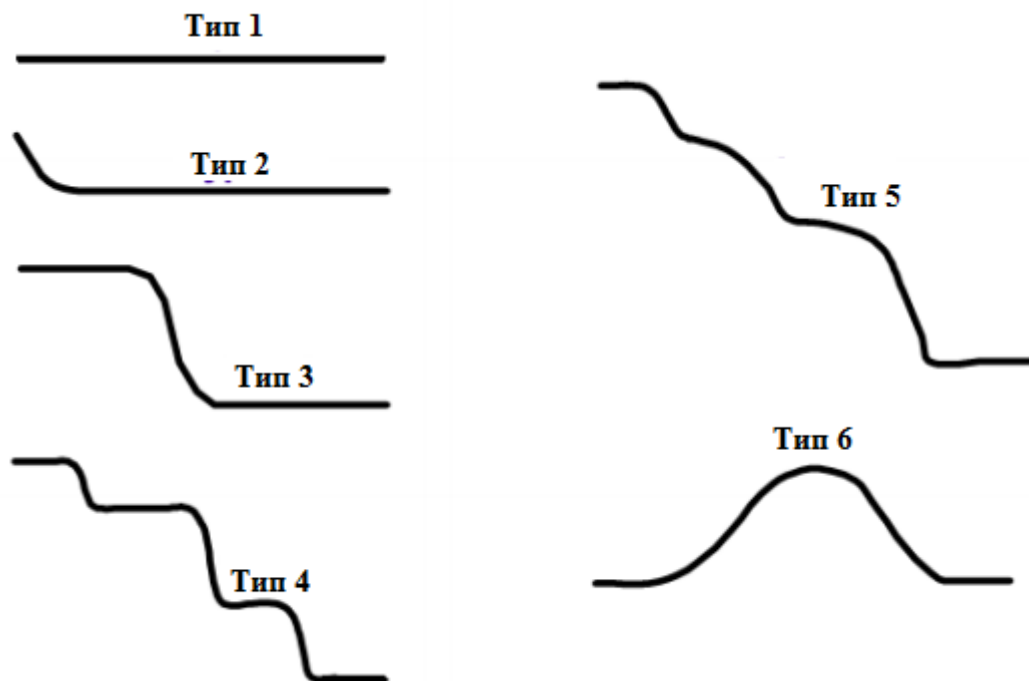


Рисунок 2.2 - Классификация кривой ТГ по форме

Тип 3: кривые ТГ, демонстрирующие одну стадию потери веса или разложения, соответствуют Типу 3.

Тип 4: этот тип кривой может отображаться на образцах, которые подвергаются многоступенчатому процессу разложения.

Тип 5: этот тип кривой может быть получен при увеличении веса образца из-за реакций поверхностного окисления, которые происходят в реагирующей атмосфере.

Тип 6: этот тип кривой возможен при наличии нескольких реакций, связанных с повышением температуры. Увеличение веса происходит из-за



реакции окисления поверхности, тогда как уменьшение веса при дальнейшем повышении температуры соответствует процессу разложения продуктов реакции.

### 2.2.1 Плато

Плато – это участок на кривой ТГ, который соответствует постоянной линии, следующей после участка потери веса. В этой области масса образца постоянна, иначе нельзя обнаружить изменения веса. На рисунке 2.2 область плато может быть визуализирована как для кривых типа 2, так и для кривых 3 типа [72].

### 2.2.2 Информация из термограммы

Термин термограмма относится к графику, полученному с помощью ТГА, который включает данные о потере веса в зависимости от температуры [72].

Термическая стабильность определяется для вещества с использованием ТГА на основании его способности сохранять свои характеристики как почти неизменные при воздействии тепла. Знания о термической стабильности очень важны для инженеров, так как можно прогнозировать температурный режим сплавов, полимеров и наноматериалов.

При повышении температуры образца очевидно, что образец претерпевает потерю веса. Информация о потере веса остается важной для химиков, чтобы определить состав образца, понять этапы реакции, участвующие в процессе разложения. С помощью профиля потери веса также можно идентифицировать неизвестное соединение, присутствующее в образце, или оценить количество или процентное содержание конкретного

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		33

соединения, присутствующего в смеси различных соединений, присутствующих в образце.

Температура процедурного разложения: с помощью термограммы может быть оценена температура процедурного разложения, которая указывает на процессы испарения или разложения вещества [72].

### **2.3 Методика термолиза медьорганических соединений**

Термическое разложение исходных медьорганических веществ проводили в муфельной печи ПМ-14, температурный режим устанавливался в зависимости от результатов термогравиметрического анализа. В муфельную печь под тягой помещали тигель с навеской требуемого вещества. Тигель предварительно промывали дистиллированной водой, таким образом очищая ее от возможных загрязнений. Время выдержки составляло от 50 до 120 минут, в зависимости от полноты протекания реакции.

### **2.4 Методика рентгенофазового анализа**

Рентгеновские лучи состоят из электростатических и электромагнитных полей, которые периодически колеблются в плоскостях, перпендикулярных друг другу и направлению их распространения в пространстве. Рентгеновские лучи с длинами волн порядка от  $10^{-3}$  до  $10^1$  нм генерируются внутри откачанной рентгеновской трубки при бомбардировке металлической мишени (анода) высокоскоростными электронами [34-35].

Монохроматические рентгеновские лучи, используемые для дифракции рентгеновских лучей, имеют конечную энергию и длину волны, характерные для конкретного металла-мишени. Передача энергии от высокоскоростных электронов к электронам целевого атома поднимает

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		34

последние на более высокие энергетические уровни, тем самым мгновенно создавая электронные орбитальные вакансии [34]. Эти электронные вакансии в возбужденных атомах мишени заполняют перенос электронов с более высоких энергетических уровней. Каждый перенос электрона из состояния с более высокой энергией в состояние с более низкой энергией приводит к испусканию кванта энергии (рентгеновского фотона), эквивалентного разнице в энергии между двумя уровнями, участвующими в переходе.

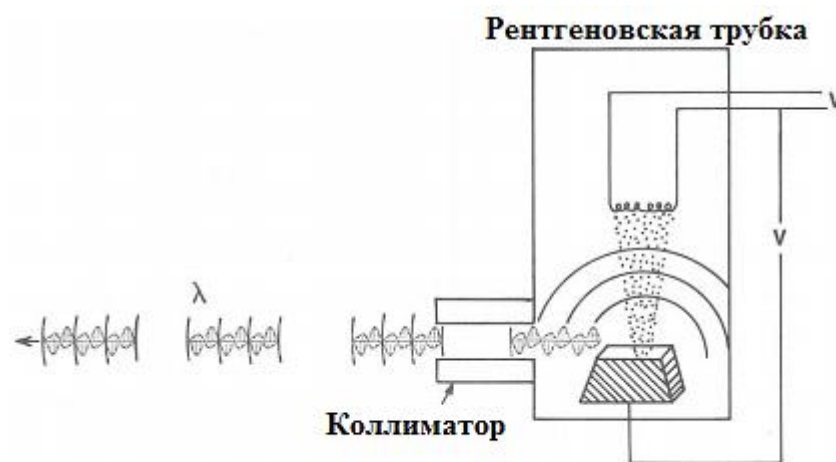


Рисунок 2.3 - Генерация и коллимация рентгеновского излучения

Поскольку перенос электронов включает квантовые изменения, энергии и длины волн испускаемых рентгеновских фотонов конечны и характерны для конкретных атомов металла-мишени. Фотоны, генерируемые переносом электронов на К-оболочку из L-оболочки, используются для большинства приложений дифракции рентгеновских лучей [34]. Узкий направленный пучок случайно смещенных рентгеновских фотонов получается путем пропускания части сферических волн через систему оконного коллиматора.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист  
35

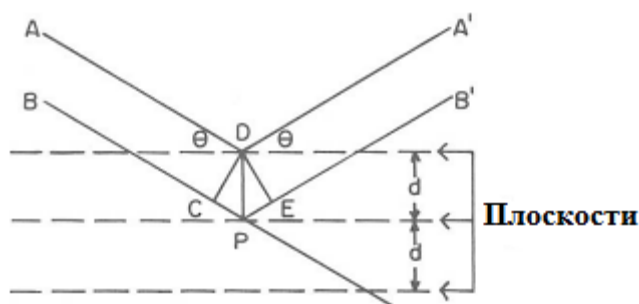


Рисунок 2.4 - Дифракция на кристаллических плоскостях согласно закону Брэгга,

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Явление дифракции включает в себя рассеяние рентгеновских лучей на атомах кристалла и усиление рассеянных лучей в определенных направлениях от кристалла [34]. Усиление рассеянных лучей количественно связано с расстоянием разделения атомных плоскостей, как определено законом Брэгга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м;

$\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракция, град;

$n$  – порядок дифракции;

$\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м.

Когда коллимированный пучок монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  попадает в кристалл, лучи проникают и частично рассеиваются во многих последовательных плоскостях внутри кристалла [34]. Для данного межплоскостного расстояния  $d$  будет критический угол  $\theta$ , при котором лучи, рассеянные от последовательных плоскостей, будут синфазны вдоль фронта, покидая кристалл. Например, луч, следующий по пути  $BPB'$ , пройдет некоторое целое число длин волн,  $n\lambda$ , дальше, чем луч,

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист

36

идуший по пути ADA'. Угол между нормалью к фронту возникающей волны и атомными плоскостями будет равен углу между нормалью к фронту первичной волны и атомными плоскостями. Дифракция от последовательности равноотстоящих плоскостей решетки приводит к дифракционному максимуму, интенсивность которого достаточна для регистрации [34].

Состав продуктов анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА), идентификацию фаз проводили на порошковом дифрактометре ARLX`TRA (Thermofisher Scientific, Швейцария). Индицирование рентгенограмм выполняли в ПО Match!

## 2.5 Методика атомно-силовой микроскопии

АСМ сильно отличается от других микроскопов, потому что он не формирует изображение, фокусируя свет или электроны на поверхность, как оптический или электронный микроскоп. АСМ физически «ощущает» поверхность образца острым зондом, составляя топографию поверхности образца [73-74]. Это сильно отличается от микроскопа с визуализацией, который измеряет двумерную проекцию поверхности образца. Такое двумерное изображение не содержит никакой информации о высоте, поэтому с традиционным микроскопом мы должны вывести такую информацию из изображения или повернуть образец, чтобы увидеть высоту деталей. Данные АСМ необходимо обработать, чтобы сформировать изображение того типа, который мы ожидаем увидеть в микроскоп [73]. Собрав данные о высоте АСМ, мы можем сгенерировать изображения, которые смотрят на образец под любым мыслимым углом с помощью простого программного обеспечения для анализа. Кроме того, данные о высоте позволяют очень просто быстро измерить высоту, длину, ширину или объем любого элемента изображения.

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		37

Существуют 3 основных понятия, которые нужно знать, чтобы понять работу АСМ – это пьезоэлектрические преобразователи (в АСМ, часто известные как пьезоэлектрические сканеры), преобразователи силы (датчики силы) и управление с обратной связью [73-74]. Пьезоэлектрический преобразователь перемещает наконечник по поверхности образца, датчик силы определяет силу между наконечником и поверхностью, а система управления с обратной связью передает сигнал от датчика силы обратно в пьезоэлектрический элемент, чтобы поддерживать фиксированное усилие между наконечником.

Сила между зондом АСМ и поверхностью измеряется датчиком силы [73]. Когда зонд соприкасается с поверхностью, выходное напряжение преобразователя увеличивается. Обычно датчик силы в АСМ представляет собой кантилевер со встроенным наконечником (зонд) и оптическим рычагом.

Управляющая электроника принимает сигнал от датчиков силы и использует его для управления пьезоэлектриками, чтобы поддерживать расстояние между зондом и образцом и, следовательно, силу взаимодействия на заданном уровне [73]. Таким образом, если зонд регистрирует увеличение силы (например, при сканировании зонд встречает частицу на поверхности), управление с обратной связью заставляет пьезоэлектрики отодвигать зонд от поверхности. И наоборот, если датчик силы регистрирует уменьшение силы, зонд перемещается к поверхности.

Датчик силы измеряет силу между зондом и поверхностью; контроллер обратной связи поддерживает постоянную силу, управляя расширением пьезоэлектрического преобразователя  $z$ . Эффективное поддержание силы «зонд-образец» на заданном значении также поддерживает фиксированное расстояние «зонд-образец». Затем пьезоэлектрические элементы  $x$ - $y$  используются для сканирования зонда по поверхности в виде растрового изображения.

Исследование топографии поверхности полученных наночастиц выполнено с помощью микроскопа RHYWE Compact AFM в полуконтактном режиме работы. Сканирование проводилось монокристаллическим кремниевым зондом с алюминиевым покрытием с резонансной частотой  $190 \text{ кГц} \pm 60 \text{ кГц}$  и постоянной жесткости  $48 \text{ Н/м}$ . Скорость сканирования  $0,4 \text{ мс/линия}$ .

## 2.6 Методика сканирующей электронной микроскопии

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) - один из самых универсальных инструментов, доступных для исследования и анализа морфологии микроструктуры и характеристик химического состава. Оптическая микроскопия имеет предел разрешения  $\sim 2000 \text{ \AA}$  за счет увеличения угла обзора через оптическую линзу. Световая микроскопия была и продолжает иметь большое значение для научных исследований [75].

Электронная пушка, которая находится наверху колонны, производит электроны и ускоряет их до уровня энергии  $0,1 - 30 \text{ кэВ}$ . Диаметр электронного луча, создаваемого вольфрамовой пушкой со шпилькой, слишком велик для формирования изображения с высоким разрешением. Таким образом, электромагнитные линзы и отверстия используются для фокусировки и определения электронного луча и для формирования небольшого сфокусированного электронного пятна на образце. Этот процесс уменьшает размер источника электронов ( $\sim 50 \text{ мкм}$  для вольфрамовой нити) до конечного требуемого размера пятна ( $1 - 100 \text{ нм}$ ). Необходима среда с высоким вакуумом, которая позволяет электронам перемещаться без рассеяния в воздухе [76]. Столик для образца, катушки сканирования электронного луча, система обнаружения и обработки

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		39

сигналов обеспечивают наблюдение в реальном времени и запись изображения поверхности образца.

Сложные взаимодействия происходят, когда электронный луч в микроскопе падает на поверхность образца и возбуждает различные сигналы для наблюдения. Вторичные электроны, прошедшие электроны или ток образца могут быть собраны и отображены. Для сбора информации о составе образца анализируются возбужденные рентгеновские или оже-электроны [76].

Система сверхвысокого вакуума необходима для СЭМ, чтобы избежать рассеяния на электронном пучке и загрязнения электронных пушек и других компонентов [76]. Для достижения необходимого вакуума используется более одного типа вакуумных насосов. Обычно для откачки камеры от атмосферного давления используются механический насос и диффузионный насос.

Для исследования морфологии образцов использовали двухлучевой сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Zeiss CrossBeam 340.

## 2.7 Методика подготовки смазочной композиции

За основу смазочной композиции было взято вазелиновое масло, так как оно практически не содержит примесей. Для приготовления суспензии использовали 10 мл вазелинового масла и нанопорошки меди, полученные из различных прекурсоров, процентное содержание нанопорошка в масле рассчитывали по формуле:

$$v = \frac{m_n}{m_{p-pa}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

где  $v$  – объемная концентрация;

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		40



$m_n$  – масса порошка, г;

$m_{p-ра}$  – масса раствора, г.

При этом  $m_{p-ра}$  определяли следующим образом

$$m_{p-ра} = \rho \cdot V_{p-ра} \quad (2.3)$$

где  $\rho$  – плотность масла, 0,8755 г/мл;

$V_{p-ра}$  – объем раствора.

## 2.8 Методика проведения трибологических испытаний на универсальной машине трения УМТ-200

Трибологические исследования фрикционной системы проводились с помощью машины трения УМТ-200. Для проведения испытаний на УМТ-200 исходные поверхности стального диска и роликов шлифовали и полировали наждачной бумагой № 2000, затем обезжиривали гексаном и высушивали при комнатной температуре на воздухе. Скорость вращения устройства не более 200 оборотов в минуту в вазелиновом масле и в смазочной композиции с добавлением различной концентрации наночастиц, полученных из различных прекурсоров при нагрузках 49 Н, 98 Н, 147 Н, 196 Н, 245 Н. Смазочную композицию помещали в металлическую емкость, которая крепится на резьбу с отверстием под стальной диск. Испытания проводились в течении часа.

Коэффициент трения рассчитывается по формуле (2.4):

$$f = \frac{F_{тр}}{P} \quad (2.4)$$

где  $F_{тр}$  – сила трения, Н;

$P$  – сила прижатия (или осевая нагрузка на пальцы), Н.

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		41

## 2.9 Методика проведения трибологических испытаний на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1

Определение показателя износа осуществляли с помощью трибологических испытаний на четырехшариковой машине трения. Рабочими поверхностями в машине трения являются поверхности четырех стальных шариков диаметром 10 мм из стали ШХ-15, верхний шарик закреплен во вращающемся шпинделе (частота вращения равна  $1460 \text{ мин}^{-1} \pm 70 \text{ мин}^{-1}$ ), а при нижних неподвижно зажаты в обойме машины с испытуемым смазочным материалом.

Техническая реализация испытаний основана на оценке величины диаметра «пятна износа» на контактирующих шариках.

Для определения показателя износа проводили 60 минутные испытания при постоянной нагрузке 20 Н.

Три шарика помещали в реактор, а четвертый в шпиндель от вала машины трения. В емкость с тремя шариками вносили смазочную композицию. Реактор и шпиндель закрепляли в машине трения. На рычаг вешали определенную нагрузку и проводили 60 минутные испытания. По окончании испытаний узел машины трения разбирали, шарики протирали и определяли диаметр пятен износа каждого из трех нижних шариков. Измерения проводили на микроскопе с точностью не менее 0,01 мм.

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		42

### 3 Результаты и обсуждение

#### 3.1 Получение и свойства продуктов термолиза карбоксилатов меди

##### 3.1.1 Лаурат меди

Лаурат меди получали по ранее описанной методике [77] взаимодействием водного раствора натриевой соли лауриновой кислоты (0,02 моль) с водным раствором сульфата меди (0,01 моль) при 50 – 55 °С в течение 2 ч. Полученное соединение промывали горячей дистиллированной водой и фильтровали при пониженном давлении, а затем снова промывали горячим этанолом и сушили при комнатной температуре.

Термическое разложение лаурата меди проводили при температуре 300 °С. Навеску массой 2 г помещали в фарфоровый тигель и отправляли в муфельную печь на 80 минут. Термолиз соединений позволил получить соединения меди в виде порошка черного цвета (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1.1.1 – Порошок соединений меди после термолиза металлорганических соединений

Для получения нанопорошков проводили термогравиметрический анализ лаурата меди с целью определения оптимального температурного интервала термолиза. Данные термограммы показывают, наличие эндотермического пика наблюдается в интервале температур от 50 °С до 70

°С, что связано с образованием CuO [78]. Дифференциально-термический анализ (рисунок 3.1.1.2) показал наличие эндотермического пика с минимумом при 280 °С.

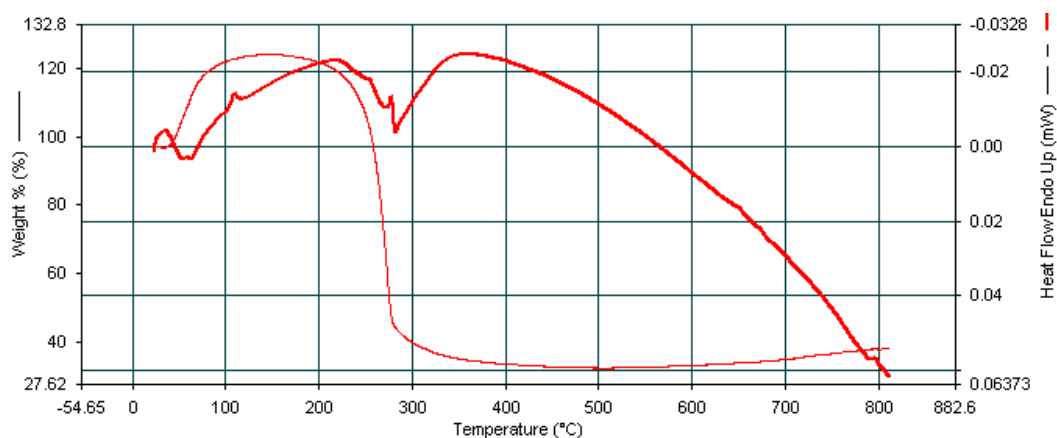
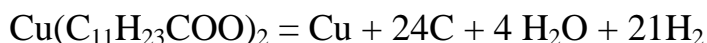


Рисунок 3.1.1.2 – Термограмма полученного соединения

Дальнейшее нагревание от 60 °С до 280 °С приводит к потере массы 80 % [78]. На участке ТГ кривой от 261 °С до 350 °С наблюдается начало разложения, выделение газообразных продуктов с потерей массы 23 %.

Предполагаемая схема термолиза лаурата меди:



Для выявления оптимального состава продукта термолиза лаурата меди был проведен рентгенофазовый анализ [78]. Анализ полученной дифракционной картины показал, что продуктом термолиза является Cu и CuO. Для идентификации исследуемого образца на рентгенограмме фиксировали наиболее интенсивные пики, для которых отмечали углы  $2\theta$  и интенсивности. Для определения угла  $2\theta$ , измеряли расстояние от рефлекса до ближайшей реперной линии с меньшим углом и прибавляли к значению угла для данной линии соответствующее этому расстоянию изменение угла  $2\theta$  до максимума рефлекса [78]. По этому углу также определяли межплоскостное расстояние  $d$ . Значение  $d$  получали расчетным путем из уравнения Вульфа-Брэгга.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист

44

$$2d \cdot \sin\Theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Относительную интенсивность рефлексов определяли по следующей формуле:

$$I_{\text{отн}} = \left( \frac{S}{S_{\text{max}}} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

Площадь пика определяли по формуле:

$$S = h \cdot \frac{1}{2} l \quad (3.3)$$

где  $h$  – высота пика, см;

$\frac{1}{2} l$  – его ширина на половине высоты.

Сравнивая базу данных с экспериментальными значениями индексов интерференции, а также межплоскостного расстояния можно говорить о наличии в порошке Cu и CuO [78].

Данные рентгенофазового анализа позволяют подсчитать размер кристаллита, который увеличивается с повышением времени прокали. Размер кристаллита рассчитывали по формуле Дебая – Шеррера:

$$\langle d \rangle = \frac{0.94\lambda}{\beta_d \cos\Theta} \quad (3.4)$$

где  $d$  — средний размер кристаллов;

0,9 – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера);

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;

$\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах  $2\theta$ );

$\theta$  – угол дифракции (брегговский угол).

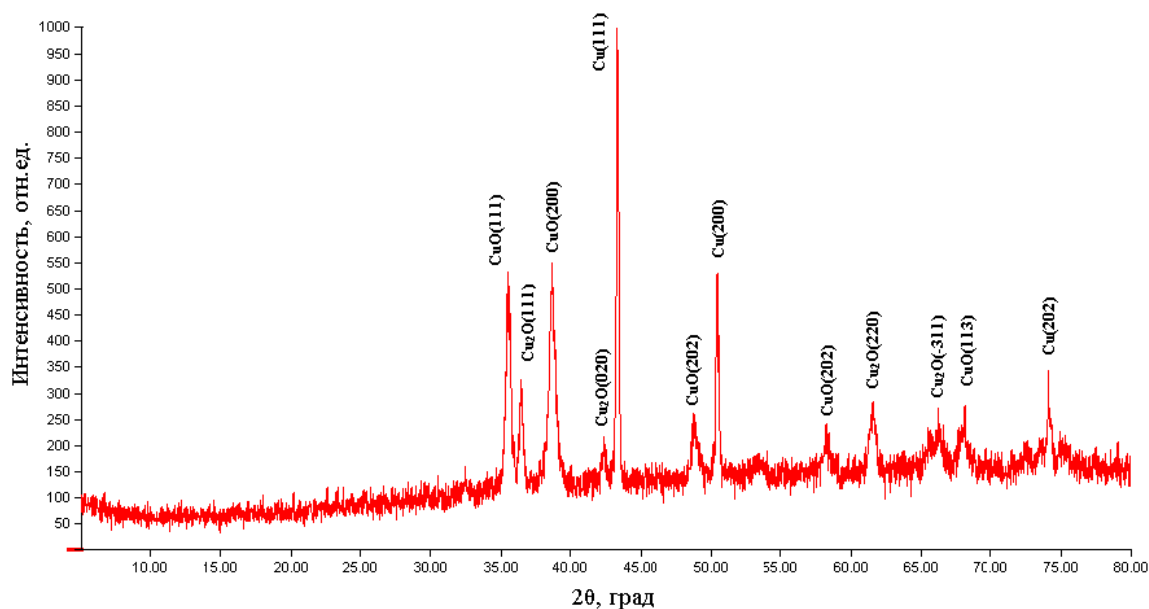


Рисунок 3.1.1.3 – Рентгенограмма продуктов термолиза лаурата меди после отжига

Изменения характеристик синтезируемого соединения обусловлены природой прекурсора исходного соединения, температурой термолиза и временем термического разложения соединения [78]. Как следует из полученных результатов, средний размер кристаллитов меди с увеличением времени прокаливания растет от 7 нм до 16 нм. Расчетные размеры кристаллитов меди зависят от выбора рефлексов и от времени выдержки [78]. Различия в размерах связаны с одной стороны с тем, что полученные интенсивности пиков соответствуют разным кристаллическим плоскостям, следовательно, и размеры кристаллитов получились различными, с другой стороны используется формула для сферических частиц. Кроме этого, необходимо отметить, что на рентгенограмме обнаруживается незначительное

количество пиков, соответствующих CuO. Анализ рентгенограммы продукта термоллиза лаурата меди представлен в таблице 3.1.1.1.

Как следует из результатов атомно-силовой микроскопии, получены сферические частицы, размеры которых не превышают в высоту 101 нм и 500 нм в длину. Допускается что частицы агрегируют.

Таблица 3.1.1.1 – Анализ рентгенограммы продуктов термоллиза лаурата меди

2θ, Град	Межплоскостное расстояние d, нм	Размер кристаллитов D, нм	Индексы плоскостей hkl, фаза
35,54	0,2526	24	CuO (111)
36,48	0,2463	20	Cu <sub>2</sub> O (111)
38,68	0,2327	21	CuO (200)
42,46	0,2129	26	Cu <sub>2</sub> O (020)
43,54	0,2078	35	Cu (111)
48,98	0,1859	3	CuO (202)
50,54	0,1806	29	Cu (200)
56,60	0,1626	24	CuO (202)
61,66	0,1504	3	Cu <sub>2</sub> O (220)
66,68	0,1402	7	Cu <sub>2</sub> O (311)
68,02	0,1378	6	CuO (113)
74,44	0,1274	9	Cu (202)

По данным обработки изображений в программе Gwyddion обнаружено, что средняя шероховатость (Sa) равна 13,22 нм, максимальная высота пика (Sp) равна 71,7 нм, максимальная высота (Sz) равна 120,2 нм.

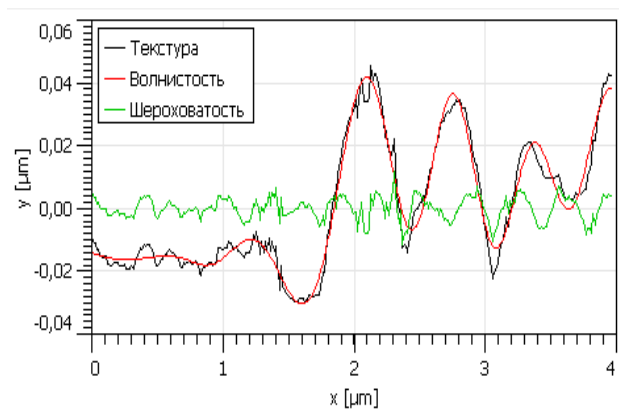


Рисунок 3.1.4 – Профиль сканирования

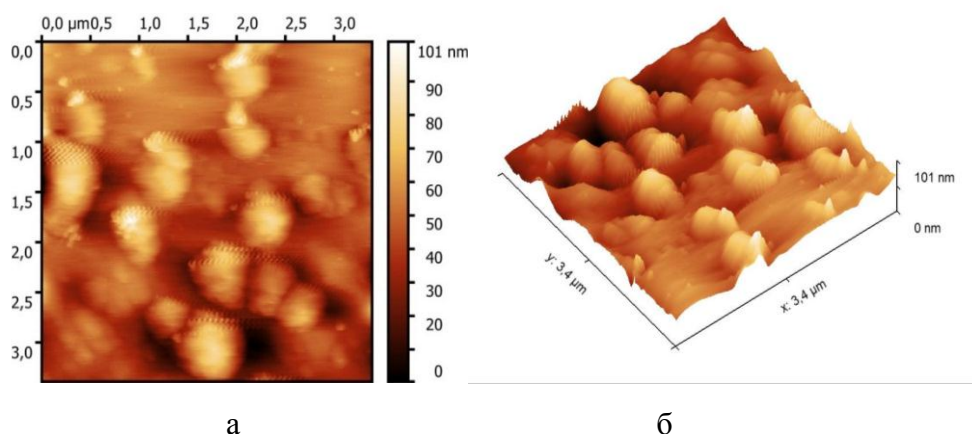
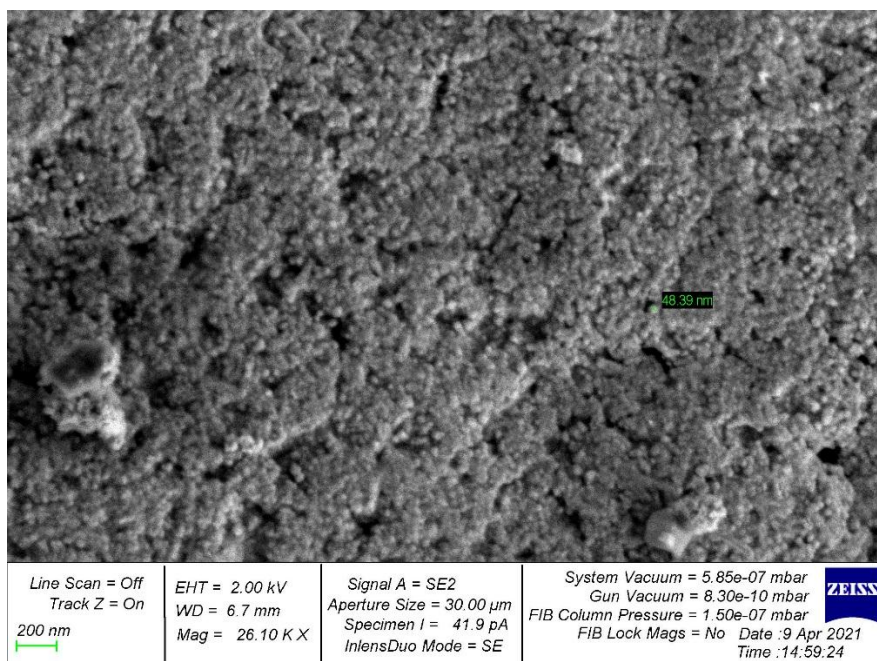


Рисунок 3.1.1.5 – Топография поверхности пленки, образуемой на тигле после отжига лаурата меди исследуемая на атомно-силовом микроскопе Рhywe: а – двумерное изображение, б – трехмерное изображение

Из результатов сканирующей электронной микроскопии, по завершению термолиза лаурата меди образуется микропористая структура, состоящая из наночастиц оксида меди, что подтверждают данные рентгенофазового анализа.



а



б

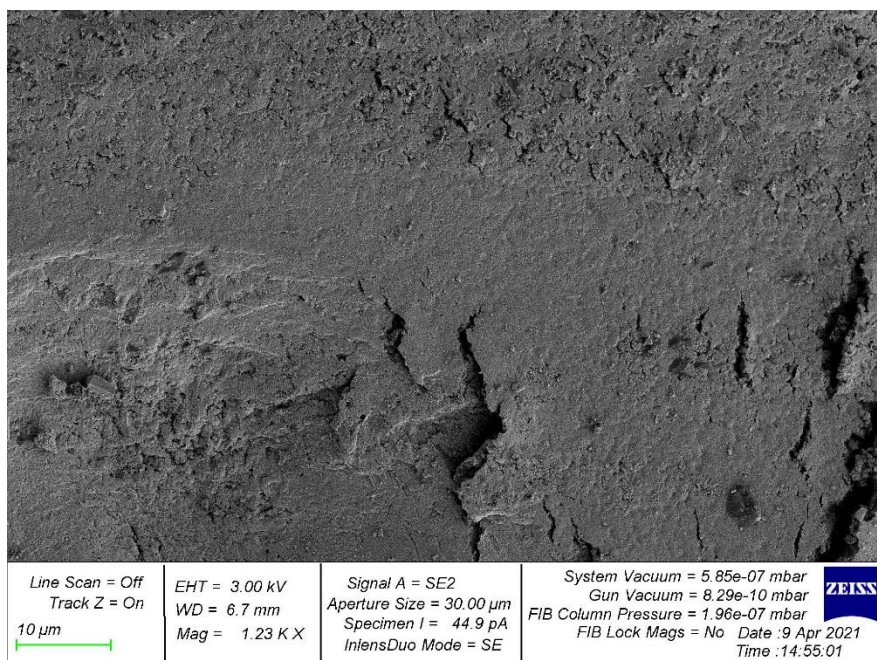


Рисунок 3.1.1.6 – Сканирующая электронная микроскопия продукта термолиза лаурата меди: а – при низком разрешении, б – при высоком разрешении

Полученный в результате термолиза порошок меди изучали в качестве металлоплакирующей добавки в паре трения сталь-сталь в вазелиновом масле на машине трения УМТ-200 [78]. Из полученных данных можно сделать вывод о том что, добавка к вазелиновому маслу уменьшает коэффициент трения при концентрации 0,2 % масс [78]. Поведение

наночастиц в узле трения рассматривали при увеличении рабочих нагрузок и изменении концентрации нанопорошка в смазочной композиции. Установлено снижение коэффициента трения при испытании вазелинового масла с добавкой 0,2 % в 2 раза.

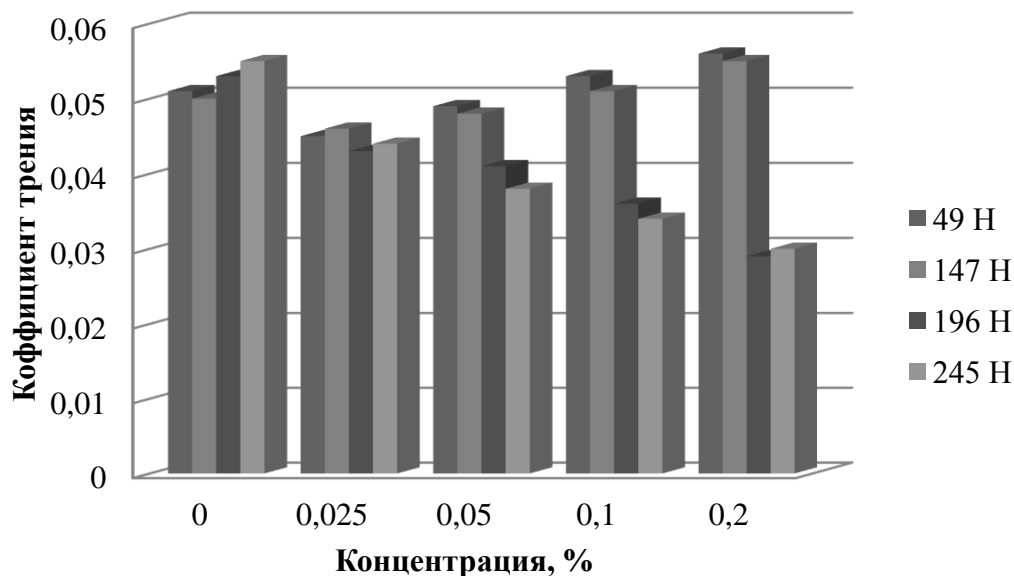


Рисунок 3.1.1.7 – Гистограмма зависимости коэффициента трения от концентрации медьсодержащего наноматериала при различных нагрузках

Для подтверждения теории о нанесении медной пленки на поверхность стали, была проведена атомно-силовая микроскопия стальной поверхности до трения и после. Сталь до трибологических испытаний имеет много канавок и борозд. Среднеквадратичная шероховатость  $R_q$  – 8,9 нм. Максимальная высота пика шероховатости  $R_{pm}$  – 12,2 нм. Поверхность стали после трения (рисунок 3.1.8) неоднородна, покрыта наноразмерными частицами медного материала. По данным статистической обработки поверхности стали после трения, максимальная высота пика шероховатости составляет около 100 нм.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист

50

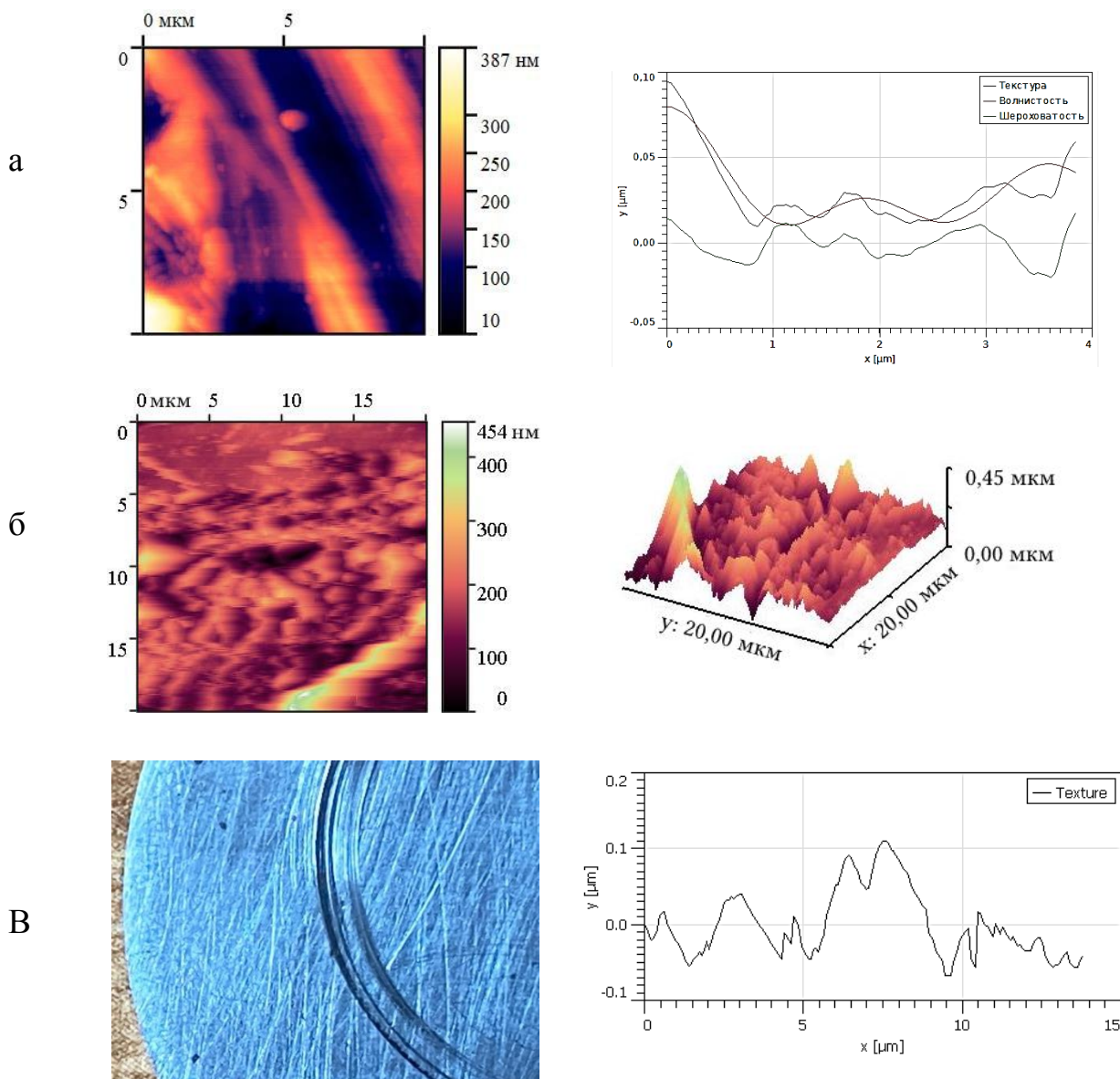


Рисунок 3.1.1.8 – Результаты исследования дорожки трения продукта трибохимических реакций в паре трения сталь-сталь в присутствии смазочно композиции вазелиновое масло-продукт термоллиза лаурата меди: а - до трения; б, в – после трения

### 3.1.2 Стеарат меди

Стеарат меди получают по ранее описанной методике [79-81] взаимодействием водного раствора стеарата натрия с раствором сульфата меди. Образец стеарата натрия растворяли в 200 мл дистиллированной воды при 75 °С. Поскольку стеарат натрия частично растворим при низких

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

температурах, температура растворения была выбрана равной 75 °С. Сульфат меди (0,012 моль, 50 % избыток от теоретического количества) растворяли в 100 мл дистиллированной воды при 30 °С и сразу же добавляли к раствору стеарата натрия при 75 °С. Смесь перемешивали механической мешалкой со скоростью 1000 об / мин в течение 20 мин. Полученное соединение промывали горячей дистиллированной водой, фильтровали при пониженном давлении, сушили при 80 – 100 °С и перекристаллизовывали из горячего бензола.

Термолиз стеарата меди для получения нанопорошка проводился в воздушной среде при температуре 300 °С, время выдержки 120 минут. Данные температуры были выбраны для удаления органических составляющих комплексного соединения [81]. Время термолиза Cu-органического соединения подбирали в соответствии с рентгенограммами полученных соединений меди. Термолиз Cu-органических соединений позволил получить соединения меди в виде черного цвета.

Методом термического анализа был исследован прекурсор для синтеза соединений меди [79]. При этом были получены данные о потерях массы, которые свидетельствуют о происходящих превращениях в веществе, а также регистрация этих превращений посредством измерения тепловых эффектов с помощью термопар в установке для проведения исследования. Термограмма стеарата меди представлена на рисунке 3.1.2.9. Соединение является термически стабильным до 260 °С. Дальнейшее нагревание приводит к разрушению комплекса. В интервале температур от 260 до 430 °С наблюдается потеря массы 74 %. Процесс является эндотермическим, его можно увидеть на кривой ДТГ с минимумом на 300 °С. Масса твердого остатка составляет 26 %. Продуктами термолиза являются: порошок, состоящий из металла или его оксида [79-81].

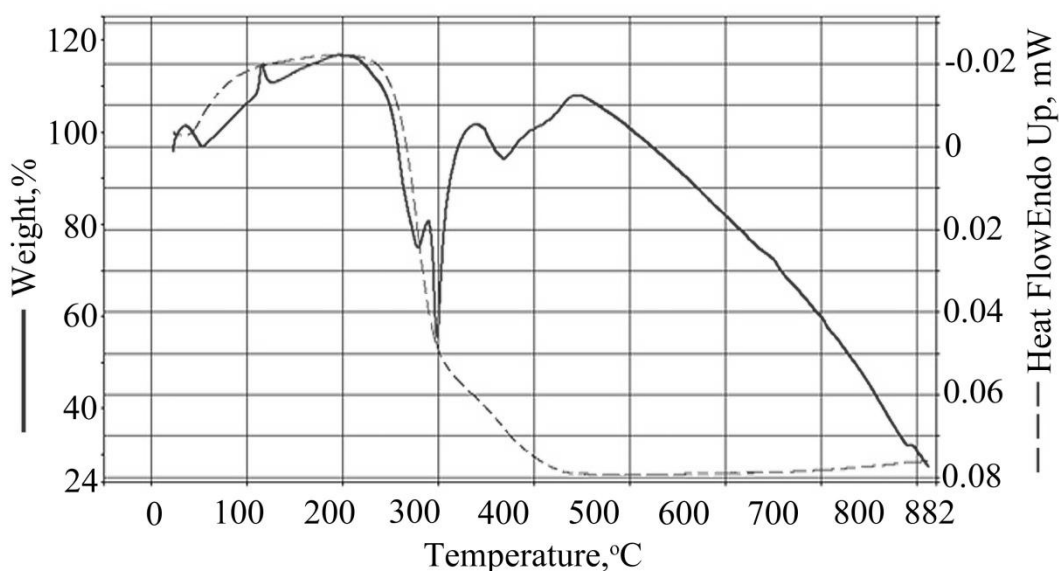
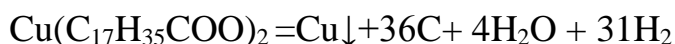


Рисунок 3.1.2.9 – Термограмма полученного соединения

Предполагаемый термолиз:



По данным термограммы были определены температурные интервалы, в которых происходило удаление адсорбированной и кристаллизационной воды, а также интервалы превращения соединений в металлы или оксиды.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ARLTM X'TRA Powder (Thermo Fisher Scientific, США) с излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54184 \text{ \AA}$ ) от  $2\theta = 2-80^\circ$  со скоростью сканирования 50 / мин и температурой 25 °С для определения фазового состава и размера кристаллитов.

Размер кристаллитов наноматериалов (D, нм) определяли с использованием уравнения Дебая-Шерера (3.5):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.5)$$

где K - постоянная величина (приблизительно 0,9);

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

$\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения (1,5418 Å);

$\theta$  - угол Брэгга;

$\beta$  - уширение чисто дифракционного пика на полувысоте.

Межплоскостное расстояние ( $d$ , нм) между атомами определяли с использованием уравнения Вольфа-Брэгга (3.6):

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (3.6)$$

Продукты термолиза стеарата меди исследованы методом РФА, что позволило получить данные об их фазовом составе и размерах кристаллитов. Из результатов видно, что в результате термолиза стеарата меди образуется металлическая медь, которая характеризуется наличием типичных пиков отражения в областях  $43^\circ$ ,  $50^\circ$  и  $74^\circ$ , о чем свидетельствует совпадение рефлексов табличных и анализируемых рентгенограмм. Данные рентгенофазового анализа позволяют подсчитать размер кристаллита

Результаты расчета размера кристаллитов и межплоскостного расстояния между атомами представлены в таблице 3.1.2.2.

На рентгенограмме можно выделить 3 наиболее ярких пика, соответствующим отражениям от плоскостей 111, 202, 200.

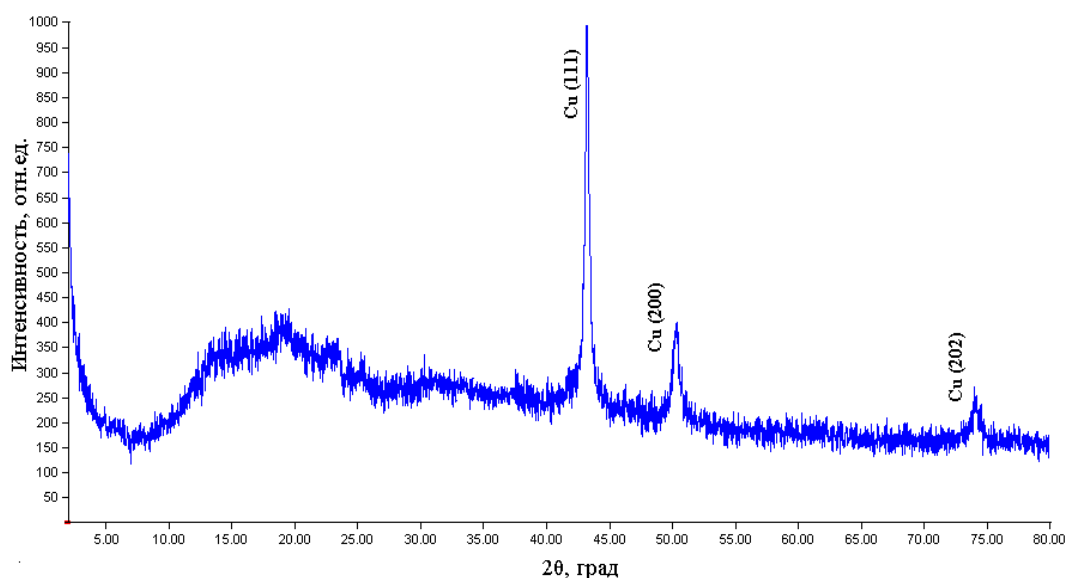


Рисунок 3.1.2.10 – Рентгенограмма продукта термолиза стеарата меди

Средний размер полученных кристаллитов – 4 нм. Это возможно связано с образованием мелкой пористой структуры при термическом разложении стеарата меди.

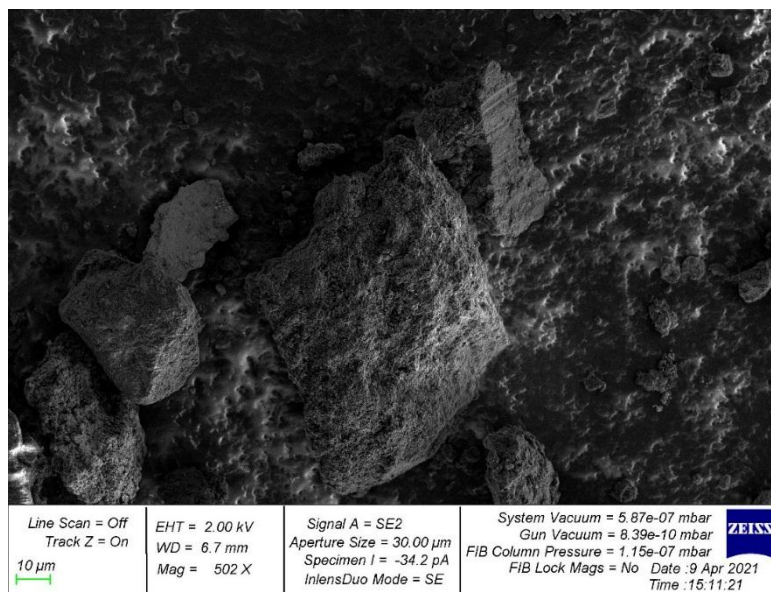
Таблица 3.1.2.2 – Анализ рентгенограммы продукта термолиза стеарата меди

2 $\theta$ , Град	Межплоскостное расстояние d, нм	Размер кристаллитов D, нм	Индексы плоскостей hkl, фаза
43,22	0.2091	3	Cu (111)
50,29	0.1812	2	Cu (200)
74,10	0.1278	4	Cu (202)

Морфология нанопорошков меди была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Из рисунка видно, что образуется спеченная структура, состоящая из наночастиц меди, что подтверждается данными, полученными методом рентгенофазового анализа.

Таким образом, структура продуктов термолиза стеарата меди образована спеченными частицами диаметром до 150 нм. В результате термолиза этого соединения получается продукт с неровной поверхностью, состоящий из агломерированных сферических структур.

а



б

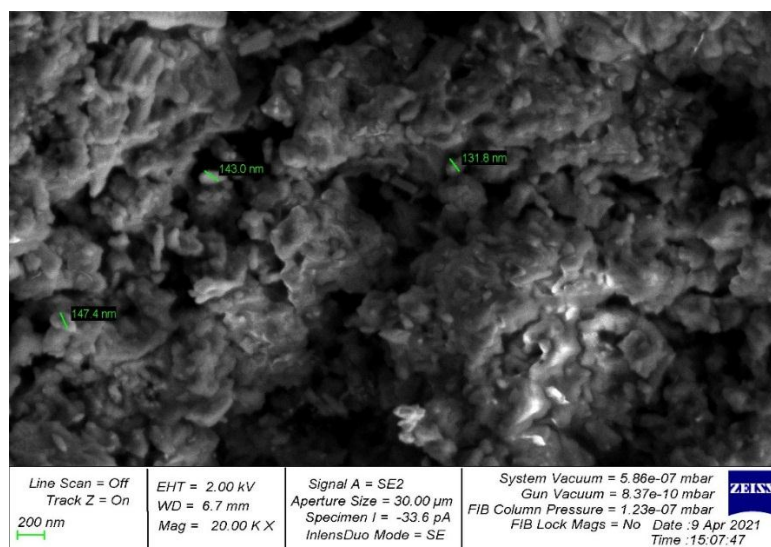


Рисунок 3.1.2.11 – Сканирующая электронная микроскопия продуктов термолиза стеарата меди: а- при низком разрешении, б- при высоком разрешении

Исследование топографии поверхности полученных наночастиц меди проводилось с использованием атомно-силовой микроскопии. На рисунке 3.2.10 показаны 2-D и 3-D изображения наночастиц – продуктов термолиза стеарата меди. Как следует из результатов АСМ, форма наночастиц близка к сферической, длиной от 200 до 400 нм, высота частиц не превышает 15 нм (рисунок 3.1.2.12).



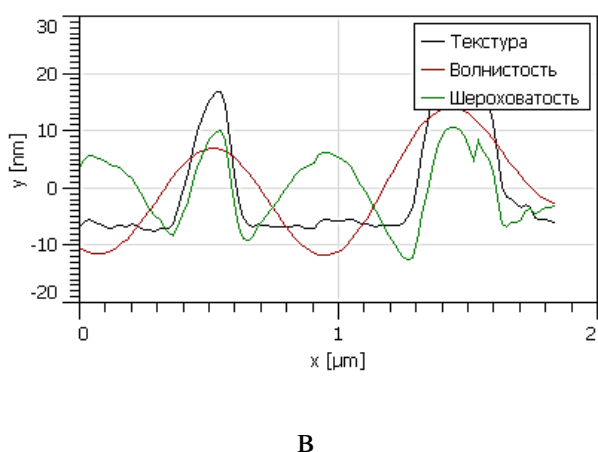
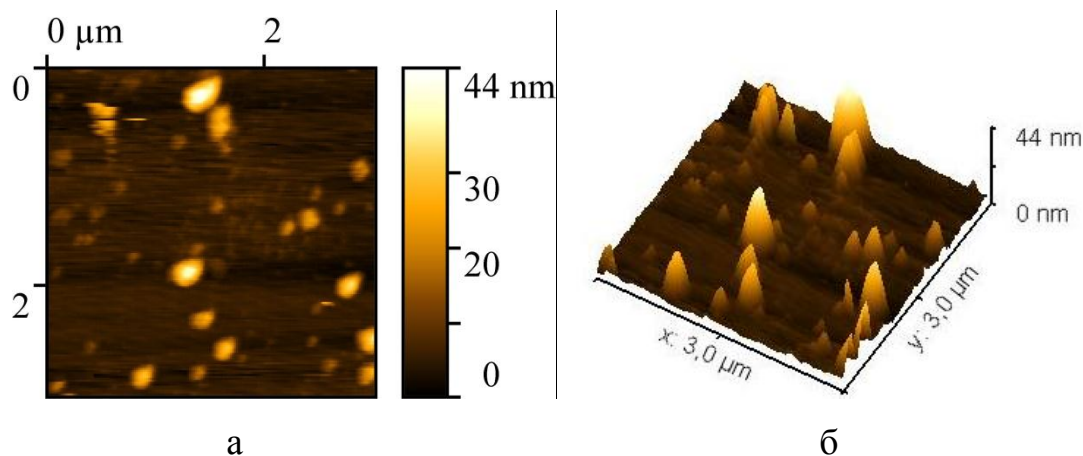


Рисунок 3.1.2.12 – Топография поверхности пленки, образуемой на тигле после отжига стеарата меди исследуемая на атомно-силовом микроскопе Рhywe: а – двумерное изображение, б – трехмерное изображение, в – профиль поверхности

По данным статистической обработки изображений в программе Gwyddion было установлено, что типичная среднеквадратичная шероховатость ( $R_q$ ) пленки составляет 6,08 нм, максимальная высота пика ( $S_p$ ) – 10,5 нм.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

28.04.03.430000.000 ПЗ

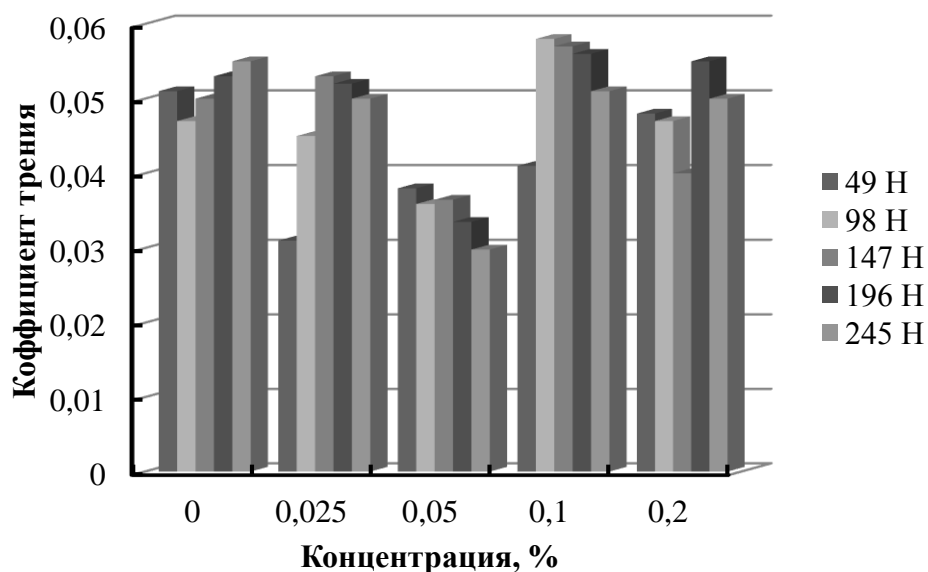


Рисунок 3.1.2.13 – Гистограмма зависимости коэффициента трения от концентрации медьсодержащего наноматериала при различных нагрузках

Для исследования влияния наночастиц меди, полученных методом термического разложения стеарата меди, на трибологические характеристики пары трения сталь-сталь в качестве смазочной основы было выбрано вазелиновое масло. Для оценки эффективности действия наночастиц меди на снижение износа при трении проводились сравнительные испытания смазочной композиции с различной концентрацией: 0 %, 0,025 %, 0,05 %, 0,1 % и 0,2 %.

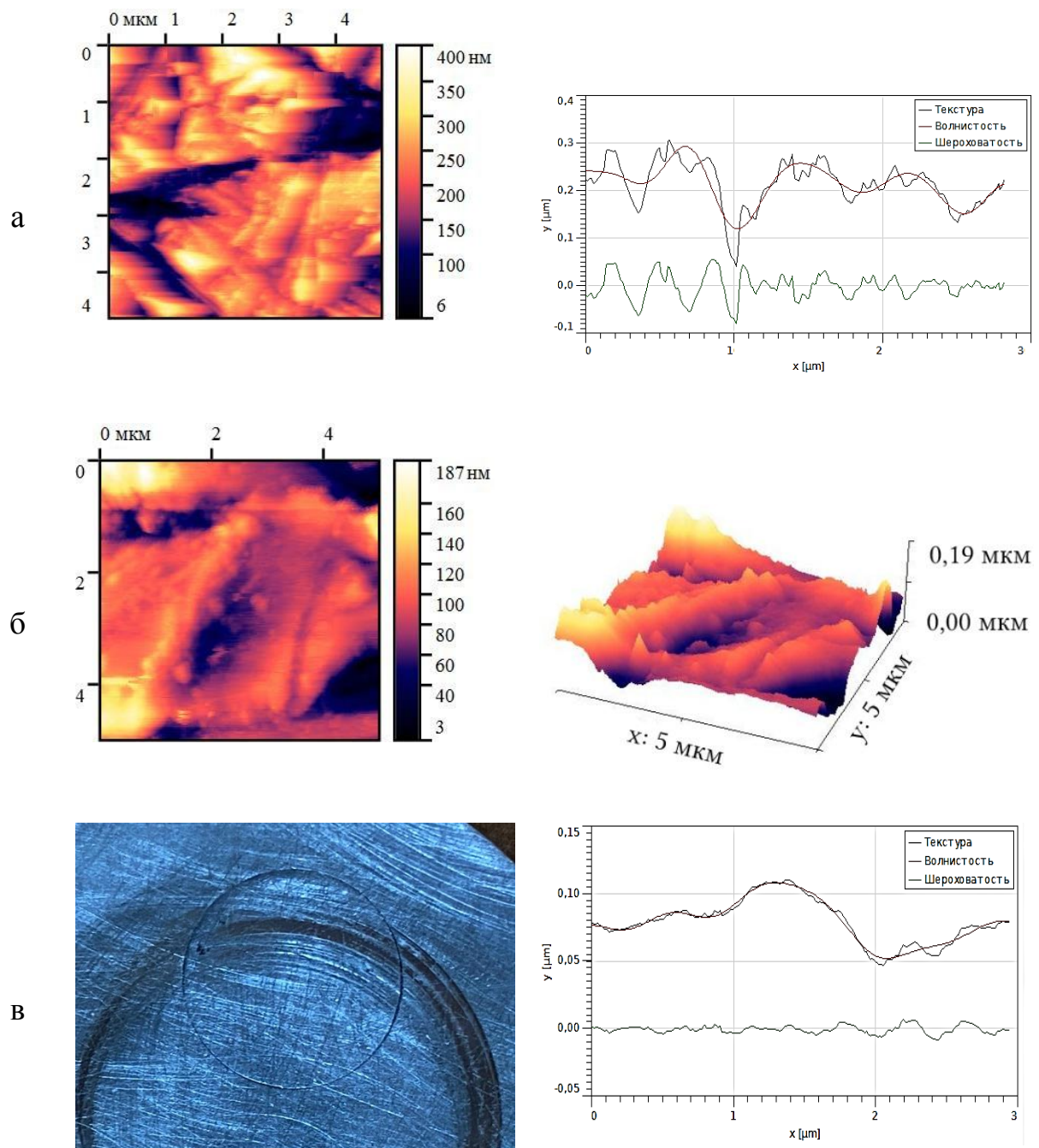


Рисунок 3.1.2.14– Результаты исследования дорожки трения в паре трения сталь-сталь в присутствии смазочной композиции вазелиновое масло – продукт термоллиза стеарата меди: а – до трения, б – после трения, в – профиль сканирования дорожки трения

Испытания проводились на универсальной машине трения в течение 60 минут, это позволило определить величину коэффициента трения. Из

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист

59

полученных данных можно сделать вывод о том, что добавка к вазелиновому маслу уменьшает коэффициент трения с концентрацией добавки 0,05 % масс. В случае с другими концентрациями происходит увеличение коэффициента трения с увеличением нагрузки от 49 Н до 245 Н.

### 3.1.3 Ацетат меди

Получение ацетата меди проводят следующим образом: оксид меди смешивали с избытком концентрированной уксусной кислоты и перемешивали в течении 1 ч, раствор сливали, к остатку приливали раствор от предыдущей перекристаллизации, нагревали до 80 °С [82]. Полученный раствор фильтровали и добавляли раствор слитый после первого обливания оксида меди. При охлаждении выпадает 40-45 % продукта. Таким образом, последовательно достигают выход ацетата меди, содержание SiO в продукте составляет 0,3-0,6 %. В данном способе также имеется сложность выделения и недостаточная чистота продукта [82-83].

Термолиз ацетата меди протекает в две стадии [83]. Первая стадия, слабо выражена, сопровождается по ТГ-кривой с потерей массы приблизительно 9 % и эндотермическим эффектом в диапазоне температур 99–138 °С. Это связано, с удалением воды. Расчеты показывают, что содержание воды в ацетате соответствует составу  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Вторая стадия разложения с потерей 56 % массы образца протекает в диапазоне от 245 до 289 °С и обладает сложным характером. На экзотермический ход кривой накладывается эндотермический эффект с двумя экстремумами при 257 °С и 276 °С, которые совпадают с выходом углекислого газа, выделением водяного пара [82-83].

Рост температуры выше 289 °С сопровождается плавным медленным увеличением массы исследуемого образца и снижением количества

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		60

выделяющейся теплоты, что указывает на окисление конечного продукта термоллиза, и позволяет сделать вывод, что этим продуктом является медь в элементарном состоянии, а содержание в используемом азоте примеси кислорода вызывает окисление металлического порошка [82-83].

Разложение ацетата предположительно происходит по схеме:

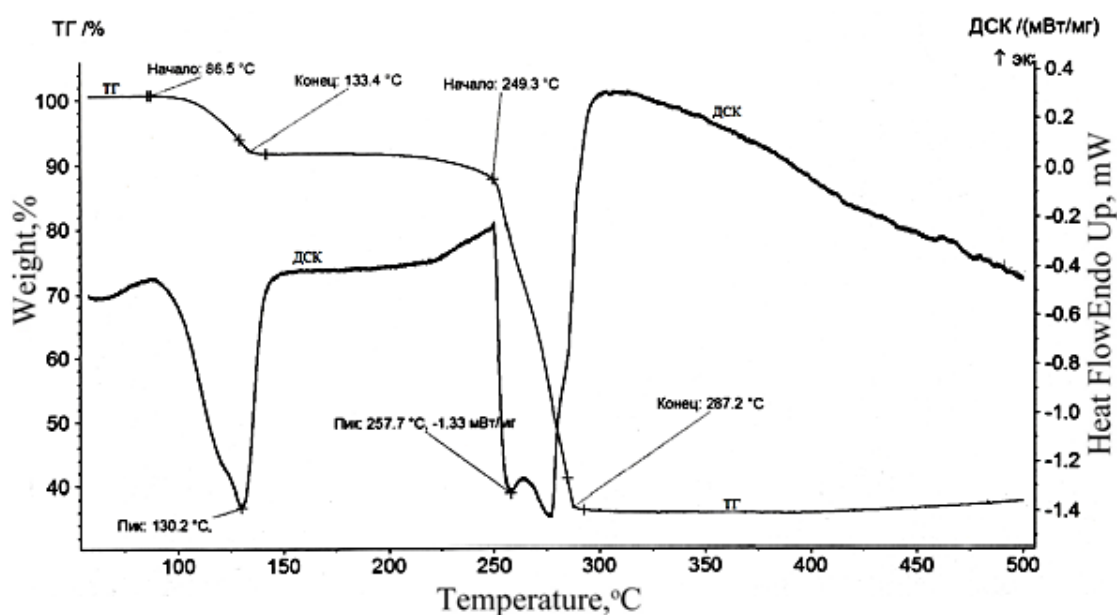
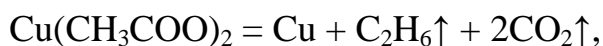


Рисунок 3.1.3.15 – Термограмма ацетата меди

Для выявления состава продукта термоллиза ацетата меди был проведен рентгенофазовый анализ. Как показано на рисунке, острые дифракционные пики указывают на то, что полученный продукт хорошо кристаллизован [83]. На рентгенограмме продукта термоллиза ацетата меди при 300 °C на воздухе видны четкие дифракционные пики, что позволяет идентифицировать дифракционные пики как металлическую медь и оксиды меди. Расчет размеров кристаллитов по формуле Дебая-Шерера позволил определить их средний размер – 15 нм.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист

61

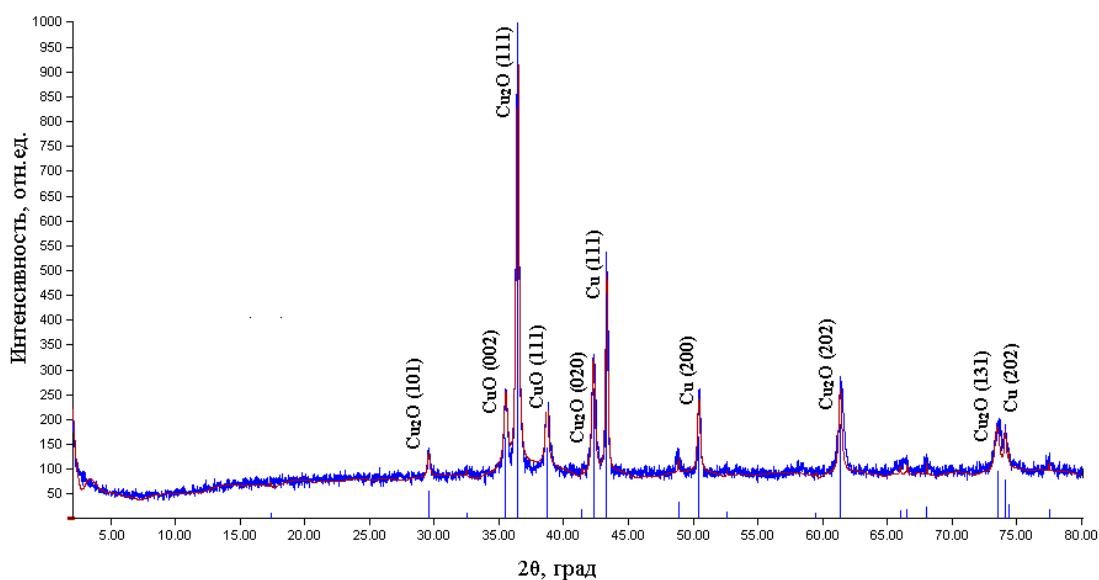


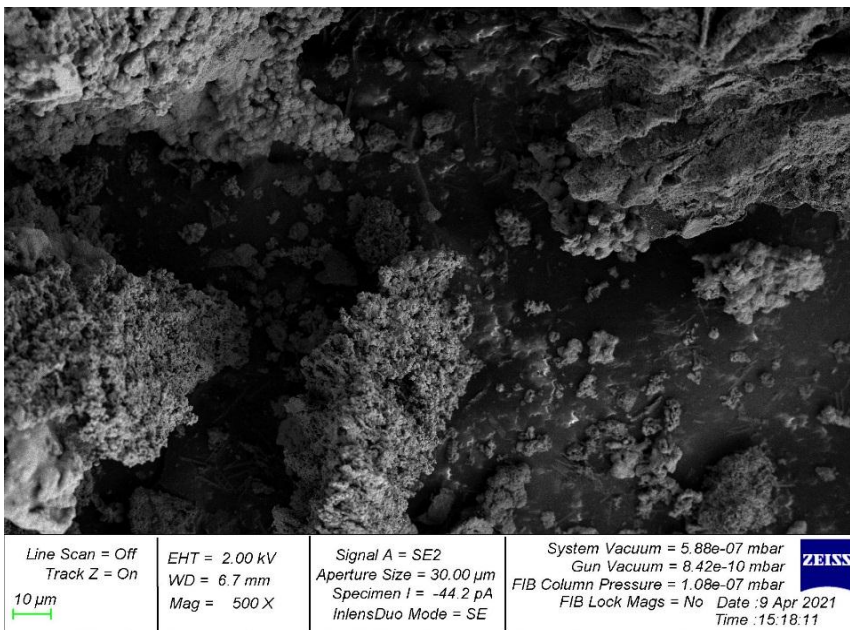
Рисунок 3.1.3.16 – Рентгенограмма продуктов термического разложения ацетата меди

Таблица 3.1.3.3 – Анализ рентгенограммы продуктов термолиза ацетата меди

2θ, Град	Межплоскостное расстояние d, нм	Размер кристаллитов D, нм	Индексы плоскостей hkl, фаза
29.54	0.3018	23	Cu <sub>2</sub> O (101)
35.53	0.2556	28	CuO (002)
36.45	0.2460	22	Cu <sub>2</sub> O (111)
38.71	0.2326	13	CuO (111)
42.48	0.2137	10	Cu <sub>2</sub> O (020)
43.33	0.2088	15	Cu (111)
50.47	0.1809	17	Cu (200)
61.31	0.1513	2	Cu <sub>2</sub> O (202)
73.49	0.1288	2	Cu <sub>2</sub> O (131)
74.15	0.1279	15	Cu (202)

Морфологические изменения при термическом разложении ацетата меди изучены методом СЭМ. Таким образом, структура продукта термолитза ацетата меди образована агломератами, состоящими из сферических частиц диаметром до 120 нм.

а



б

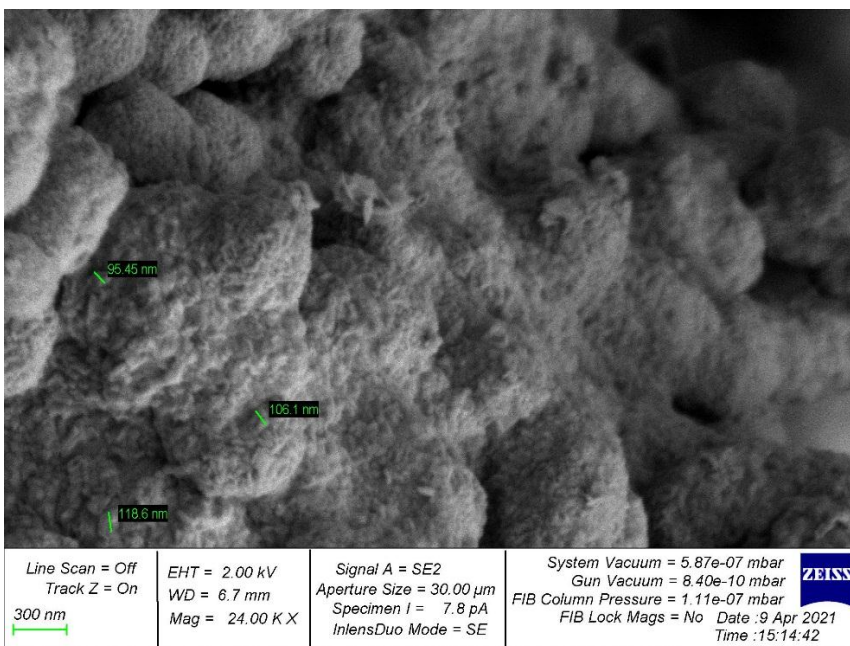


Рисунок 3.1.3.17 – Морфология поверхности продукта термолитза ацетата меди

Топографию поверхности пленки, образованной на тигле после отжига ацетата меди исследовали с помощью атомно-силового микроскопа марки РНУWE Compact в полуконтактном режиме.

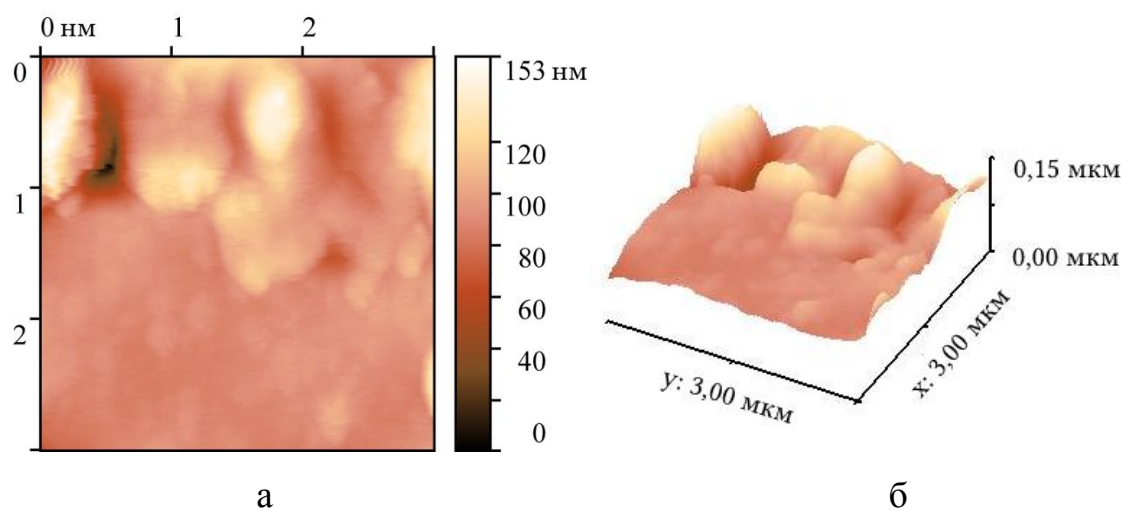


Рисунок 3.1.3.18 – Топография поверхности пленки образованной на тигле после отжига ацетата меди: а – 2-Д изображение поверхности, б – 3-Д изображение поверхности, в – профиль поверхности

Рельеф поверхности пленки, образующейся на поверхности тигля при термическом разложении ацетата меди, исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии. На рисунке 3.1.3.18 показаны двухмерные (2-D) и трехмерные (3-D) изображения топографии поверхности металлической пленки. Из рисунка 3.1.3.18 видно, что частицы меди образуются в агломераты и имеют преимущественно овальную форму с размером частиц



до 500 нм. По данным статистической обработки изображений в программе Gwyddion было установлено, что типичная среднеквадратичная шероховатость ( $R_q$ ) пленки составляет 4,5 нм, максимальная высота пика ( $S_p$ ) - 9,1 нм.

Медьсодержащие наноматериалы, полученные термолизом ацетата меди, использовали в качестве металлоплакирующей добавки в вазелиновом масле в паре трения сталь-сталь на трибометре «штифт-диск». Как следует из полученных результатов, данная добавка к вазелиновому маслу снижает коэффициент трения при низкой концентрации 0,05 %. Это видно из рисунка 3.1.3.19, на котором представлена гистограмма зависимости коэффициента трения от концентрации при различных нагрузках. Таким образом, для этой добавки к вазелиновому маслу существует оптимальная концентрация, при которой коэффициент трения минимален.

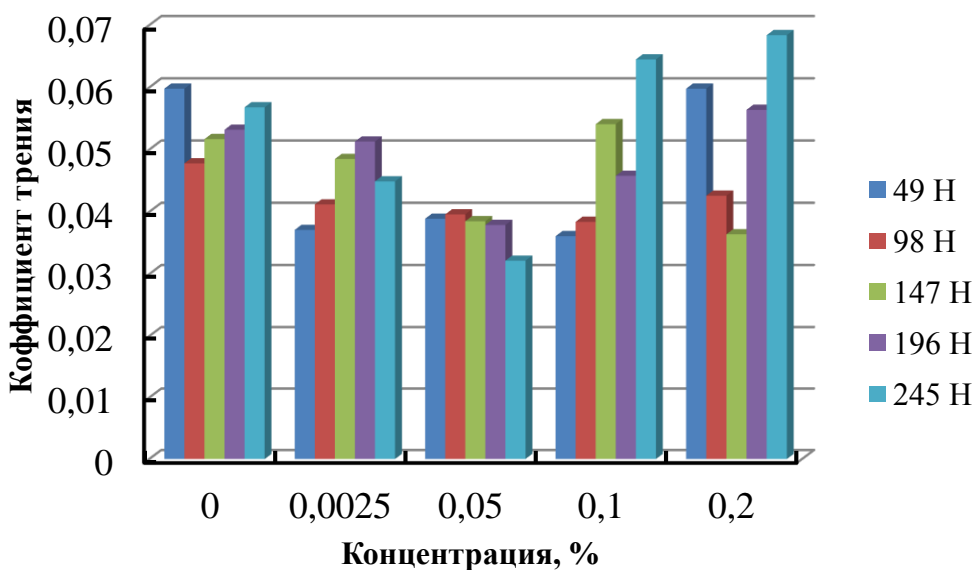


Рисунок 3.1.3.19 – Гистограмма зависимости коэффициента трения от концентрации медьсодержащего наноматериала при различных нагрузках

Следует отметить, что шероховатость играет важную роль в определении трибологического поведения поверхностей из-за поверхностных дефектов и крупных кристаллических агломератов в

композиционных покрытиях [84]. Поэтому мы провели исследование стальной поверхности до и после трения (рисунок 3.1.3.20). Поверхность стали после трения (рисунок 3.1.3.20) имеет большее значение шероховатости по сравнению со сталью до трения.

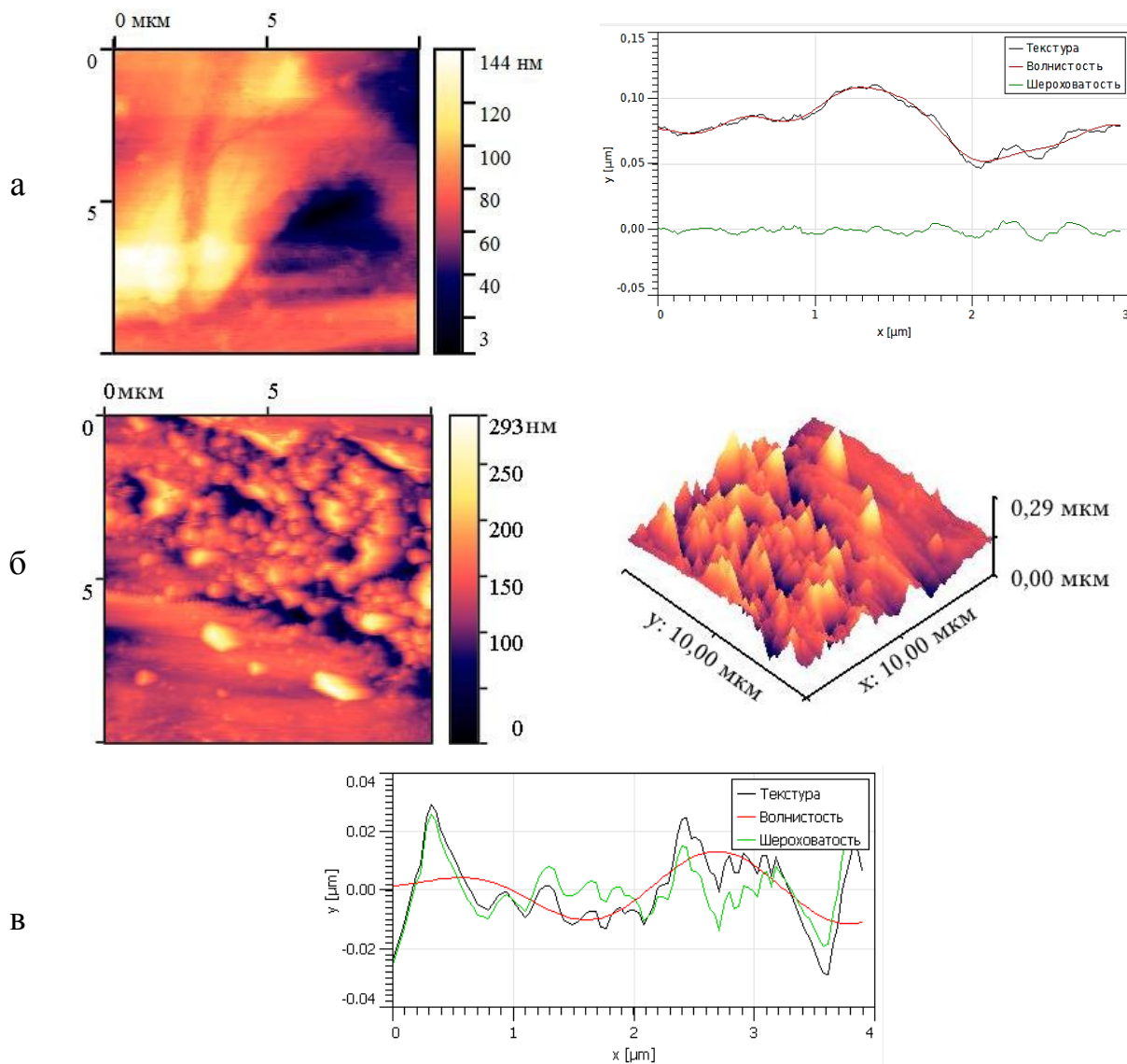


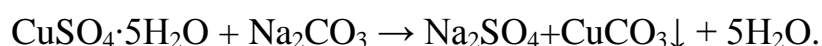
Рисунок 3.1.3.20 – Результаты исследования дорожки трения в паре трения сталь-сталь в присутствии смазочной композиции вазелиновое масло – продукт термоллиза ацетата меди: а – до трения, б – после трения, в – профиль поверхности стали после трения



Рисунок 3.1.3.21 – Результаты исследования дорожки трения и продукта трибохимических реакций в паре трения сталь-сталь в присутствии смазочной композиции вазелиновое масло – продукты термолиза ацетата меди

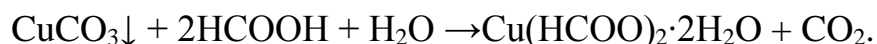
### 3.1.4 Формиат меди

Для синтеза формиата меди использовали раствор кристаллогидрата сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1 М) и раствор карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 М) [85-86]. Данные приготовленные растворы объемом 50 мл смешивали для получения карбоната меди:



Раствор отфильтровали при помощи установки, состоящей из воронки Бюхнера, колбы Бунзена и вакуум-насоса системы Комовского. Полученный осадок карбоната меди переносили в колбу для промывания с применением декантации. Раствор оставляли отстаиваться. Затем жидкость осторожно сливали. Повторяли сливание жидкости. Полноту отмывки на содержание сульфатионов  $\text{SO}_4^{2-}$  проверяли раствором хлорида бария.

К полученному карбонату меди порционно добавляли концентрированную муравьиную кислоту и тщательно перемешивали [86]. Из проделанных действий образовывается формиат меди:



Результаты термогравиметрического анализа разложения формиата меди представлены на рисунке 3.1.4.22.

По данным термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии видно, что процесс термолиза формиата меди характеризуется эндотермическим эффектом [86]. Начало разложения формиата меди – 200 °С, а конец разложения – 250 °С. В данном температурном интервале процесс разложения формиата меди протекает с большой скоростью потери массы - 55 %. В интервале от 200 до 250° С формиат меди разлагается до оксида меди (I), который с поверхности переходит в оксид меди (II) черного цвета [86]. На данные процессы указывает ход кривой термогравиметрии: в интервале температур 250 – 750° С идет постепенное увеличение массы образца от 20 до 38 %. Интенсивное образование оксида меди (II) начинается с 600 °С, на что указывает ход кривой ТГ [86].

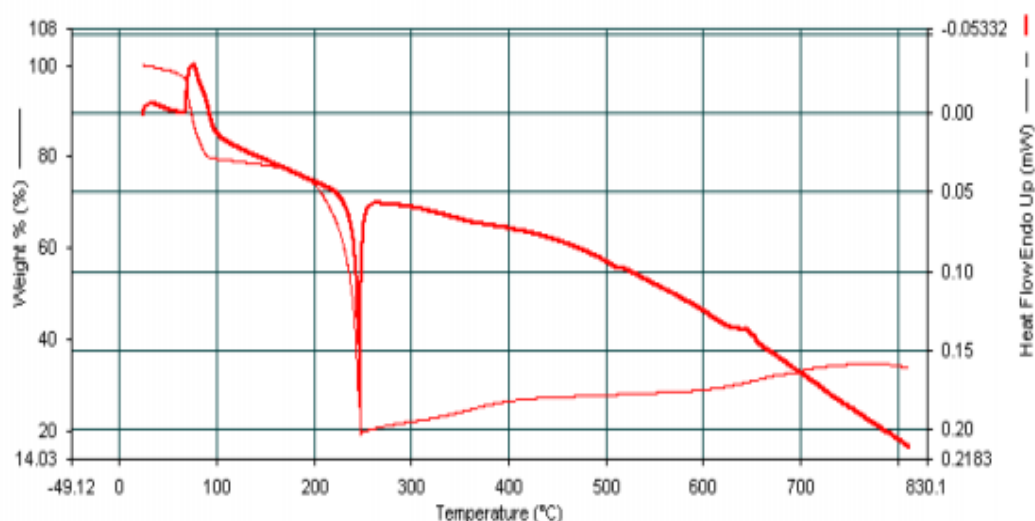


Рисунок 3.1.4.22 – Кривые ТГ и ДСК формиата меди

Образование наночастиц меди с примесями оксидов меди (I) и (II) было подтверждено рентгенофазовым анализом. Анализ рентгенограммы позволил обнаружить одну фазу: оксид меди (II).

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист

68

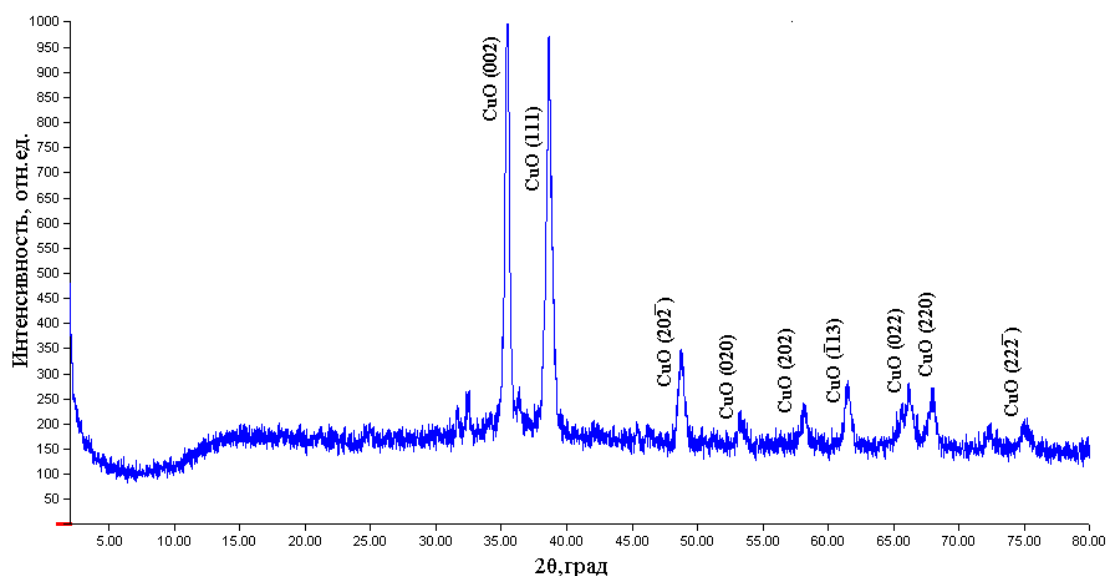


Рисунок 3.1.4.23 – Рентгенограмма полученных наночастиц оксида меди методом термического разложения формиата меди

Для идентификации фаз использовалась база данных дифракционных измерений PDF#2. При обработке экспериментальных данных использовалась программа Match! Crystal Impact.

Средний размер кристаллитов был измерен по уравнению Дебая-Шерера при помощи рентгенограммы, как показано на рисунке 3.1.4.23. Положения дифракционных пиков указывают на то, что эти образцы представляют собой кристаллическую фазу с моноклинным CuO, что соответствует карте JCPDS No. 45-0937 ( $a = 0,4685$  нм,  $b = 0,3426$  нм,  $c = 0,513$  и  $\beta = 99,55^\circ$ ).

Положение пиков и значения (hkl), указанные на рисунке 3.1.4.23. Некоторые из значений (hkl) показывают полосу вверх, это означает отрицательное направление соответствующего (hkl).

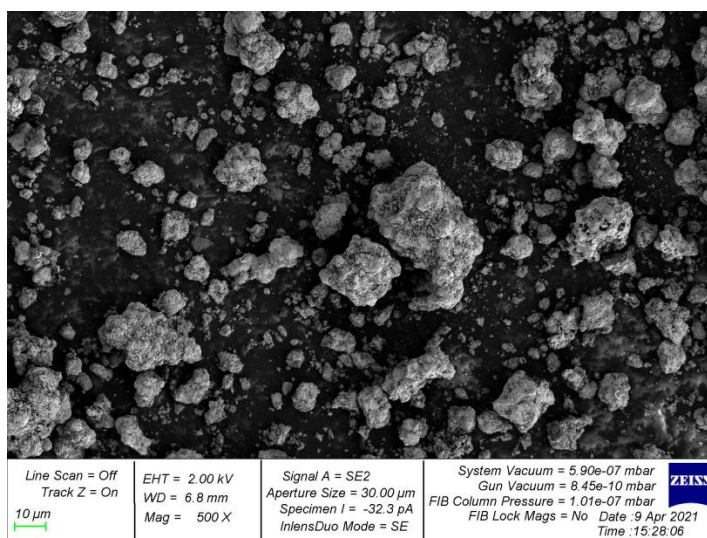
Было обнаружено отсутствие примесей кристалличности, что означает, что образец имеет высокую чистоту. Средний размер кристаллитов составляет. Анализ рентгенограммы представлен в таблице 3.1.4.4.

Таблица 3.1.4.4 – Анализ рентгенограммы продуктов термоллиза формиата меди

2θ, Град	Межплоскостное расстояние d, нм	Размер кристаллитов D, нм	Индексы плоскостей hkl, фаза
35,48	0.2530	7	CuO (002)
38,66	0.2329	4	CuO (111)
48,76	0.1867	4	CuO (20 $\bar{2}$ )
53,20	0.1721	22	CuO (020)
58,20	0.1585	6	CuO (202)
61,36	0.1510	5	CuO ( $\bar{1}$ 13)
66,18	0.1412	5	CuO (022)
67,96	0.1379	3	CuO (220)
75,24	0.1263	48	CuO (22 $\bar{2}$ )

Морфологические изображения поверхности, показанные на рисунке 3.1.4.24, представляют собой изображения, соответствующие чистому CuO при малом и большом увеличении. Частицы напоминают форму кристалла, жесткие и имеют размер около 300 нм.

а



Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист  
70

б

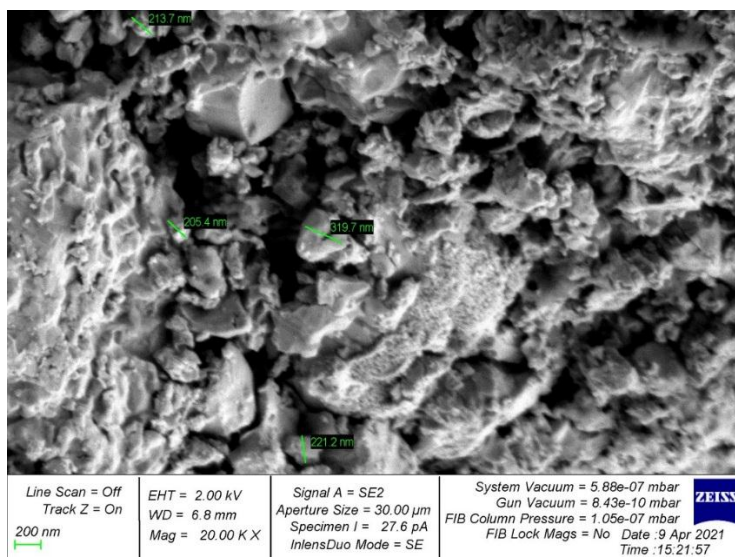
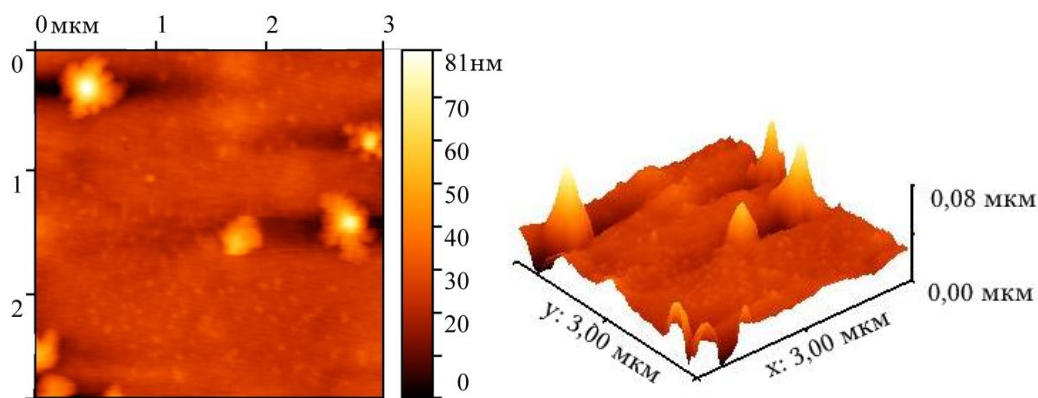


Рисунок 3.1.4.24 – Морфологические изображения поверхности CuO с низким и высоким увеличением

На рисунке 3.1.4.24 видно, что частицы агломерированы в группы агломератов с размерами до 1 мкм. Частицы имеют гладкие края с почти однородным размером. Данные частицы однородно распределены в микроструктуре частиц.

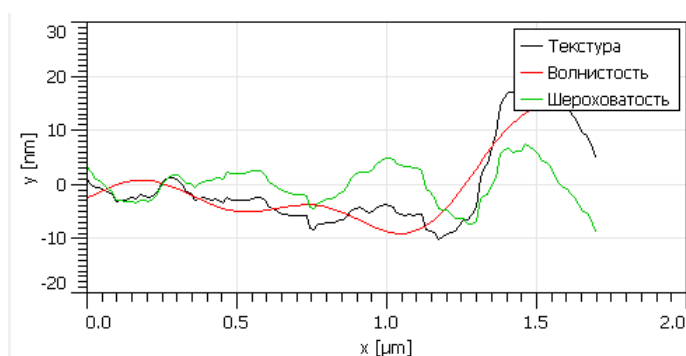
Топографию поверхности пленки, образованной на тигле после отжига формиата меди исследовали с помощью атомно-силового микроскопа марки RHYWE Contrast в полуконтактном режиме.

Частицы полученные термическим разложением формиата меди имеют форму близкую к сферической. По данным статистической обработки изображений в программе Gwyddion было установлено, что типичная среднеквадратичная шероховатость ( $R_q$ ) пленки составляет 5,8 нм, максимальная высота пика ( $S_p$ ) – 7,2 нм.



а

б



в

Рисунок 3.1.4.25 – Топография поверхности пленки образованной на тигле после отжига формиата меди: а – 2-Д изображение топографии поверхности

Для выявления влияния природы прекурсора на возможность реализации безызносного трения были исследованы триботехнические характеристики, в частности коэффициента трения пары сталь-сталь в вазелиновом масле на машине трения типа УМТ-200. Анализ значений коэффициента трения в паре трения сталь-сталь в смазочной композиции, рисунок 3.1.4.26, показывает, что увеличение нагрузки от 49 Н до 98 Н значительно снижает коэффициент трения при концентрации присадки 0,2 % масс. Данная тенденция наблюдается для концентрации медного порошка в вазелиновом масле 0,025 % масс и 0,1 % масс.

Топографические исследования поверхности пленки, полученной в результате трения пары сталь-сталь в вазелиновом масле, проводили с помощью атомно-силовой микроскопии. Анализ полученных результатов



показывает, что при фрикционном взаимодействии в вазелиновом масле на поверхности в процессе трения осаждаются мелкодисперсные кластеры меди, которые формируют сервовитную пленку, рисунок 3.1.4.27 [85]. При этом сформированный на поверхности слой наночастиц достаточно тонкий с малым разбросом частиц по размеру.

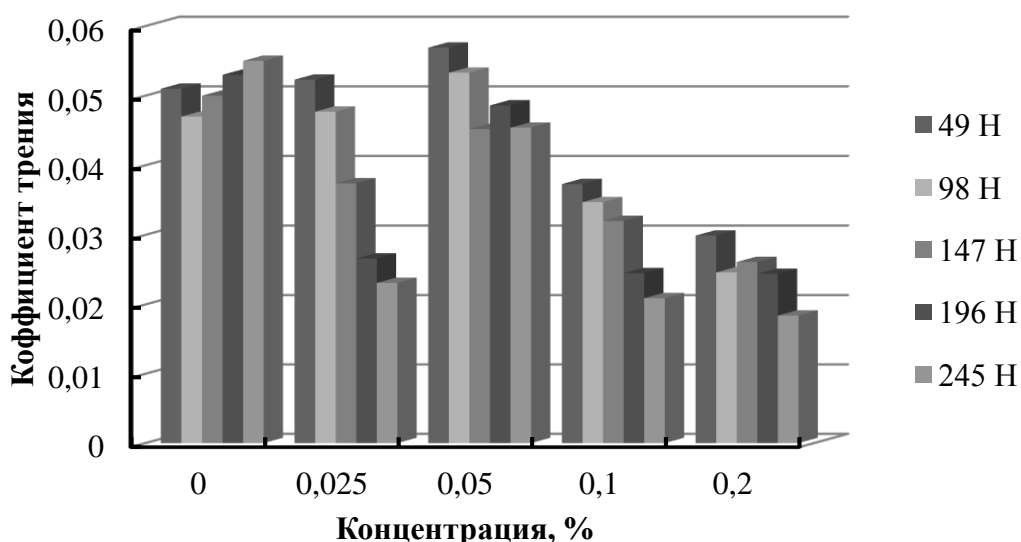


Рисунок 3.1.4.26 – Гистограмма зависимости концентрации добавки медного порошка в вазелиновое масло от коэффициента трения

Визуализация стальной поверхности после трения в системе показала значительные впадины, выраженные в виде макроскопических темных полос на рисунок 3.1.4.27. По-видимому, эти полосы соответствуют областям интенсивной нагрузки, которая сопровождается сильным абразивным износом трибопары.

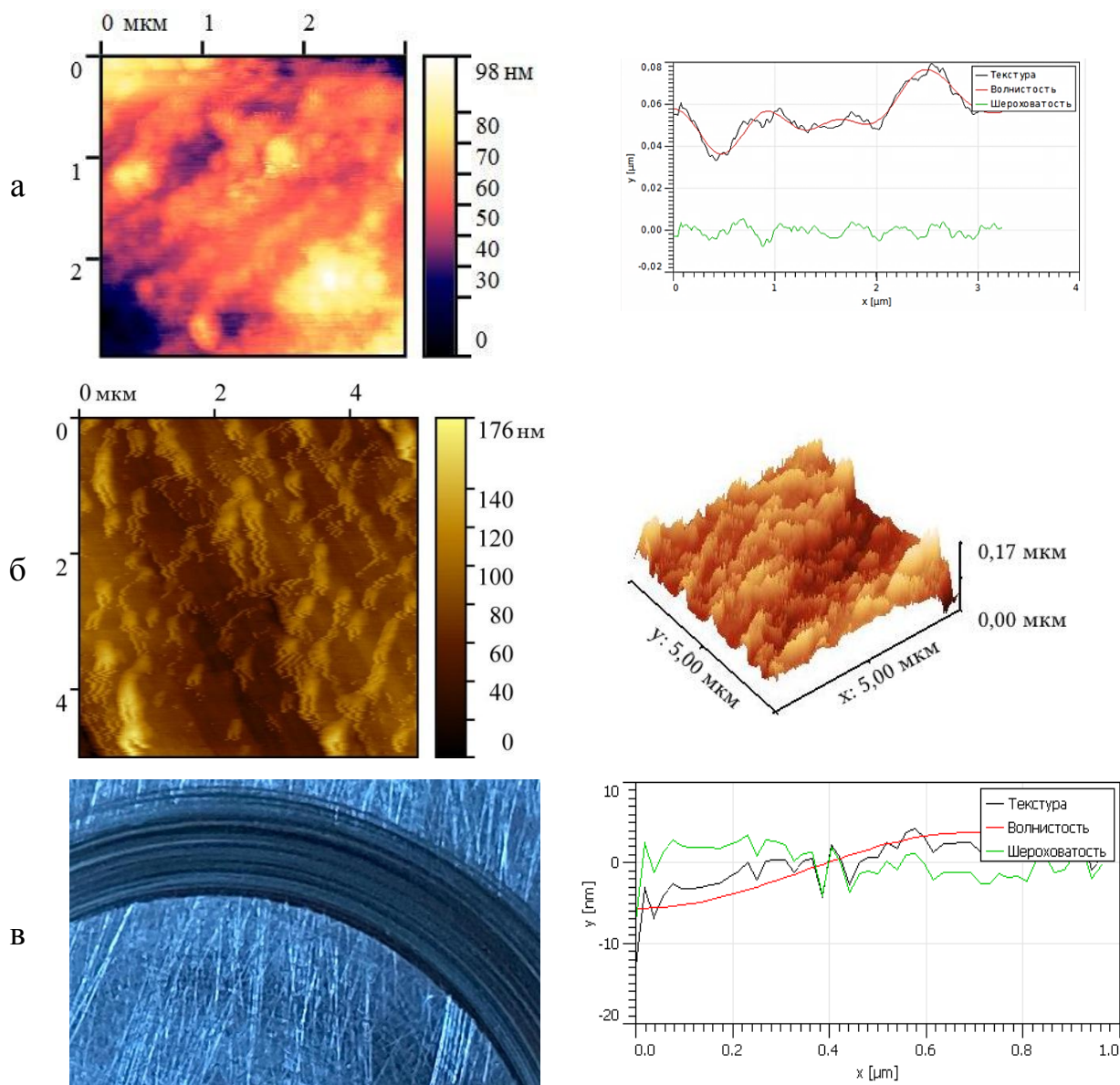


Рисунок 3.1.4.27 – Результаты атомно-силовой микроскопии поверхности образца до трения (а) и после трения (б,в) пары сталь – сталь

### 3.2 Влияние длины углеводородного радикала на трибологические свойства продуктов термоллиза карбоксилатов меди

Производные карбоксилатов меди относятся к одноосновным предельным карбоновым кислотам. В том числе, формиат меди и ацетат меди, которые образованы из муравьиной и уксусной кислот

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист

74

соответственно, относят к низшим предельным кислотам, лаурат стеарат меди – высшим предельным кислотам. Сила карбоновых кислот зависит от радикала, связанного с карбоксильной группой и определяется величиной положительного заряда на карбоксильном углероде. С увеличением этого заряда сила кислоты возрастает, с уменьшением – убывает. В свою очередь, величина этого заряда определяется знаками эффектов (индуктивного и мезомерного), действующих со стороны радикала. Так как положительный индуктивный эффект углеводородного радикала увеличивается с увеличением числа атомов углерода и с увеличением разветвленности радикала, сила соответствующих карбоновых кислот убывает. Муравьиная кислота относится к кислотам средней силы, все остальные одноосновные предельные кислоты – слабые.

Кайдас предложил механизм действия отрицательного иона-радикала, чтобы объяснить хемосорбцию спиртов на металлических поверхностях, которая, также может быть применена к жирным кислотам. Модель основана на ионизации полярных молекул. Полярность связи О-Н настолько велика, что сравнительно легко протекает диссоциация кислоты - низкоэнергетический электрон может отщеплять водород от ОН-группы жирной кислоты, образуя анион карбоксилата (RCOO<sup>-</sup>). Анионы затем связываются с поверхностными атомами меди.

В результате выполненной работы исследованы продукты термических превращений карбоксилатов меди: лаурат меди, стеарат меди, ацетат меди, формиат меди.

Таблица 3.2.5 – Данные о карбоксилатах меди

<b>n</b>	<b>Формула соединения</b>	<b>Название соединения</b>
<b>0</b>	<b>Cu(C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>COO)<sub>2</sub></b>	<b>Формиат меди</b>
<b>1</b>	<b>Cu(НСОО)<sub>2</sub></b>	<b>Ацетат меди</b>
<b>11</b>	<b>Cu(C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>COO)<sub>2</sub></b>	<b>Лаурат меди</b>
<b>17</b>	<b>Cu(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub></b>	<b>Стеарат меди</b>

Термогравиметрический анализ показал, что температура разложения полученных соединений различна, увеличивается с ростом углеводородного радикала. Дифференциальная кривая указывает, что процесс термического разложения соединений лаурат меди, стеарат меди, формиат меди – одностадийный, полное разложение соединений характеризуют эндопики при температуре 280 °С, 600 °С, 250 °С соответственно. Термолиз ацетата меди является двухстадийным процессом с минимумами при температурах 137 °С и 276,7 °С.

При анализе полученных результатов установлено, что продуктами термолиза соединений является медь и оксиды меди, с кубической, моноклинной и орторомбической кристаллической решеткой, размеры кристаллитов варьируются в пределах 2-48 нм. Высота и ширина пиков рентгенограмм варьируется по своему для каждого образца.

Было подтверждено наличие агрегатов, размером около 500 нм, что подтверждает данные атомно-силовой микроскопии и сканирующей-электронной микроскопии. Все частицы после механической обработки разделяются на агрегаты размерами до 1 мкм. Вещества, полученные в ходе термолиза исходных соединений, представляют собой различные по структуре вещества, состоящие из наносфер, нанокораллов или нанокристаллов. Размерные характеристики полученных частиц можно классифицировать как наночастицы. Их качественный и количественный состав установлен с помощью рентгенофазового анализа.

Исследование трибологических характеристик смазочных композиций на основе вазелинового масла и медных порошков, полученных путем термолиза медьорганических соединений, при различных концентрациях порошка в составе и вариации рабочих нагрузок установило, что для каждого соединения необходимо определять определенные условия эксплуатации, а также их концентрацию.

Таблица 3.2.6 – Сводная характеристика полученных наночастиц методом термического разложения карбоксилатов меди

Характеристики	Соединения			
	Формиат меди $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ N = 0	Ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ N = 1	Лаурат меди $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$ N = 11	Стеарат меди $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ N = 17
Температура разложения	250° С, одностадийный процесс	137° С, 276,7° С, двухстадийный процесс	280° С, одностадийный процесс	600° С ,одностадийный процесс
Время кристаллизации	80 мин	80 мин	80 мин	120 мин
Фазовый состав	$\text{CuO}$ (002), (111), (20 $\bar{2}$ ), (020), (202), ( $\bar{1}$ 13), (022), (220), (22 $\bar{2}$ )	$\text{Cu}_2\text{O}$ (101), (111), (020), (202), (131) ; $\text{CuO}$ (002), (111); $\text{Cu}$ (111), (200), (202)	$\text{CuO}$ (111), (200), (202), (113); $\text{Cu}_2\text{O}$ (111), (020), (220), (311); $\text{Cu}$ (111), (200), (202)	$\text{Cu}$ (111), (200), (202)
Средний размер кристаллитов, нм	11,55	14,70	17,25	3,00
Атомно-силовая микроскопия	Мах высота = 81 нм, d = 700 нм, частицы имеют форму близкую к сферической	Мах высота = 153 нм, d = 560 нм, Форма близкая к овальной	Мах высота = 101 нм, d = 300-500 нм, форма близкая к сферической	Мах высота = 44 нм, d = 150-300 нм, форма близкая к сферической
Сканирующая-электронная микроскопия	кристаллические структуры	корралоподобные структуры	микропористая структура	спеченная структура
Трибологические испытания на УМТ-200	N = 245 Н, $\mu$ = 0,0182, c = 0,2 % масс	N = 245 Н, $\mu$ = 0,0321, c = 0,05 % масс	N = 196 Н, $\mu$ = 0,0287, c = 0,2 % масс	N = 245 Н, $\mu$ = 0,0298, c = 0,05 % масс
Трибологические испытания на ЧШМ-1	$D_i$ = 0,7012 мм, c = 0,05 % масс	$D_i$ = 0,5879 мм, c = 0,05 % масс	$D_i$ = 0,7434 мм, c = 0,05 % масс	$D_i$ = 0,7271 мм, c = 0,2 % масс

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
------	------	----------	---------	------

28.04.03.430000.000 ПЗ

Лист

77

Для изучения влияния длины углеводородного радикала были проведены трибологические испытания на ЧШМ-1. Условия эксперимента: материал пары трения сталь, шары для испытаний изготавливались из стали ШХ-15, термически обрабатывались до твердости HRC 62-66. Диаметр шара  $d = 0,5''$  (12,7 мм). Испытания проводились в течение 3600 секунд при постоянной нагрузке для определения величины износа испытуемых образцов путем измерения диаметров пятна износа каждого из трех шаров с использованием микроскопа ММУ-1 №660002.

Полученные результаты противоизносных испытаний на ЧШМ пары трения сталь-сталь указывают на изменение диаметра пятна износа в зависимости от природы прекурсора и ее концентрации в составе базового масла.

В результате проведенных исследований было установлено, что увеличение длины углеводородного радикала R с общей формулой  $C_nH_{2n+1}$  при n от 0 до 17 зависимость  $D_i$  от концентрации прекурсора имеет немонотонный характер с наличием яркого минимума, при концентрации компонента 0,5 % масс [86].

Снижение диаметра пятна износа при увеличении концентрации добавки, связано, непосредственно с поверхностью трения, которое зависит от концентрации при введении в состав вазелинового масла продуктов термолиза стеарата меди и ацетата меди в оптимальной концентрации 0,05 % и 0,2 масс соответственно. Эти добавки адсорбируются на поверхностях с образованием плотных слоев, что сопровождается значительным снижением износа и увеличением нагрузки, которую смазочный материал может выдержать.

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		78

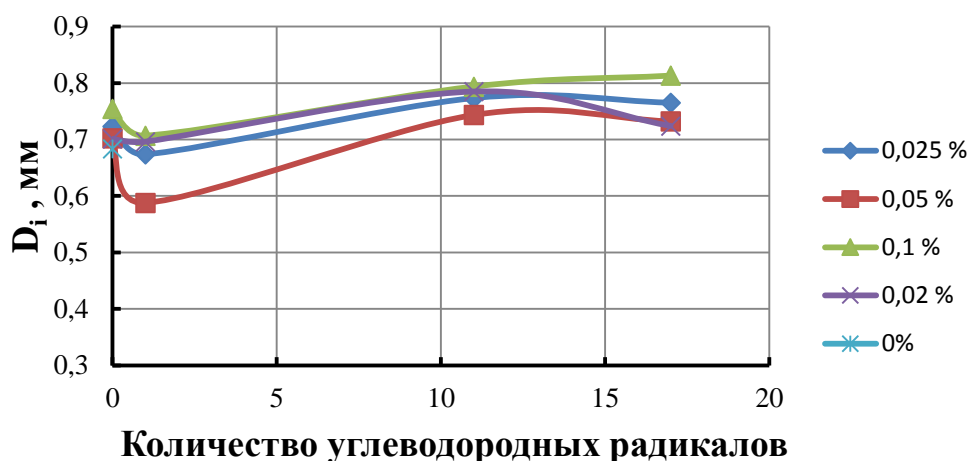


Рисунок 3.2.28 – Зависимость диаметра пятна износа ( $D_i$ ) от длины углеводородного радикала

На рисунке 3.2.28 представлена зависимость диаметра пятна износа от длины углеводородного радикала при различной концентрации добавки в вазелиновое масло. Установлено, что при увеличении длины углеводородного радикала до 1 гомолога (формиат, ацетат), наблюдается снижение коэффициента трения. При введении в вазелиновое масло лаурат меди и стеарат меди коэффициент трения несколько увеличивается.

Увеличение концентрации медного порошка ацетата меди, лаурата меди, от 0,05 % до 0,2 % сопровождается ухудшением триботехнических характеристик пары трения сталь – сталь, увеличением  $D_i$  исследуемых шаров. Добавление формиата меди в состав смазочной композиции в качестве органической компоненты осуществляет наименьший износ трибопары при концентрации добавки 0,2 % масс; лаурата меди – при концентрации добавки 0,05 % масс; стеарата меди – при концентрации добавки 0,2 % масс; ацетата меди – при концентрации добавки 0,05 % масс.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в ходе диссертационного исследования экспериментальные данные по получению наноразмерных соединений меди разложением медьорганических прекурсоров и исследование их влияние на триботехнические свойства смазочных материалов позволяют сделать выводы:

Было обнаружено, что наряду с твердостью, способность к пластической деформации или трещиностойкость также является важным свойством, которое сильно определяет износостойкость покрытий. Введение медных частиц может снизить скорость износа.

Установлено, что наночастицы меди препятствуют износу стального материала. Основным защитным механизмом, который формируется при трении в присутствии медного порошка, является трибопленка, которая образуется в результате трибохимических реакций в процессе трения. Исследованы размерные характеристики и морфология продуктов термолиза соединений лаурат меди, стеарат меди, ацетат меди и формиат меди. Проведенный анализ результатов показал, что все полученные структуры представляют собой наночастицы различной формы. Данные структуры склонны к агрегации.

С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что продуктом термолиза лаурата меди ацетата меди является оксид меди (I), оксид меди (II), медь в чистом виде; стеарата меди – медь в чистом виде; формиата меди – оксид меди (II). Полученные соединения имеют кубическую, орторомбическую или моноклинную кристаллическую решетку.

При проведении трибологических исследований влияния полученных модификаторов на коэффициент трения в паре трения сталь-сталь в присутствии жидкой смазочной композиции на основе вазелинового масла

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		80



было установлено, что полученные присадки по-своему оказывают влияние на состояние стальной поверхности. Каждая присадка имеет свою оптимальную концентрацию и рабочую нагрузку.

					28.04.03.430000.000 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		81

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lee K. Et al. Understanding the role of nanoparticles in nano-oil lubrication //Tribology Letters. – 2009. – Vol. 35. – №. 2. – P. 127-131.
2. Amaral M. Et al. Nanodiamond-based tribosystems //Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – №. 12-13. – P. 1962-1969.
3. Reeves C. J., Siddaiah A., Menezes P. L. Tribological study of imidazolium and phosphonium ionic liquid-based lubricants as additives in carboxylic acid-based natural oil: advancements in environmentally friendly lubricants //Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 176. – P. 241-250.
4. Zhai W. Et al. Carbon nanomaterials in tribology //Carbon. – 2017. – Vol. 119. – P. 150-171.
5. Zin V. Et al. The synthesis and effect of copper nanoparticles on the tribological properties of lubricant oils //IEEE Transactions on nanotechnology. – 2013. – Vol. 12. – №. 5. – P. 751-759.
6. Liu Z. Et al. Tribological properties of nanodiamonds in aqueous suspensions: effect of the surface charge //RSC advances. – 2015. – Vol. 5. – №. 96. – P. 78933-78940.
7. Zhang X. F. Et al. Synthesis, Physicochemical, and Tribological Characterization of Nano Lubricant Contained Cu Nanocolloid as Additive //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – Vol. 860. – P. 1828-1833.
8. Ullah M. Et al. Reinforcing effects of modified nanodiamonds on the physical properties of polymer-based nanocomposites: A review //Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2015. – Vol. 54. – №. 8. – P. 861-879.
9. Ramakrishnan B. Et al. Investigation on Tribological Performance of nanozno and Mixed Oxide of Cu-Zn as Additives in Engine Oil. – SAE Technical Paper, 2020. – №. 2020-01-1095.

10. Buketov A. V. Et al. Mechanical characteristics of epoxy nanocomposite coatings with ultradisperse diamond particles //Strength of Materials. – 2017. – Vol. 49. – №. 3. – P. 464-471.

11. Yao Q. Et al. Methanolysis of ammonia borane by shape-controlled mesoporous copper nanostructures for hydrogen generation //Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44. – №. 3. – P. 1070-1076.

12. Wang Q., Jin X., Zhou F. Comparison of mechanical and tribological properties of crbn coatings modified by Ni or Cu incorporation //Friction. – 2021. – P. 1-14.

13. Rafiq M., Rabinal M. K. Cuo/Cu x S composites fabrication and their thermoelectric properties //Materials for Renewable and Sustainable Energy. – 2021. – Vol. 10. – №. 1.

14. Harris K. L. Et al. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films //Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. – №. 11. – P. 3739-3745.

15. Hart R. T., Kerr A. A., Eckert N. A. Bismuth sulfide ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) as the active species in extreme pressure lubricants containing bismuth carboxylates and sulfur compounds //Tribology transactions. – 2009. – Vol. 53. – №. 1. – P. 22-28.

16. Padgurskas J. Et al. Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles //Tribology International. – 2013. – Vol. 60. – P. 224-232.

17. Zhou W. Et al. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM) //Scanning microscopy for nanotechnology. – Springer, New York, NY, 2006. – P. 1-40.

18. Manini N. Et al. Current trends in the physics of nanoscale friction //Advances in Physics: X. – 2017. – Vol. 2. – №. 3. – P. 569-590.

19. Shakun A. Et al. Hard nanodiamonds in soft rubbers: Past, present and future—A review //Composites Part A: Applied science and manufacturing. – 2014. – Vol. 64. – P. 49-69.

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		83



carboxylic acid-based natural oil: advancements in environmentally friendly lubricants //Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 176. – P. 241-250.

32. Burkat G. K. Et al. Preparation of composite electrochemical nickel–diamond and iron–diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds //Diamond and related materials. – 2005. – Vol. 14. – №. 11-12. – P. 1761-1764.

33. Chu G. Characterisation of microstructure and properties of nano-copper powders prepared by flow levitation method //Powder metallurgy. – 2009. – Vol. 52. – №. 1. – P. 84-86.

34. Chu G. Et al. Microstructure and properties of nano-copper powders prepared by flow-levitation method //Chinese journal of nonferrous metals. – 2007. – Vol. 17. – №. 4. – P. 623.

35. Uflyand I. E. Et al. The influence of the nature of carboxylate precursors on the composition and tribological performance of copper-containing nanomaterials //Journal of Coordination Chemistry. – 2020. – Vol. 73. – №. 24. – P. 3465-3486.

36. Eggert G., Fischer A. The formation of formates: a review of metal formates on heritage objects //Heritage Science. – 2021. – Vol. 9. – №. 1. – P. 1-13.

37. Ramakrishnan B. et al. Investigation on Tribological Performance of nanozno and Mixed Oxide of Cu-Zn as Additives in Engine Oil. – SAE Technical Paper, 2020. – №. 2020-01-1095.

38. Dai, W. Roles of nanoparticles in oil lubrication / W. Dai, B. Kheireddin, H. Gao, H. Liang // Tribology International. – 2016. – Vol. 102, P. 88–98.

39. Tao, X. The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive / X. Tao, Z. Jiazheng, X. Kang // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1996. – Vol.29. – P.2932.

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		85

40. Chou, R. Tribological behavior of polyalphaolefin with the addition of nickelnanoparticles / R. Chou, A.H Battez, J.J Cabello, J.L Viesca, A. Osorio, A. Sagastume //International. – 2010. – Vol. 43. – P. 2327- 2332.

41. Lastovina, T.A. Copper-based nanoparticles prepared from copper(II) acetate bipyridine complex / T.A. Lastovina, A.P. Budnyk, G.A.Khaishbashev, E.A. Kudryavtsev and A.V. Soldatov //Journal of the Serbian Chemical Society. – 2016. – Vol.81. – P. 751 – 762.

42. Asrul M. Tribological properties and lubricant mechanism of nanoparticle in engine oil. Procedia Eng. – 2015. – P. 20 – 25.

43. Gnanasekaran, L. Synthesis and characterization of metal oxides (CeO<sub>2</sub>, CuO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SNO<sub>2</sub> and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes. / L. Gnanasekaran, R. Hemamalini, R. Saravanan, K. Ravichandran, F. Gracia, S. Agarwal, V. K. Gupta // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2017. – Vol. 173. – P. 43–49.

44. Задошенко Е.Г., Бурлакова В.Э., Влияние наночастиц никеля на формирование поверхностных структур при фрикционном взаимодействии. Трибология – машиностроению: Труды XI международной научно-технической конференции. – М.: Институт компьютерных исследований. – 2016. – С. 83-84.

45. Карпухин С.Д. Атомно-силовая микроскопия [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Карпухин С.Д., Быков Ю.А. – Электрон. Текстовые данные. – М.: Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 2012. – 40 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/31375>.

46. Mishina, H., Kohno, A., Kanekama, U., Nakajama, K., Mori, M., and Iwase, M., 1993, “Lubricity of the Metallic Ultrafine Particles,” Jap. Journ. Of Trib. – Vol.38. – P. 1109–1120.

47. Xue, Q., Liu, W., and Zhang, Z., “Friction and Wear Properties of a Surface Modified  $\text{TiO}_2$  Nanoparticle as an Additive in Liquid Paraffin,”. , Wear, 213, pp. 29–32.

48. Dong, J. X., Chen, G., and Qiu, S., 2000, “Wear and Friction Behavior of  $\text{CaCO}_3$  Nanoparticles Used as Additives in Lubricating Oils,” Lubr. Sci., 12, pp. 205–212.

49. Chin~as-Castillo, F., and Spikes, H. A., 2000, “The Behavior of Colloidal Solid Particles in Lubricated Contacts,” Tribol. Trans., 43, pp. 387–394.

50. Chin~as-Castillo, F., and Spikes, H. A., 2000, “Behavior of Colloidally- Dispersed Solid Particles in Very Thin Film Lubricated Contacts,” Proc. 26<sup>th</sup> Leeds-Lyon Symp. On Tribology. D. Dowson et al., eds. Elsevier.

51. A. Vadiraj G. Manivasagam, K. Kamani and V. S. Sreenivasan, Effect of Nano oil additive proportions on friction and wear performance of automotive materials, Tribology in Industry, 34 (1) (2012) 3-10.

52. Y. Hwang, C. Lee, Y. Choi, S. Cheong, D. Kim, K. Lee, J. Lee and S. H. Kim, Effect of the size and morphology of particles dispersed in nano-oil on friction performance between rotating discs, Journal of Mechanical Science and Technology, 25 (11) (2011) 2853-2857.

53. F. Chin-as-Castill and H. A. Spikes, Mechanism of action of colloidal solid dispersions, Journal of Tribology, 125 (3) (2003) 552-557.

54. G. Sui, W. H. Zhong, X. Ren, X. Q. Wang and X. P. Yang, Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers, Material Chemistry and Physics, 115 (2009) 404-412.

55. W. Li, S. Zheng, B. Cao and S. Ma, Friction and wear properties of  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  composite nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research, 13 (2011) 2129-2137.

56. Y. L. Hsin, H. Chu, Y. Jeng, Y. Huang, M. H. Wang and C. K. Chang, In situ de-agglomeration and surface functionalization of detonation nano-

diamond, with the polymer used as an additive in lubricant oil, Journal of Materials Chemistry, 21 (35) (2011) 13213-13222.

57. H. Y. Chu, W. C. Hsu and J. F. Lin, The anti-scuffing performance of diamond nano-particles as an oil additive, Wear, 268 (2010) 960-967.

58. Jatti V. S., Singh T. P. Copper oxide nano-particles as friction-reduction and anti-wear additives in lubricating oil //Journal of Mechanical Science and Technology. – 2015. – Т. 29. – №. 2. – С. 793-798.

59. Zulhanafi P., Syahrullail S., Faridzuan M. M. Tribological performance of palm kernel oil added with nanoparticle copper oxide using fourball tribotester //Jurnal Teknologi. – 2017. – Т. 79. – №. 7-4.

60. Golshokouh I. Et al. Investigation of palm fatty acid distillate as an alternative lubricant of petrochemical based lubricants, tested at various speeds //International Review of Mechanical Engineering. – 2013. – Т. 7. – №. 1. – С. 72-80.

61. Golshokouh I. Et al. Investigation of physical properties for jatropha oil in different temperature as lubricant oil //Life Science Journal. – 2013. – Т. 10. – №. 8s.

62. Syahrullail S., Nakadshi K., Kwnitani S. Investigation of the effects of frictional constraint with application of palm olein oil lubricant and paraffin mineral oil lubricant on plastic deformation by plane strain extrusion //Japanese journal of tribology. – 2005. – Т. 50. – №. 6. – С. 727-738.

63. Syahrullail S. Et al. Friction characteristics of RBD palm olein using four-ball tribotester //Applied Mechanics and materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2013. – Т. 315. – С. 936-940.

64. Zulkifli N. W. M. Et al. Experimental analysis of tribological properties of biolubricant with nanoparticle additive //Procedia Engineering. – 2013. – Т. 68. – С. 152-157.

					<b>28.04.03.430000.000 ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		88



65. Alves S. M. Et al. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions //Tribology international. – 2013. – Т. 65. – С. 28-36.

66. Wu Y. Y., Tsui W. C., Liu T. C. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives //Wear. – 2007. – Т. 262. – №. 7-8. – С. 819-825.

67. Zhou J. Et al. Study on the structure and tribological properties of surface-modified Cu nanoparticles //Materials Research Bulletin. – 1999. – Т. 34. – №. 9. – С. 1361-1367.

68. Rapoport L. Et al. Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure–function relationship //Wear. – 1999. – Т. 225. – С. 975-982.

69. Thottackkad M. V., Perikinalil R. K., Kumarapillai P. N. Experimental evaluation on the tribological properties of coconut oil by the addition of cuo nanoparticles //International journal of precision engineering and manufacturing. – 2012. – Т. 13. – №. 1. – С. 111-116.

70. Loganathan S. Et al. Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials //Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization. – Elsevier, 2017. – С. 67-108.

71. Johnson L. L. Atomic force microscopy (AFM) for rubber //Rubber chemistry and technology. – 2008. – Т. 81. – №. 3. – С. 359-383.

72. Sankar M. R., Jain V. K., Ramkumar J. Abrasive flow machining (AFM): an overview //Department of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology, Kanpur, India. – 2011. – С. 1-8.

73. Kang B. S. Et al. XPS, AES and SEM analysis of recent dental implants //Acta biomaterialia. – 2009. – Т. 5. – №. 6. – С. 2222-2229.

74. Fandrich R. Et al. Modern SEM-based mineral liberation analysis //International Journal of Mineral Processing. – 2007. – Т. 84. – №. 1-4. – С. 310-320.

75. Mehrotra R. C., Bohra R. Metal carboxylates. – Academic Press, 1983.
76. Kharissova O. V. Et al. Copper-Containing Nanomaterials Derived from Copper (II) Laurate as Antifriction Additives for Oil Lubricants //Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2021. – Т. 31. – №. 3. – С. 934-944.
77. Gönen M. Et al. Preparation and characterization of magnesium stearate, cobalt stearate, and copper stearate and their effects on poly (vinyl chloride) dehydrochlorination //Journal of Vinyl and Additive Technology. – 2015. – Т. 21. – №. 4. – С. 235-244.
78. Yuan C. Et al. Copper stearate as a catalyst for improving the oxidation performance of heavy oil in in-situ combustion process //Applied Catalysis A: General. – 2018. – Т. 564. – С. 79-89.
79. Sharma S., Sharma R., Sharma A. Synthesis, characterization, and thermal degradation of Cu (II) surfactants for sustainable green chemistry //Asian Journal of Green Chemistry. – 2017. – Т. 1. – №. 2. – С. 130-141.
80. Lin Z., Han D., Li S. Study on thermal decomposition of copper (II) acetate monohydrate in air //Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2012. – Т. 107. – №. 2. – С. 471-475.
81. Корзанов В. С., Красновских М. П., Мокрушин И. Г. Исследование термолиза ацетата, оксалата, формиата меди //Редакционный совет. – 2015. – С. 93.
82. Ramakrishnan B. Et al. Investigation on Tribological Performance of nanozno and Mixed Oxide of Cu-Zn as Additives in Engine Oil. – SAE Technical Paper, 2020. – №. 2020-01-1095.
83. Eggert G., Fischer A. The formation of formates: a review of metal formates on heritage objects //Heritage Science. – 2021. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-13.
84. Евстифеев Е. Н., Новикова А. А. Получение наночастиц меди термическим разложением комплекса формиата меди с триэтиламином

//Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. –  
2017. – №. 9. – С. 135-139.

					28.04.03.430000.000 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		91