

## МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕАРАТА МЕДИ(II) КАК АНТИФРИКЦИОННЫЕ ДОБАВКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

© И. Е. Уфлянд<sup>1</sup>, И. Н. Щербаков<sup>1</sup>, Л. Д. Попов<sup>1</sup>, Е. Г. Дроган<sup>2</sup>,  
М. А. Таугиева<sup>2</sup>, В. Э. Бурлакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет,  
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7

<sup>2</sup> Донской государственный технический университет,  
344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, д. 1  
E-mail: ieuflyand@sfnedu.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2021 г.

После доработки 18 июня 2021 г.

Принята к публикации 18 июня 2021 г.

*Разработан простой и доступный метод получения медьсодержащих трибологических наноматериалов термолизом стеарата меди(II) при 300°C. Полученные материалы исследованы методами рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии и седиментационного анализа. Показано, что размер кристаллитов не зависит от времени термолиза. Изучены трибологические свойства смазочных материалов с добавками полученных медьсодержащих наноматериалов (0.025–0.2%) на торцевой машине трения. При оптимальной концентрации наноматериалов (0.05%) коэффициент трения является самым низким.*

Ключевые слова: *стеарат меди(II); медьсодержащие наноматериалы; термолиз; антифрикционные добавки; смазочные масла*

DOI: 10.31857/S0044461821070070

В последнее время значительно возросло внимание исследователей к использованию нанопорошков металлов в качестве добавок к смазочным материалам [1]. Основные преимущества таких смазочных материалов обусловлены их плакирующей способностью, заключающейся в идеальном заполнении микродефектов поверхности трения наночастицами металлов в составе смазочной среды, что приводит к значительному снижению шероховатости трущихся поверхностей и коэффициента трения. В настоящее время получен широкий спектр наноматериалов, используемых в качестве присадок к смазочным маслам. Среди них материалы, содержащие наночастицы металлов, их оксидов и сульфидов [2–4]. Особый интерес вызывают медьсодержащие наноматериалы благодаря своей способности образовывать обладающую уникальными свойствами медную пленку на поверхности трущихся металлов [5]. Свойства, возможность и эффективность направленного использования наноматериалов в трибологии определяются

их составом, структурой и морфологией [6], а также условиями получения [7].

Среди существующих методов получения термолиз соединений металлов является одним из самых простых и доступных методов получения наночастиц с небольшими дефектами кристаллической структуры, узким распределением по размерам и настраиваемыми формами [8, 9]. Среди несомненных преимуществ термолиза следует отметить экономичность и экологичность, возможность контроля условий синтеза, отсутствие необходимости в специальном оборудовании, обеспечение контроля состава, однородности, чистоты полученных наноматериалов [10, 11].

Прекурсоры получения наночастиц металлов должны характеризоваться высокой чистотой, простотой обращения, удобством хранения, нетоксичностью, разложением при низких температурах и т. д. Важным классом таких прекурсоров являются карбоксилаты металлов [12, 13]. Среди них наибольшее внимание привлекли соли металлов с длинноцепочеч-

ными карбоновыми кислотами, поскольку карбоксилат-ионы являются эффективными стабилизаторами образующихся наночастиц.

Цель работы — получение медьсодержащих наноматериалов термоллизом стеарата меди и исследование возможности их использования в качестве металлоплакирующей добавки для снижения трения и износа при конструировании смазочных материалов.

### Экспериментальная часть

Стеарат натрия ( $C_{17}H_{35}COONa$ ) (х.ч., ООО «Химстаб» и  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, кат. номер 800673),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (х.ч.,  $\geq 99.5\%$ , ООО «ХимСоюз»), этанол (ч.д.а., ООО «Иреа 2000»), бензол и гексан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), вазелиновое масло (ООО АО «РЕАХИМ») были использованы без дополнительной очистки.

Стеарат меди ( $C_{17}H_{35}COO$ ) $_2Cu$  получали по ранее описанной методике [14] взаимодействием водных растворов  $C_{17}H_{35}COONa$  и  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Более низкая чистота исходного отечественного реагента является причиной необходимости введения дополнительной стадии очистки продукта реакции из бензола.

Навеску ( $C_{17}H_{35}COO$ ) $_2Cu$  (0.6–0.8 г) в фарфоровом тигле помещали в муфельную печь на 20–270 мин. Печь нагревали со скоростью 50 град·мин<sup>-1</sup> до достижения температуры 300°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Затем печь охлаждали до комнатной температуры, целевой продукт измельчали ультразвуковой обработкой в этаноле в течение 20 мин, полученный коллоидный раствор сушили на воздухе.

Термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на дериватографе Perkin Elmer Diamond TG/DTA на воздухе со стандартом  $\alpha-Al_2O_3$  со скоростью 100 град·мин<sup>-1</sup> в интервале 20–800°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARLTMX'TRA Powder (Thermo Fisher Scientific) с излучением  $Cu_{K\alpha}$  ( $\lambda_{Cu} = 1.54184 \text{ \AA}$ ) в диапазоне  $2\theta = 5\text{--}80^\circ$  со скоростью сканирования 50 град·мин<sup>-1</sup> при температуре 25°C для определения фазового состава и размера кристаллитов.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) выполнялась на RHYWE Compact AFM (тип зонда 190Al-G) в полуконтактном режиме с использованием зонда из монокристаллического кремния с алюминиевым покрытием со скоростью сканирования 0.3 мс/линия. Для анализа изображений использовалось программное обеспечение Gwyddion 2.10. Перед анализом АСМ полученные наноматериалы подвергали ультразву-

ковой обработке в этаноле в течение 30 мин, затем коллоидный раствор наноматериалов наносили на покровное стекло и сушили на воздухе.

Для седиментационного анализа была использована центрифуга CPS Disk Centrifuge DC 24000 (CPS). Образцы анализировали, вводя 0.1 мл их водной дисперсии в градиентный раствор. Предварительно был получен образец дисперсии наночастиц меди в дистиллированной воде обработкой в ультразвуковой ванне в течение 30 мин.

В качестве смазочного состава для изучения трения пары сталь–сталь использовали вазелиновое масло, а также вазелиновое масло с добавлением наноматериалов. Вазелиновое масло использовали в качестве основы для смазочных композиций, так как оно практически не содержит примесей и является инактивной смазочной средой. Смазочные композиции готовили путем смешения вазелинового масла и полученных нанопорошков в определенной пропорции в стеклянном стакане и диспергировали в ультразвуковом шейкере PSB-Hals в течение 15 мин для обеспечения равномерного диспергирования и хорошей стабильности суспензии.

Трибологические испытания проводили на торцевой машине трения типа УМТ-200 (НПЦ «Конверс-ресурс»). Скорость вращения диска без нагрузки не превышала 2900 об·мин<sup>-1</sup>, нормальная сила испытуемых образцов находилась в пределах от 0 до 200 кг. Общий диаметр плоского образца составлял 50 мм, диаметр каждого подвижного стержня (3 шт.) — 10 мм, площадь трения на конце каждого стержня — 1.5 см<sup>2</sup>. Перед трибологическим испытанием исходные поверхности стального диска и стальных пальцев были подготовлены шлифованием и полировкой наждачной бумагой зернистостью 600, промыты дистиллированной водой, затем гексаном и высушены на воздухе. Смазочный состав помещали в металлическую емкость, к которой прикрепляли резьбу с отверстием под стальной диск. Исследование изменения коэффициента трения проводили при заданной нагрузке и температуре окружающей среды 25°C в течение 60 мин. Скорость скольжения образцов составляла 0.35 м·с<sup>-1</sup>, длина пути скольжения — 2400 м. Каждый тест повторяли 3 раза.

### Обсуждение результатов

На кривой ДСК ( $C_{17}H_{35}COO$ ) $_2Cu$  (рис. 1) присутствует только один эндопик при 111°C, который соответствует температуре перехода от твердой фазы к жидкой. Это соединение термически стабильно до 260°C, а дальнейшее нагревание приводит к разложе-

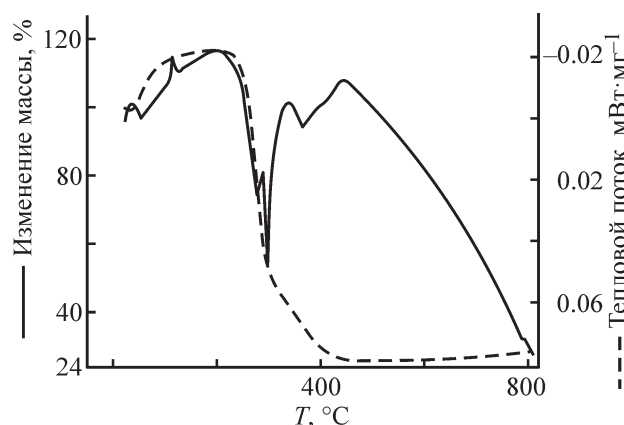


Рис. 1. Кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии образца  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cu$ .

нию комплекса. В интервале температур 260–430°C наблюдается потеря массы 74%. Поведение кривой в этом интервале свидетельствует об эндотермическом характере процесса. Масса твердого остатка 26%. С учетом данных ТГ дальнейшие исследования по получению медьсодержащих наноматериалов проводили при температурах выше 300°C.

В процессе термолиза  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cu$  металлический порошок не образуется в течение 20 мин (рис. 2, а). Увеличение времени термолиза до 60 мин приводит к образованию металлической меди, что подтверждается наличием типичных пиков отражения в областях 42° и 50° (рис. 2, б). Последующее увеличение времени термолиза до 80 мин сопровождается увеличением интенсивности пиков, соответствующих металлической меди (рис. 2, в). На дифрактограммах продуктов (рис. 2, з, д), полученных термолизом  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cu$  в течение 160 и 270 мин, появляется пик в области угла  $2\theta = 38^\circ$ , характеризующий оксид меди(I). В дальнейших исследованиях с использованием седиментационного анализа, АСМ и трибологических испытаний использовали порошок, полученный термолизом  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cu$  в течение 80 мин.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что размер кристаллитов не зависит от времени термолиза (см. таблицу).

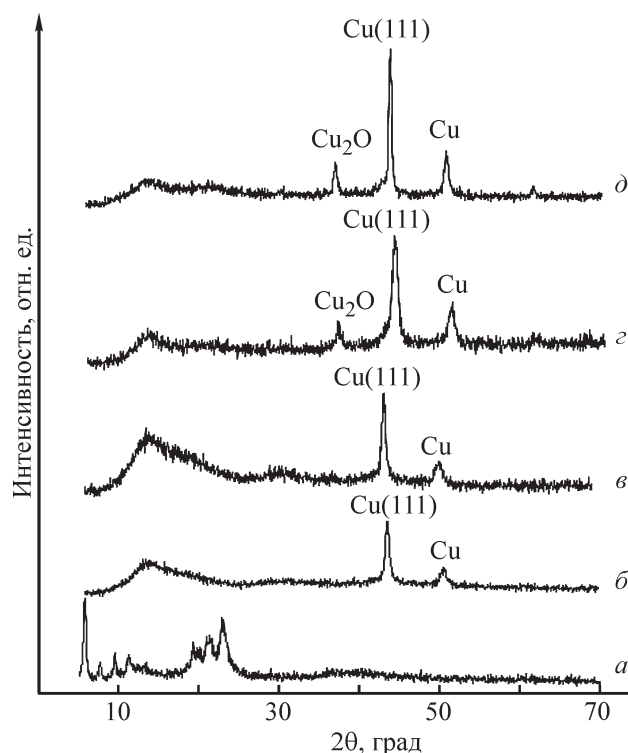


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, синтезированных термолизом  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cu$  при температуре 300°C в течение 20 (а), 60 (б), 80 (в), 160 (з) и 270 мин (д).

Частицы меди имеют преимущественно овальную форму с размером до 50 нм (рис. 3). Кроме того, встречаются частицы с формой, близкой к сферической в основании, и значительно более крупными размерами до 100–200 нм. Необходимо отметить, что размер полученных наночастиц меди практически не зависит от производителя исходных реагентов, используемых при синтезе  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cu$  (рис. 3, а'–в'). Распределение частиц меди по размерам полидисперсное (рис. 4): размеры 85% частиц находятся в диапазоне 0–100 нм, максимум дифференциальной кривой соответствует частицам размером 40 нм. Полученные данные согласуются с результатами АСМ и РФА.

Нанопорошок меди, полученный термолизом  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cu$ , использовали в трибологических

Межплоскостное расстояние и размер кристаллитов образцов меди, синтезированных из  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cu$

Время термолиза, мин	$2\theta$ , град	Межплоскостное расстояние $d$ , нм	Размер кристаллитов $D_{cp}$ , нм
60	43	0.214	9
80	44	0.218	10
160	44	0.218	9
270	43	0.216	11

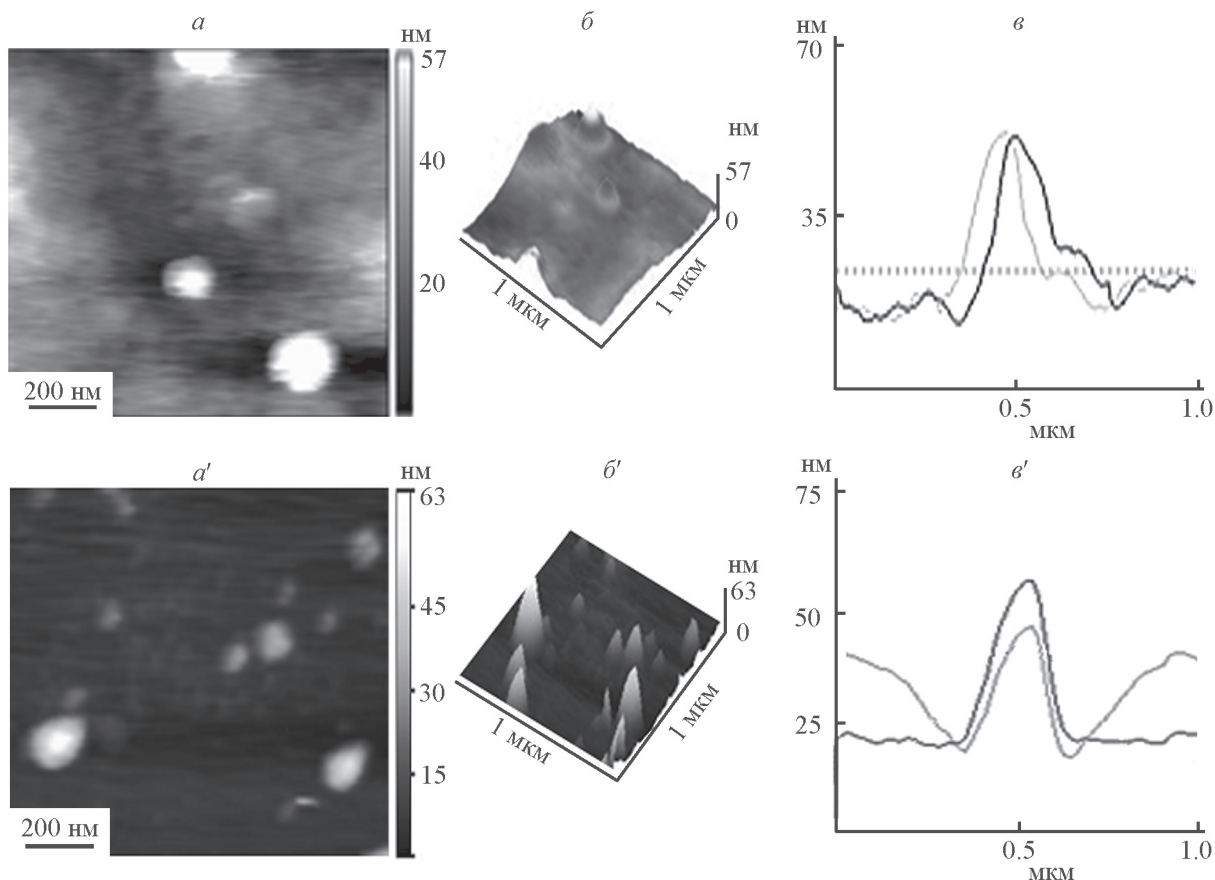


Рис. 3. Топография поверхности пленки, образовавшейся на тигле после термолиза  $(C_{17}H_{35}COO)_2Cu$ , полученного из  $C_{17}H_{35}COONa$  отечественного (ООО «Химстаб») (а–в) и зарубежного производителя (Sigma-Aldrich, кат. номер 800673) (а'–в').

а, а' — двумерное изображение; б, б' — трехмерное изображение; в, в' — профиль сканирования.

исследованиях на торцевой машине трения в качестве металлоплакирующей добавки в вазелиновом масле в паре трения сталь–сталь (рис. 5). Оптимальная концентрация наночастиц меди в вазелиновом масле, максимально снижающая коэффициент трения, со-

ответствует 0.05%. Повышение содержания наночастиц приводит к увеличению коэффициента трения. Снижение коэффициента трения пары сталь–сталь обусловлено образованием на трущихся поверхностях антифрикционной плакирующей медной пленки,

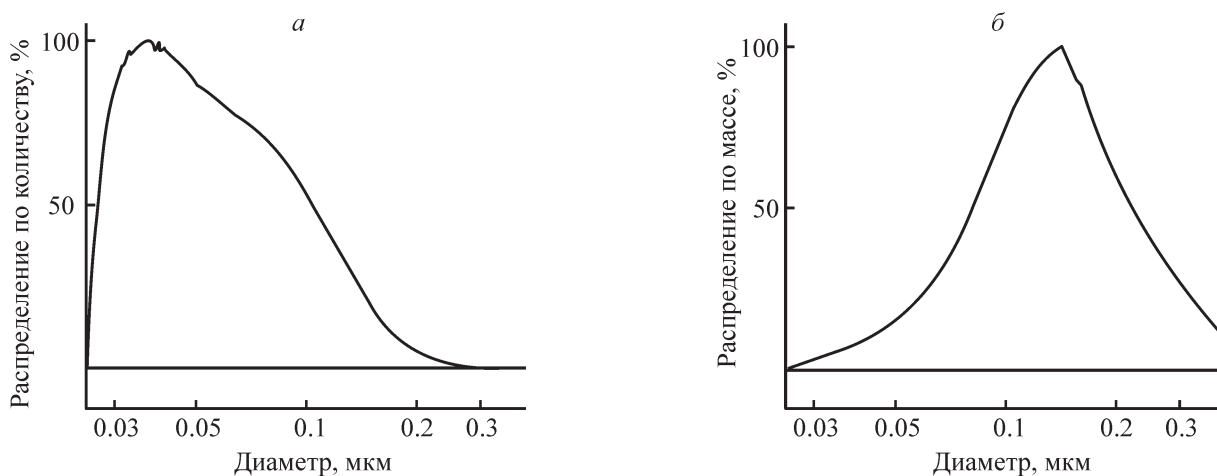


Рис. 4. Распределение размера частиц порошка меди по количеству (а) и массе (б).

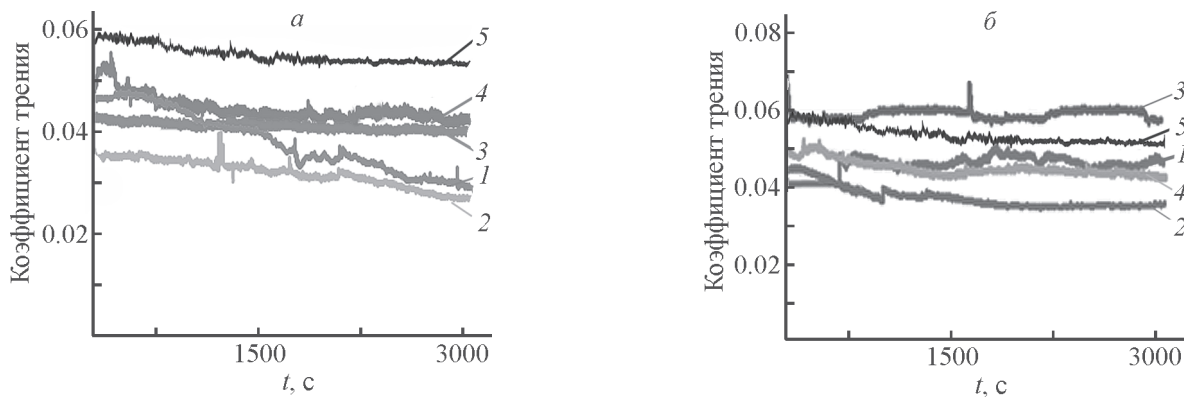


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от концентрации наночастиц меди в смазке при нагрузке 49 (а), 98 Н (б). 1 — 0.025%, 2 — 0.05%, 3 — 0.1%, 4 — 0.2%; 5 — вазелиновое масло.

которая значительно снижает контактные напряжения в зоне трения и тем самым предотвращает износ трибопары [12, 13].

Трибологическое поведение смазочных материалов непосредственным образом связано с шероховатостью трущихся поверхностей, которая определяется дефектами поверхности и наличием крупных кристаллических агломератов в композитных покрытиях [15, 16]. Исследование топографии стальной поверхности до и после трения (рис. 6) показывает,

что максимальный разброс топографических высот вдоль оси Z для стальной поверхности до трения составляет 130 нм (рис. 6, а). На поверхности присутствуют царапины и неровности, что является результатом механической подготовки образцов перед трением. Кроме того, на поверхности стали после трения (рис. 6, б) наблюдается множество наноразмерных частиц, которые в результате сдвиговых напряжений образуют антифрикционную защитную пленку на поверхности стали. Разброс топографических высот по

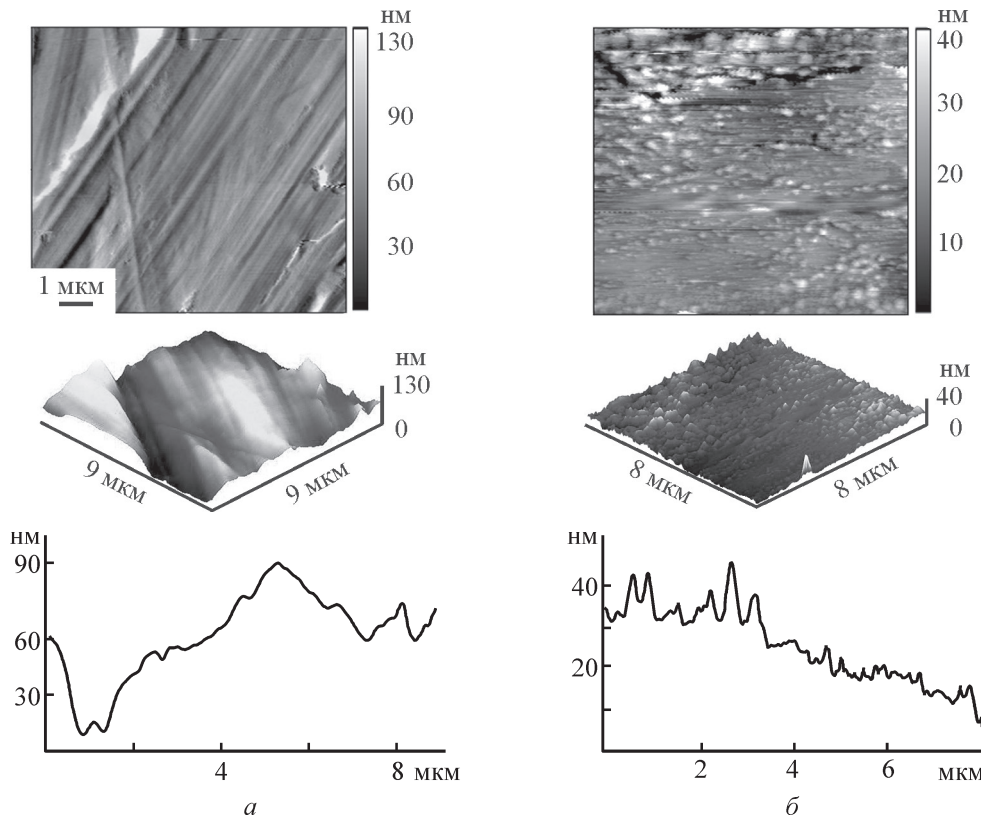


Рис. 6. Результаты атомно-силовой микроскопии поверхности стали до трения (а) и после трения (б) в вазелиновом масле с добавкой нанопорошка меди.

оси *Z* значительно уменьшается и составляет 40 нм. Профиль сканирования поверхности после трения свидетельствует о сглаживании поверхности образца в результате образования медной пленки.

### Выводы

Разработанный метод получения медьсодержащих наноматериалов путем термолиза стеарата меди(II) при 300°C является простым и экономичным, что предопределяет возможность его использования для крупномасштабного производства. Основным параметром, влияющим на фазовый состав и размер кристаллитов меди, является время термолиза, что позволяет управлять процессами синтеза и получать наноматериалы определенного фазового состава в зависимости от требований к условиям эксплуатации. Исследование трибологических параметров пары трения сталь–сталь на торцевой машине трения позволило выбрать оптимальную концентрацию медьсодержащих наноматериалов в смазках. Экспериментально доказано снижение коэффициента трения на 48% при добавлении в состав вазелинового масла синтезированных наночастиц меди в сравнении с тем же показателем при трении пары сталь–сталь в чистом вазелиновом масле, что обусловлено формированием на стальной поверхности антифрикционной плакирующей медной пленки и уменьшением параметров шероховатости поверхности.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

И. Е. Уфлянд, И. Н. Щербаков и Л. Д. Попов синтезировали стеарат меди, провели исследование его физико-химических свойств, получили медьсодержащие наноматериалы, изучили их состав, размеры и морфологию; Е. Г. Дроган, М. А. Таутиева и В. Э. Бурлакова получили смазочные материалы на основе вазелинового масла и медьсодержащих наноматериалов, провели исследование их трибологических характеристик.

### Информация об авторах

Уфлянд Игорь Ефимович, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

Щербаков Игорь Николаевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7799-5075>

Попов Леонид Дмитриевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9565-8005>

Дроган Екатерина Геннадьевна, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4002-2082>

Таутиева Марина Анатольевна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5605-7709>

Бурлакова Виктория Эдуардовна, д.т.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3779-7079>

### Список литературы

- [1] Uflyand I. E., Zhinzhiro V. A., Burlakova V. E. Metal-containing nanomaterials as lubricant additives: State-of-the-art and future development // *Friction*. 2019. V. 7. N 2. P. 93–116.  
<https://doi.org/10.1007/s40544-019-0261-y>
- [2] Thakre A. A., Thakur A. Study of behaviour of aluminium oxide nanoparticles suspended in SAE20W40 oil under extreme pressure lubrication // *Ind. Lubr. Tribol*. 2015. V. 67. N 4. P. 328–335.  
<https://doi.org/10.1108/ILT-06-2014-0057>
- [3] Ilie F., Covaliu C. Tribological properties of the lubricant containing titanium dioxide nanoparticles as an additive // *Lubricants*. 2016. V. 4. N 2. P. 12.  
<https://doi.org/10.3390/lubricants4020012>
- [4] Jatti V. S., Singh T. P. Copper oxide nano-particles as friction reduction and anti-wear additives in lubricating oil // *J. Mech. Sci. Technol*. 2015. V. 29. N 2. P. 793–798.  
<https://doi.org/10.1007/s12206-015-0141-y>
- [5] Dai W., Kheireddin B., Gao H., Liang H. Roles of nanoparticles in oil lubrication // *Tribol. Int*. 2016. V. 102. P. 88–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.05.020>
- [6] Noh T. H., Jung O.-S. Recent advances in various metal–organic channels for photochemistry beyond confined spaces // *Acc. Chem. Res*. 2016. V. 49. N 9. P. 1835–1843.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00291>
- [7] Goesmann H., Feldmann C. Nanoparticulate functional materials // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2010. V. 49. N 8. P. 1362–1395.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200903053>
- [8] Reverberi A. P., Kuznetsov N. T., Meshalkin V. P., Salerno M., Fabiano B. Systematical analysis of chemical methods in metal nanoparticles synthesis // *Theor. Found. Chem. Eng*. 2016. V. 50. N 1. P. 59–66.  
<https://doi.org/10.1134/S0040579516010127>
- [9] Eom Y., Abbas M., Noh H. Y. Morphology-controlled synthesis of highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using a facile thermal decomposition method // *RSC Adv*. 2016. V. 6. N 19. P. 15861–15867.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA27649G>
- [10] Effenberger F. B., Couto R. A., Kiyohara P. K., Machado G., Masunaga S. H., Jardim R. F.,

- Rossi L. M. Economically attractive route for the preparation of high quality magnetic nanoparticles by the thermal decomposition of iron(III) acetylacetonate // *Nanotechnology*. 2017. V. 28. N 11. ID 115603. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5ab0>
- [11] *Fereshteh Z., Salavati-Niasari M.* Effect of ligand on particle size and morphology of nanostructures synthesized by thermal decomposition of coordination compounds // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. N 243. P. 86–104. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.001>
- [12] *Kharissova O. V., Irkha V. A., Droган E. G., Burlakova V. E., Zhinzhilo V. A., Uflyand I. E.* Nanomaterials derived from a copper cinnamate complex with 4'-phenyl-2,2':6',2"-terpyridine as antifriction and anti-wear additives for oil lubricants // *Tribol. Lett.* 2021. V. 69. N 1. ID 16. <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01394-7>
- [13] *Kharissova O. V., Irkha V. A., Droган E. G., Zagrebelnaya A. I., Burlakova V. E., Shcherbakov I. N., Popov L. D., Uflyand I. E.* Copper-containing nanomaterials derived from copper(II) laurate as antifriction additives for oil lubricants // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2021. V. 31. N 3. P. 934–944. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01855-5>
- [14] *Gönen M., Egbuchunam T. O., Balköse D., İnal F., Ülkü S.* Preparation and characterization of magnesium stearate, cobalt stearate, and copper stearate and their effects on poly(vinyl chloride) dehydrochlorination // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2015. V. 21. N 4. P. 235–244. <https://doi.org/10.1002/vnl.21384>
- [15] *Magonov S. N., Whangbo M.-H.* Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis. Weinheim: Wiley, 2008. P. 47–63.
- [16] *Janus J., Fauxpoint G., Arntz Y., Pelletier H., Etienne O.* Surface roughness and morphology of three nanocomposites after two different polishing treatments by a multitechnique approach // *Dent. Mater.* 2010. V. 26. N 5. P. 416–425. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.09.014>
-