

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.891

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Cu

© 2019 г. А. А. Кужаров¹, *, А. А. Милов², Ю. С. Герасина¹, И. Ю. Неверов¹, М. С. Липкин³,
В. М. Липкин³, А. С. Коломийцев⁴, А. А. Федотов⁴, М. А. Солдатов⁴, А. В. Солдатов⁴

¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

³Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ), Новочеркасск, Россия

⁴Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: akuzharov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.11.2017 г.

После доработки 17.01.2018 г.

Принята к публикации 14.02.2018 г.

Высокие противоизносные свойства современных жидких смазочных материалов связаны с формированием на поверхности трения сложных металлических и металлоорганических пленок, снижающих трение и износ. Для этого часто используются присадки нанопорошков металлов, самыми популярным из которых является медные. На формирование и рост наночастиц Cu, а затем и на триботехнические свойства смазочных материалов, важнейшее влияние оказывает выбор стабилизатора, т.к. в реальных условиях наночастицы не смогут существовать в неизменном виде без защиты поверхности. Квантово-химические исследования показали, что в ряду желатин, аммиак, боргидрид и цитрат натрия, наилучшим стабилизатором является желатин, т.к. содержит наибольшее количество функциональных групп в своем составе. Физико-химические (методами динамического рассеяния света, атомно-силовой и электронной микроскопии) и триботехнические исследования жидких смазок, содержащих стабилизированные наночастицы Cu, подтвердили квантово-химические расчеты: наночастицы Cu, стабилизированные в желатине, обладают наилучшими триботехническими характеристиками по сравнению с другими стабилизаторами.

Ключевые слова: нанокластеры Cu, стабилизаторы, атомно-силовая микроскопия, электронная микроскопия, динамическое рассеяние света, нанотрибология, трибология

DOI: 10.1134/S0044185619020153

ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых простых и очевидных возможностей повышения трибологических свойств смазочных материалов, как жидких, так и пластичных, является использование в их составе металлолакирующих присадок. В качестве таких присадок используется большое число металлов [1–3], оксидов [4–6], сплавов [7–9] и композиций [10–14], что приводит к образованию на поверхности трения защитных пленок и повышению триботехнических характеристик материалов, содержащих их, а это проявляется в повышении нагрузочных пределов узлов трения и снижении износа. Тут надо отметить, что наиболее частым компонентом таких присадок является медь, хорошо зарекомендовавшая себя, как металлолакирующий агент.

Механизм металлолакирования связан с тем, что содержащийся в составе смазочного материала металл, в строго определенном интервале нагрузок, скоростей и температур, может выделяться на по-

верхности трущихся поверхностей и образовывать сложную, высокодефектную, металлическую пленку, которая защищает материал фрикционного взаимодействия от разрушения, что может приводить к значительному снижению износа. Само образование этой пленки связано с самоорганизующимся процессом модифицирования поверхности наноразмерными частицами металлов. Эти наночастицы могут формироваться на дефектах поверхности в результате трения и образовывать новые активные центры, с которых и начинается рост наноструктурированной металлической пленки. Введение в состав присадки наночастиц заметно ускоряет и облегчает сам процесс формирования таких антифрикционных пленок на поверхности трения.

Формирование наночастиц, как химическими (“снизу–вверх”), так и физическими (“сверху–вниз”) методами сталкивается с тем, что в реальных системах (в присутствии кислорода воздуха и воды) невозможно существование наноразмер-

ных объектов продолжительное время без стабилизации, т.к. такие структуры энергично взаимодействуют, окисляются и стремятся к агрегации, агломерации, слипанию, коалесценции и укрупнению. Стабилизаторами для таких нанообъектов могут быть атомы, ионы или молекулы (лиганды), способные защитить поверхность наночастиц, и предотвратить их химическое взаимодействие с окружающей средой, что крайне важно ввиду повышенной химической активности наночастиц, а, следовательно, предотвратит их укрупнение, которое нивелирует все преимущества наноматериалов по сравнению с массивными телами.

В связи с вышесказанным, в данной работе с помощью квантово-химических расчетов был изучен механизм стабилизации нанокластеров Cu (как самого эффективного и популярного металлоплакирующего компонента смазок) лигандами, проведен синтез стабилизированных наночастиц, изучены физико-химические и триботехнические характеристики смазочных материалов, содержащих стабилизированные наночастицы Cu.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы Cu были синтезированы в присутствии следующих стабилизаторов: желатин, аммиак, борогидрид натрия и цитрат натрия.

В процессе электрохимического синтеза в ультразвуковом поле получали наноразмерные порошки Cu, стабилизированные в желатине. Основой желатина является коллаген, состоящий из пептидов различного строения: глицина, гидроксипролина, гидроксизина. Основными рычагами управления размерами являлись концентрация стабилизатора и плотность тока при электролизе.

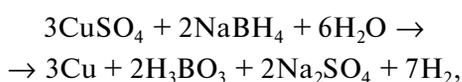
Стабилизация наночастиц Cu аммиаком проводилась по методике, заключающейся в окислении медного анода в 1 М водном растворе хлорида аммония NH_4Cl . Электролиз проводился без разделения катодного и анодного пространств на рифленом титановом виброкатоде при pH 6.5. При таком значении pH, в соответствии с равновесием диссоциации ионов аммония:



накапливается аммиак, который и является стабилизатором получаемых нанокластеров Cu.

При реализации химических методов управления размерами кластеров Cu происходило путем варьирования типа восстановителя и стабилизатора, а также их концентрациями.

Борогидридным методом наночастицы Cu были синтезированы по реакции:



где борогидрид натрия NaBH_4 является не только восстановителем, но и стабилизатором образовавшихся наночастиц.

Классическим цитратным методом синтезировать наночастицы Cu нельзя, т.к. цитрат-ионами невозможно восстановить Cu до элементарного состояния в связи с образованием комплексных солей. Тогда, для получения наночастиц Cu была разработана методика совмещенного цитрат-борогидридного синтеза, где роль восстановителя выполняет борогидрид натрия NaBH_4 , а роль стабилизатора цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Образование нанокластеров оценивалось по изменению цвета раствора электролита от светло-желтого до темно-коричневого. После получения нанопорошки Cu высушивались до выделения сухого материала.

Квантово-химические расчеты были выполнены с полной оптимизацией всех параметров методом теории функционала плотности (DFT) PBE/Lanl2DZ с использованием пакета программ Gaussian-09 [15]. Идентификация стационарных точек осуществлялась путем расчета матрицы силовых постоянных. Все приведенные структуры являются минимумами на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ).

Физико-химические характеристики полученных нанопорошков Cu (распределение по размерам, форма) исследовались на атомно-силовом микроскопе PHYWE в полуконтактном режиме, растровом электронном микроскопе NOVA и на лазерном анализаторе Microtrac NANO-flex методом динамического рассеяния света.

Триботехнические испытания смазочных материалов, содержащих стабилизированные нанопорошки Cu, проведены на четырехшариковой машине трения (ЧШМ) по ГОСТ 9490-75 (ASMT D2783) на шарах $\varnothing 1/2''$ из стали ШХ-15, используя в качестве оценочных показателей диаметр пятен износа ($D_{и}$) при разных нагрузках и времени фрикционного взаимодействия, критическую нагрузку ($P_{к}$), нагрузку сваривания ($P_{с}$) и индекс задира (I_3).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ Cu

Ранее было показано в [16], наиболее прочные связи с поверхностью Cu образуют соединения, содержащие функциональные группы содержащие атомы азота или кислорода с неподеленной электронной парой, при этом комплексы $\text{N}\cdots\text{Cu}$ предпочтительнее, чем структуры $\text{O}\cdots\text{Cu}$. Очевидно ожидать, что чем больше таких функциональных групп в молекуле добавки, то тем сильнее ее взаимодействие с поверхностью кластера Cu.

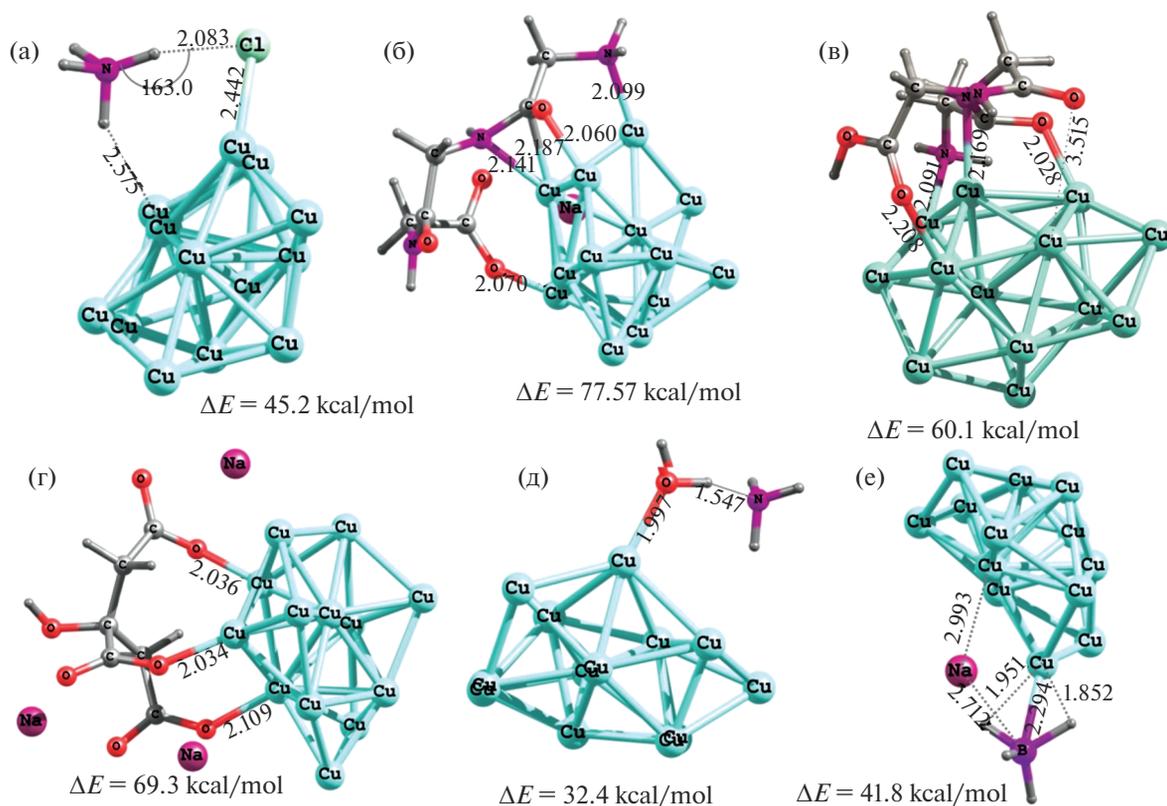


Рис. 1. Структуры и энергии кластеров Cu_{13} , стабилизированных (а) аммиаком, (б) глицином в щелочной среде (NaOH), (в) глицином, (г) цитратом Na , (д) гидроксидом аммония, (е) борогидридом Na .

Для проверки данной гипотезы были предприняты DFT расчеты взаимодействия кластера меди Cu_{13} с молекулами цитрата Na и борогидрида Na , хлорида и гидроксида аммония, и глицина (как основного компонента желатина) в условиях газовой фазы и неполярных сред.

Как показывают расчеты методом теории функционала плотности B3LYP/Lan12DZ (рис. 1), наиболее прочные комплексы с кластерами Cu дают пептиды желатина (энергия взаимодействия с модельным трипептидом составляет 60–80 ккал/моль в зависимости от среды) и соль лимонной кислоты (энергия стабилизации от ~30–40 ккал/моль), которая характеризуется большим количеством кислородсодержащих групп.

При этом наименьшей устойчивостью отличаются структуры, образованные кластером Cu с хлоридом и гидроксидом аммония, что подчеркивает роль свободных неподеленных электронных пар в стабилизации поверхности металлического кластера. При этом, стабилизацию наноструктуры обеспечивают неподеленные электронные пары хлорид-аниона и молекулы воды, а также не-

обычный водородный мостик $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cu}$ с отрицательно заряженным центром кластера Cu .

Исходя из полученных результатов, наибольшей устойчивостью будут характеризоваться комплексы, образованные протяженными разветвленными пептидами различного строения, в нашем случае с желатином.

Следует отметить, что при присоединении одной молекулы структура правильного икосаэдра Cu_{13} сильно искажается и восстанавливается только при введении нескольких молекул, которые равномерно распределяются вокруг кластера.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Cu

Для подтверждения результатов квантово-химических расчетов был выполнен синтез наноразмерных частиц Cu в различных стабилизаторах: желатин, аммиак, цитрат Na , борогидрид Na .

Полученные наночастицы были изучены методами динамического рассеяния света (рис. 2а, б), атомно-силовой микроскопии (рис. 2в, г) и растворовой электронной микроскопии (рис. 2д, е).

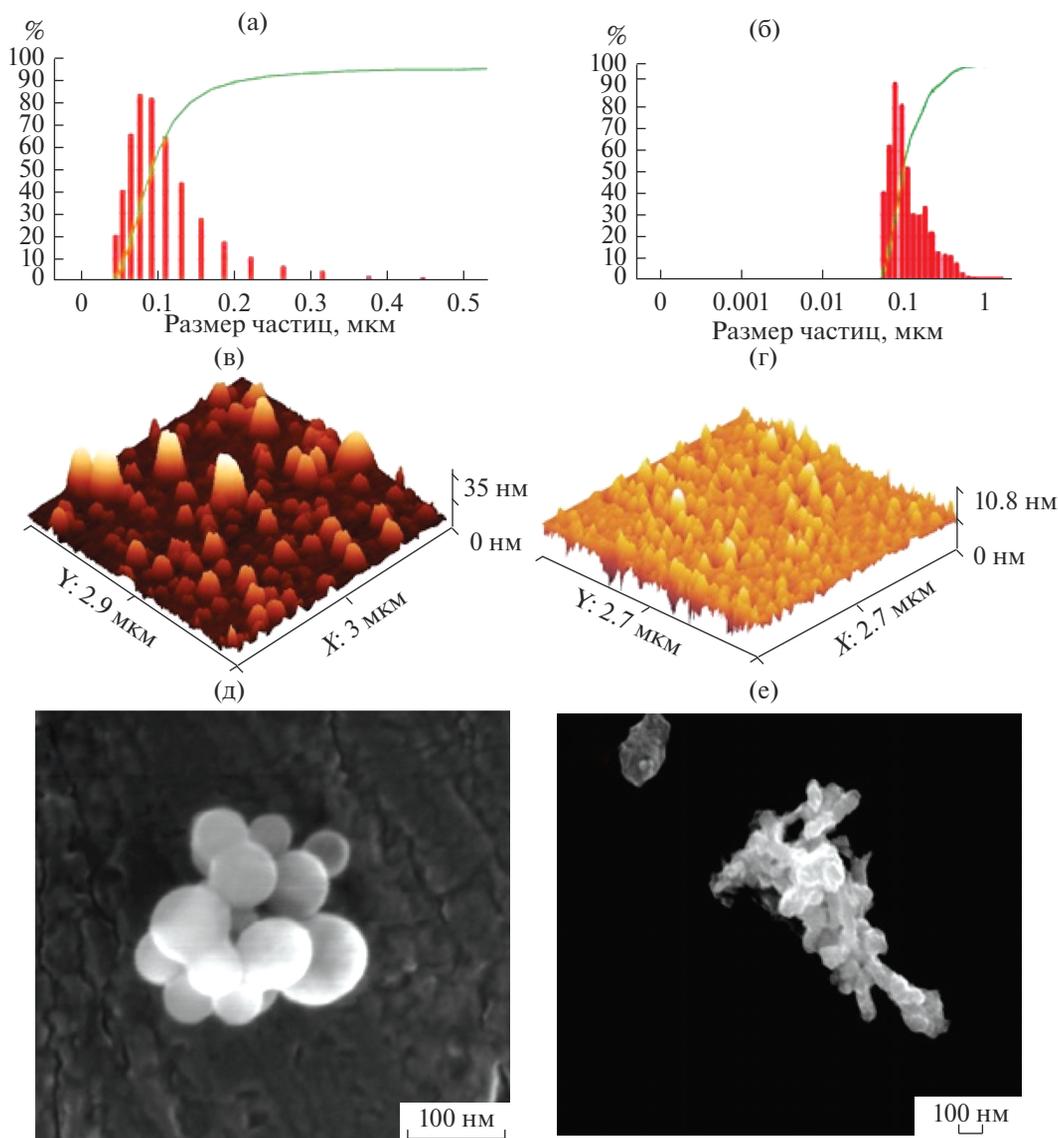


Рис. 2. Физико-химические исследования полученных наночастиц Cu. Распределения по размерам наночастиц Cu, стабилизированных (а) желатином и (б) борогидридом Na, полученное методом динамического рассеяния света. АСМ-изображения нанокластеров Cu, стабилизированные (в) желатином и (г) аммиаком. Форма и размер наночастиц Cu, стабилизированные (д) желатином и (е) аммиаком, полученные с помощью растровой электронной микроскопии.

Как видно из представленных данных, полученные стабилизированные порошки Cu, имеют достаточно широкое распределение частиц по размерам, от нескольких десятков до сотен нанометров, представляющие, по всей видимости, агрегаты более мелких частиц. Особенно хорошо это заметно на данных электронной микроскопии, где частицы сферической формы объединяются в частицы с размерами около 100 нм. Таким образом, полученные образцы содержат частицы различной степени дисперсности, размер которых лежит в нанометровом диапазоне, что позволяет, даже формально, отнести их к наноматериалам.

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРА НАНОЧАСТИЦ Cu НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМАЗОК

Триботехнические испытания полученных наночастиц Cu, стабилизированных желатином, аммиаком, цитратом Na и борогидридом Na, были выполнены на четырехшариковой машине трения (ЧШМ) (рис. 3, 4).

Как следует из триботехнических испытаний, наилучшие предельную и несущую способности, а также противоизносные и противозадирные свойства проявляют присадки на основе наночастиц Cu, стабилизированные желатином, что хорошо согласуется с данными квантово-химиче-

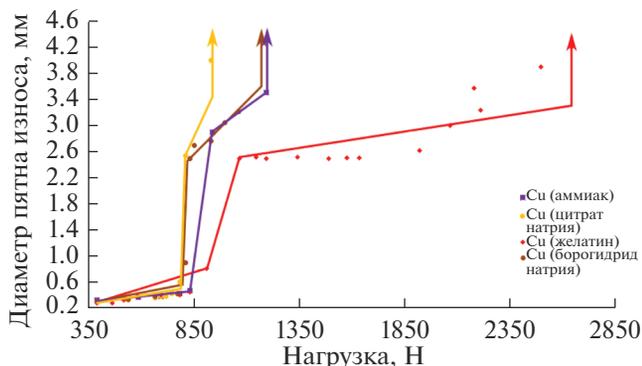


Рис. 3. Несущая и предельная нагрузочные способности смазок при испытаниях на ЧШМ присадок на основе наночастиц Cu, стабилизированных желатином, аммиаком, цитратом Na и борогидридом Na ($t = 10$ с).

ских расчетов. Например, результаты 10-секундных испытаний показывают, что по сравнению с наночастицами, полученными цитрат-борогидридным методом, критическая нагрузка (P_k) смазочных материалов, стабилизированных в желатине, выросла на 16%, а нагрузка сваривания (P_c) увеличилась почти в два раза. Противозадирные характеристики стабилизированных в желатине наночастиц меди по сравнению с частицами, стабилизированными в борогидриде, также повысились, что проявилось в увеличении индекса задира (I_z) на 35%.

Кроме этого, смазочные материалы, содержащие наночастицы Cu, стабилизированные желатином, снижают износ по сравнению со смазками, содержащими частицы Cu, стабилизированные аммиаком, на 30%.

Таким образом, наночастицы Cu, полученные в желатине, показывают наилучшие триботехнические характеристики по сравнению с частицами, полученными в других стабилизаторах. Это может быть связано с тем, что во время фрикционного взаимодействия, наночастицы Cu, стабилизированные в желатине, оказываются более стабильными и устойчивыми к нарушению своей структуры, что приводит к их меньшему укрупнению, агрегации, и к дальнейшей возможности более эффективно заполнять микро и нанонеровности поверхности трения. Именно эта способность и трибохимические превращения смазочной среды [17] приводят к формированию на трущихся поверхностях защитных металлических и металлоорганических пленок, как следствие выделения на поверхности трения металла и его соединений, приводят к повышению триботехнических свойств смазочных материалов, содержащих наночастицы Cu.

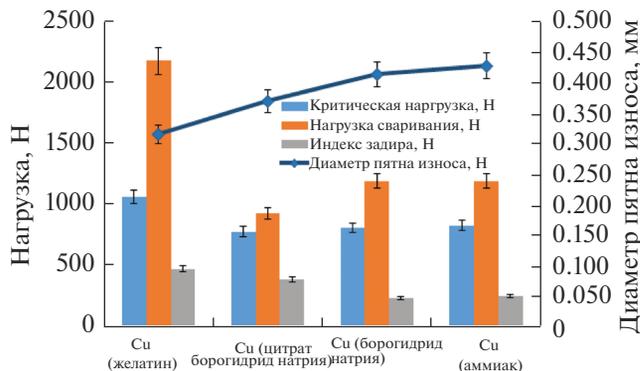


Рис. 4. Противозносные и противозадирные свойства смазок с присадками на основе наночастиц Cu, стабилизированных желатином, аммиаком, цитратом Na и борогидридом Na.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена возможность защиты наночастиц Cu различными стабилизаторами. В результате квантово-химических расчетов установлено, что наибольшей энергией обладают кластеры, поверхность которых стабилизирована протонными и разветвленными молекулами различного строения (в данном случае желатина). Это должно оказать влияние на триботехнические свойства смазок, содержащих в своем составе стабилизированные наночастицы Cu.

Были синтезированы наночастицы Cu, стабилизированные желатином, аммиаком, борогидридом Na и цитратом Na. Определены их распределения по размерам и форма.

Исследование триботехнических характеристик жидких смазочных материалов, содержащих полученные нанопорошки металлов, показало, что, как и предсказывалось, наилучшими триботехническими показателями обладали смазки с наночастицами Cu, стабилизированными в желатине.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке грантов Южного федерального университета № ВнГр-07/2017-08 и ВнГр-07/2017-26, программы Федерального агентства научных организаций (госзадание № 0089-2014-0008) и Южного научного центра РАН (проект № 01201354239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Don J., Sun T.C., Rigney D.A. // *Wear*. 1983. V. 91. № 2. P. 191–199.
2. Gulzar M., Masjuki H.H., Kalam M.A. et al. // *J. Nanopart. Res.* 2016. V. 18. P. 223.
3. Kolodziejczyk L., Martínez-Martínez D., Rojas T.C. et al. // *J. Nanopart. Res.* 2007. V. 9. P. 639.

4. *Koshy C.P., Rajendrakumar P.K., Thottackkad M.V.* // *Wear*. 2015. V. 330–331. P. 288–308.
5. *Arumugam S., Sriram G.* // *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J*. 2014. V. 228. P. 1308–1318.
6. *Alves S.M., Barros B.S., Trajano M.F., Ribeiro K.S.B., Moura E.* // *Tribol. Int.* 2013. V. 65. P. 28–36.
7. *Ramos J., Piamba J.F., Sánchez H. et al.* // *Hyperfine Interact.* 2015. V. 232. P. 119.
8. *Frishberg I.V., Zolotukhina L.V., Kharlamov V.V. et al.* // *Metalloved. Term. Obrab. Met.* 2000. № 7. P. 21–23.
9. *Tarasov S.Y., Belyaev S.A., Lerner M.I.* // *Met. Sci. Heat Treat.* 2005. V. 47. P. 560.
10. *Li W., Zheng S., Cao B. et al.* // *J. Nanopart. Res.* 2011. V. 13. P. 2129.
11. *Alazemi A.A. et al.* // *Carbon*. 2017. V. 123. P. 7–17.
12. *Hu K.H., Huang F., Hu X.G. et al.* // *Tribol. Lett.* 2011. V. 43. P. 77.
13. *Jiao D., Zheng S., Wang Y., Guan R., Cao B.* // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. P. 5720–5725.
14. *Пономаренко А.Г., Бурлов А.С., Бойко М.В., Ширяева Т.А., Калмыкова А.Г., Зайченко С.Б., Милутка М.С.* // *Трение и износ*. 2015. Т. 36. № 1. С. 21–28.
15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* *Gaussian*. Inc., Wallingford CT. 2013.
16. *Кужаров А.А., Милов А.А., Герасина Ю.С., Нгуен Х., Тищенко А.В., Ломаченко К.А., Солдатов А.В.* // *Российские нанотехнологии*. 2016. Т. 11. № 9–10. С. 69–75.
17. *Кужаров А.А., Лукьянов Б.С., Кужаров А.С.* // *Трение и износ*. 2016. Т. 37. № 4. С. 436–445.