

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт *физики высоких технологий*

Направление подготовки 22.04.01 *«Материаловедение и технологии материалов»*

Кафедра *наноматериалов и нанотехнологий*

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>Исследования трибологических свойства наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена, допированных нанодисперсными металлами и оксидами металлов</b>

УДК 661.225.2-022.532:621.762.2

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Киреев Руслан Дмитриевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ан В.В.	К.Т.Н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Черепанова Н.В.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры	Раденков Т.А.			

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Наноматериалов и нанотехнологий	Хасанов О.Л.	д.т.н., профессор		

Томск – 2017 г.

**Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01 Материаловедение  
и технологии материалов (магистратура)**

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Общепрофессиональные и профессиональные компетенции</i>	
P1	Умение применять теоретические знания, связанные с основными процессами управления развитием организации, подразделения, группы (команды) сотрудников, проекта и сетей; с использованием методов управления корпоративными финансами, включающие в себя современные подходы по формированию комплексной стратегии развития предприятия, в том числе в условиях риска и неопределенности
P2	Способность воспринимать, обрабатывать, анализировать и критически оценивать результаты, полученные отечественными и зарубежными исследователями управления; выявлять и формулировать актуальные научные проблемы в различных областях менеджмента; формировать тематику и программу научного исследования, обосновывать актуальность, теоретическую и практическую значимость избранной темы научного исследования; проводить самостоятельные исследования в соответствии с разработанной программой; представлять результаты проведенного исследования в виде научного отчета, статьи или доклада
P3	Способность анализировать поведение экономических агентов и рынков в глобальной среде; использовать методы стратегического анализа для управления предприятием, корпоративными финансами, организацией, группой; формировать и реализовывать основные управленческие технологии для решения стратегических задач
P4	Способность разрабатывать учебные программы и методическое обеспечение управленческих дисциплин, умение применять современные методы и методики в процессе преподавания управленческих дисциплин
<i>Общекультурные компетенции</i>	
P5	Способность понимать необходимость и уметь самостоятельно учиться и повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности, развивать свой общекультурный, творческий и профессиональный потенциал
P6	Способность эффективно работать и действовать в нестандартных ситуациях индивидуально и руководить командой, в том числе международной, по междисциплинарной тематике, обладая навыками языковых, публичных деловых и научных коммуникаций, а также нести социальную и этическую ответственность за принятые решения, толерантно воспринимая социальные, этические, конфессиональные и культурные различия

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт *физики высоких технологий*

Направление подготовки 22.04.01 «*Материаловедение и технологии материалов*»

Кафедра *наноматериалов и нанотехнологий*

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_ Хасанов О. Л.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ5Б	Кирееву Руслану Дмитриевичу

Тема работы:

**Исследования трибологических свойства наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена, допированных нанодисперсными металлами и оксидами металлов.**

Утверждена приказом директора ИФВТ

2743/С от 21.04.2017

Срок сдачи студентом выполненной работы:

07.06.2017 г.

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

**Исходные данные к работе**

*(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*

*В качестве объектов исследования использовались порошки нанослоистого дисульфида вольфрама и молибдена ( $WS_2$  /  $MoS_2$ ), допированных нанодисперсными металлами и оксидами металлов ( $Ag$  /  $Fe_2O_3$ ). Дисульфиды вольфрама и молибдена являются перспективными материалами для различных сфер применения, таких как, фотовольтаические элементы, перезаряжаемые батареи, твердые смазочные материалы.*

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</p>	<p>1. Литературный обзор, включает основную информацию о свойствах и методах получения дисульфидов вольфрама и молибдена. Приведены основные характеристики, принцип действия, достоинства и недостатки методов электрического взрыва проводников и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.</p> <p>2. Методика эксперимента.</p> <p>3. Получение нанокomпозиционных составов <math>WS_2+5/10\%Fe_2O_3</math>, <math>MoS_2+5/10\%Fe_2O_3</math>, <math>WS_2+7\%Ag</math></p> <p>4. Рентгенофазовый анализ и исследование морфологии полученных нанокomпозиций, трибологические исследования смазочных материалов.</p> <p>5. Обсуждение полученных результатов и составление выводов о проделанной работе.</p>
---	--

<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p>(с точным указанием обязательных чертежей)</p>	
---	--

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**  
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Черепанова Н.В., Доцент, НИ ТПУ
5. Социальная ответственность	Раденков Т.А., Ассистент кафедры экологии, НИ ТПУ
Приложение А. Английский язык	Квашина О.С., старший преподаватель, НИ ТПУ

**Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:**

Раздел №1. Современные методы получения нанокomпозиционных смазочных составов на основе наноструктурных халькогенидов и металлов

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	08.02.2016г.
--	--------------

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры НМНТ	Ан Владимир Вилорьевич	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Киреев Руслан Дмитриевич		

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт физики высоких технологий  
Направление подготовки 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов  
Уровень образования магистратура  
Кафедра наноматериалов и нанотехнологий  
Период выполнения: весенний семестр 2016/2017 учебного года

Форма представления работы:

Магистерской диссертации

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН**  
**выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	07.06.2017г.
--	--------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
03.2017	<i>Литературный обзор по теме</i>	20
04.2017	<i>Методики эксперимента</i>	20
04.2017	<i>Обсуждение результатов</i>	30
05.2017	<i>Финансовый менеджмент</i>	10
05.2017	<i>Социальная ответственность</i>	10
05.2017	<i>Приложение на иностранном языке</i>	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ан В.В.	к.т.н.		

Согласованно:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Наноматериалов и нанотехнологий	Хасанов О.Л.	д.т.н., профессор		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 118 страниц, 21 рисунок, 15 таблиц, 68 использованных источников, 1 приложение.

Ключевые слова: трибологические свойства, износ, дисульфид молибдена, дисульфид вольфрама, смазка, нанокomпозиционный состав.

Объектом исследования являются триботехнические нанокomпозиционные материалы  $WS_2+5/10\% Fe_2O_3$ ,  $MoS_2+5/10\%Fe_2O_3$ .

Цель работы: получение и исследование нанокomпозиционных составов на основе  $WS_2/MoS_2$  с добавлением наночастиц  $Fe_2O_3$ , Ag с оптимальными трибологическими характеристиками.

В процессе исследования проводились работы по получению наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза; методом электроискрового диспергирования был получен оксид железа. Проводили подготовку навесок  $WS_2/MoS_2-Fe_2O_3$ ,  $WS_2-Ag$  для исследования трибологических свойств.

В результате исследования получены нанокomпозиционные материалы  $WS_2+5/10\% Fe_2O_3$ ,  $MoS_2+5/10\%Fe_2O_3$ ,  $WS_2-Ag$ .

Область применения: данные нанокomпозиционные материалы могут применяться непосредственно, как твердые антифрикционные смазки, так и в качестве компонентов для добавления в жидкие и консистентные смазки, используемые в машиностроении и в других областях техники.

Дисульфиды вольфрама и молибдена дихалькогениды d-переходных металлов 4-6-й групп периодической системы элементов имеют гексагональную структуру кристаллической решетки типа 2H-MoS<sub>2</sub>, в которой атомы базисной плоскости прочно связаны между собой, а взаимодействие между плоскостями осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что по одной из теорий и определяет их смазочные свойства. Смазочный эффект таких присадок обусловлен структурно-

механическими свойствами граничных слоев, которые образуются в зоне фрикционного контакта и претерпевают непрерывные изменения в процессе трения.

Применение данных нанокпозиционных составов в качестве смазывающего материала, обеспечивает предотвращение быстрого износа и продление времени работоспособности деталей различных механизмов.

## Оглавление

Введение.....	10
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Современные методы получения нанокomпозиционных смазочных составов на основе наноструктурных халькогенидов и металлов.....	12
1.2 Методы получения дисперсных дисульфидов вольфрама и Молибдена.....	20
1.2.1 Гидротермальный метод.....	20
1.2.2 Метод осаждения из раствора.....	22
1.2.3 Метод сульфидирования.....	23
1.2.4 Ультразвуковое диспергирование макроскопических частиц в растворах.....	25
1.3 Жидкие, консистентные смазывающие материалы с использованием наночастиц дисульфида вольфрама и молибдена.....	25
1.4 Допирование наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена нанодисперсными металлами и оксидами металлов.....	41
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	50
2.1 Получение нанопорошков металлов методом электрического взрыва проводника.....	50
2.2 Методика получения наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена.....	52
2.3 Получения дисперсных металлов и оксидов металла электроэрозионным методом.....	54
2.4 Методы исследования дисульфидов вольфрама и молибдена.....	56
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	59
4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	68
5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	103
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	105



ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	111
-------------------	-----

## Введение

Многие детали машин и механизмов подвергаются интенсивному износу, который постепенно приводит механическую систему в состояние непригодности. Увеличение срока службы быстроизнашивающихся деталей различного назначения — важнейшая проблема современного машиностроения и других отраслей техники. Высокие темпы развития техники спровоцировали активные исследования в области трения. В настоящее время широкое применение находят твердые смазочные материалы, способные поддерживать низкий износ и трение, в условиях высоких нагрузок и температур, а также в условиях космоса. Наиболее распространёнными и применяемыми материалами, являются дисульфиды тугоплавких металлов — дисульфиды молибдена и вольфрама. В отличие от других твердых смазывающих материалов, таких как нитрид бора, графит, дисульфиды молибдена и вольфрама имеют лучшие противоизносные и смазочные свойства на воздухе при температуре более 250 °С и в вакууме до 1000 °С. Применение дисульфидов вольфрама и молибдена позволяет использовать их непосредственно как твердый антифрикционный материал, в качестве антифрикционного покрытия на трущиеся детали, а также добавлять в качестве противоизносной присадки в жидкие и консистентные смазки.

Цель работы: получение и исследование нанокomпозиционных составов на основе  $WS_2/MoS_2$  с добавлением наночастиц  $Fe_2O_3$ , Ag с оптимальными трибологическими характеристиками.

Задачи работы:

1. Получение нанопорошков дисульфида вольфрама и молибдена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;
2. Подготовить композиционные триботехнические материалы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена с добавлением нанопорошков оксида железа и серебра;

3. Изучить трибологические свойства полученных нанокомпозитов;
4. Провести анализ полученных результатов.

## 1. Литературный обзор

### 1.1 Современные методы получения нанокomпозиционных смазочных составов на основе наноструктурных халькогенидов и металлов

Более 80 % механизмов и деталей машин выходят из строя, основной причиной чего является трение и износ [1]. Развитие техники требует создать условия для обеспечения смазывания при высоких температурах, экстремальных нагрузках, в вакууме и т.д. Во второй половине прошлого века появилась атомная энергетика, человек начал осваиваться в стратосфере, вышел в околоземное и межпланетное пространство. Появились задачи в области трения, решить которые обычными методами не удалось. В узлах трения ядерных реакторов смазочные материалы должны иметь высокую радиационную стойкость, а в узлах трения космических объектов они должны иметь минимальную летучесть в вакууме.

При трении, когда исключается возможность гидродинамического расклинивания поверхностей с помощью смазок, наличие защитных пленок, предотвращающих схватывание твердых тел, приобретает решающее значение. При граничном трении, помимо физической связи, смазывающие материалы (СМ) с металлом образуют граничные пленки (типа металлических мыл) как результат химического взаимодействия активных металлов (Sn, Cu, Zn и др.) и жирных кислот, содержащихся в СМ, а также вторичные структуры в виде тонких адгезионных пленок: частиц графита, сульфидов и т. д. Эти пленки могут непрерывно создаваться при трении благодаря окружающей активной среде, осуществляющей смазочное действие. Повышение температуры в зоне контакта снижает вязкость СМ, уменьшает толщину смазочного слоя и может приводить к разрушению граничной пленки. Тем не менее, как показывает современный опыт использования СМ, процесс изнашивания сопрягаемых поверхностей необязательно связан с показателем смазочной способности, так как довольно часто может

обуславливаться и другими факторами. Поэтому при определении смазочной способности в первую очередь обращается внимание на особенности физико-химических процессов, протекающих в зоне динамического контакта твердых тел и обуславливающих интегральный эффект - смазочное действие, а также на установление зависимости поведения этих процессов от физического состояния и химического состава поверхностей трения и СМ.

Применение СМ различного типа и природы является одним из эффективно развиваемых в последние годы путей реализации высокой смазочной способности масел, без которых невозможна длительная и устойчивая работа трибосопряжений. Значительная роль в осуществлении долговечности и стабильности таких узлов трения в широком диапазоне нагрузок и скоростей отводится СМ, использующим в качестве присадок слоистые (ламеллярные) твердые смазки [2]. К числу таких веществ наряду с хорошо изученным графитом относятся дихалькогениды d-переходных металлов 4-6-й групп периодической системы элементов (дисульфиды и диселениды молибдена, вольфрама и т. д.), имеющие гексагональную структуру кристаллической решетки типа  $2H-MoS_2$ . Смазочный эффект таких присадок обусловлен структурно-механическими свойствами граничных слоев, которые образуются в зоне фрикционного контакта и претерпевают непрерывные изменения в процессе трения.

При использовании твердых слоистых смазок со структурой типа  $2H-MoS_2$ , даже при их незначительной толщине и больших контактных давлениях все сопутствующие трению процессы локализуются в пленке твердой смазки [3]. Толщина такой пленки оказывает значительное влияние на коэффициент трения, зависимость которого в различных условиях определяется видом деформации в контакте и может быть падающей, возрастающей и т. д. Существует критическая толщина твердосмазочной пленки, при превышении которой триботехнические характеристики перестают зависеть от толщины и достигают значений, характерных для

трения блочных материалов [4]. В результате толщина твердосмазочных пленок играет важную роль в обеспечении высокой износостойкости и несущей способности трибосопряжения, и ее выбором можно в значительной степени пассивно управлять антифрикционными свойствами трибосопряжения.

В настоящее время хорошо известно, что дихалькогениды d-переходных металлов обладают наилучшими антифрикционными свойствами в вакууме и инертных газах. Наиболее изучены и широко применяются в этих условиях дисульфиды молибдена и вольфрама, особенностью данных материалов является кристаллическая структура слоистого типа, в которой атомы базисной плоскости прочно связаны между собой, а взаимодействие между плоскостями осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что по одной из теорий и определяет их смазочные свойства [5]. В вакууме и инертных газовых средах дисульфид молибдена сохраняет смазочные свойства вплоть до температуры диссоциации (более 1000 °С). Дисульфид молибдена обладает очень высокой радиационной стойкостью и теплопроводностью, несущей способностью (до 2800 МПа), и сохраняет антифрикционные свойства в вакууме до температур 800°С. Еще большей термостойкостью на воздухе обладает дисульфид вольфрама, на поверхности деталей  $WS_2$  образует пленку, крайне стойкую к воздействию агрессивных сред и втрое большей несущей способностью. В вакууме  $WS_2$  способен работать до температур более 1300°С.

В промышленности получения дисульфидов молибдена и вольфрама из природного сырья очень трудоемкий процесс. Дисульфид молибдена образует молибденит – минерал темного цвета. Содержание  $MoS_2$  в руде составляет 0,5 % [6]. Путем тонкого измельчения руды, а также с помощью обработки материала различными химическими веществами, получают молибденитовые концентраты, с содержанием 85-95 %  $MoS_2$  [7]. В результате дальнейшего тонкого измельчения с флотацией, обработки

плавиковой и соляной кислотами и другими реагентами, получают продукты состава мас. %: 0,04  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,03  $\text{MgO}$ ; 0,05  $\text{CaO}$ ; 0,01–0,06  $\text{SiO}_2$ ; 99,5–99,85  $\text{MoS}_2$ . Дополнительное измельчение в струйных мельницах, полученного порошка с размером частиц 10–250 мкм, позволяют использовать его в качестве смазывающего материала. Аналогичным методом, из минерала тунгстенит, получают дисульфид вольфрама, который значительно реже встречается в земной коре, чем молибденит. На рисунке 1 представлены микрофотографии дисульфида молибдена, полученного на месторождении в Онтарио, толщина протяженных пластинок  $\text{MoS}_2$  составляет несколько микрон.

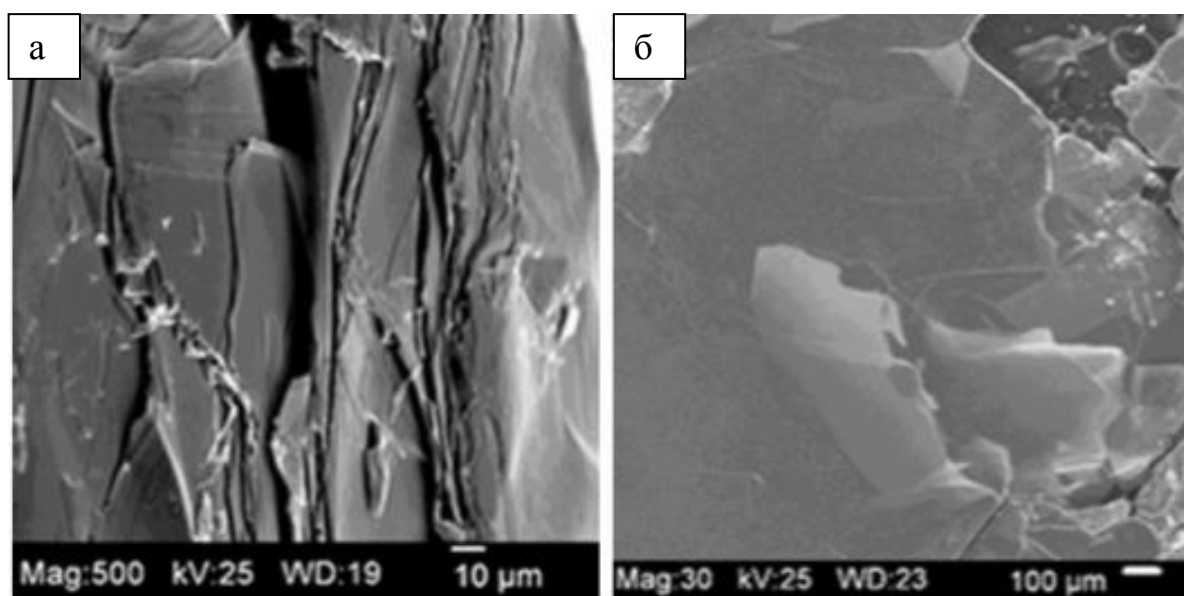


Рисунок 1 – Микрофотографии дисульфида молибдена, полученного из природного сырья [8]

Путем дополнительного измельчения микронных порошков дисульфидов молибдена и вольфрама, достигают снижения линейных размеров пластинок, а также расслаивание частиц на тонкие слои. С экономической точки зрения, дальнейший помол порошков с размером частиц 1-7 мкм, нецелесообразен, в связи с наступлением динамического равновесия между измельчением и коалесценцией частиц. С учетом того, что пленка дисульфида молибдена толщиной 25 нм состоит из 40 слоев и

содержит 39 скользящих поверхностей [2], снижение толщины пленки приведет к сокращению количества элементарных слоев, участвующих в скольжении, и, соответственно, снижению усилия сдвига слоев относительно друг друга. Таким образом, минимальное трение будет обеспечивать частица дисульфида, состоящая из двух элементарных слоев.

Объектом повышенного внимания стали, открытые в 1992 году Решефом Тенне, неорганические фуллереноподобные (Inorganic Fullerene-like, IF) частицы дисульфидов  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Данные материалы нашли перспективное применение в качестве смазочных материалов [9]. Частицы дисульфида, полученные путем взаимодействия частиц оксида вольфрама и сероводорода, имели выраженную слоистую структуру и близкую к сферической форму (рисунок 2). Средний размер частиц составлял 120 нм. Результаты работ [10-12], посвященных изучению трибологических свойств подобных частиц, показали преимущество IF-частиц по сравнению с микронными порошками в снижении коэффициента трения и износа.

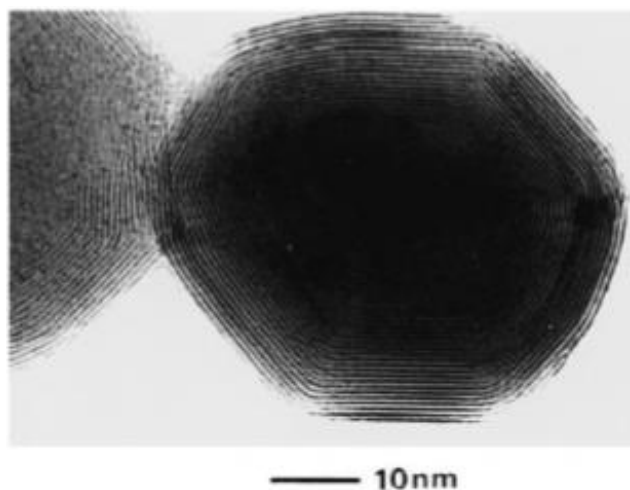


Рисунок 2 – Микрофотография IF- $\text{WS}_2$  [12]

Работы в области синтеза дисульфидов вольфрама и молибдена за последние 20 лет показали, что снижение размеров частиц и толщины покрытий с правильной ориентацией слоев дисульфида позволяет существенно улучшить их трибологические свойства. Наилучшими



противоизносными свойствами по сравнению с промышленными микронными порошками обладают наночастицы дисульфида, толщина отдельных частиц которого составляет несколько десятков нанометров

Улучшение триботехнических свойств природного дисульфида молибдена осуществляется его очисткой от абразивных примесей, а также добавкой в него различных легирующих элементов. Особое место отводится исследованию трибологических свойств исходного дисульфида молибдена при интеркалировании различными элементами. Существенно увеличивается долговечность дисульфидмолибденовых пленок при нанесении их, в комплексе, с пленками из других веществ на твердый подслои.

Согласно современным представлениям в области высокотемпературных твердых смазок, применяемых в вакууме и на воздухе, следует, что большинство этих веществ содержит наиболее активные химические элементы (металлоиды): фтор, серу, кислород, селен. Несмотря на то что эти химические вещества сами по себе обладают достаточно небольшим сопротивлением сдвигу при перемещениях, широкий опыт использования таких химических соединений показывает, что основное их назначение при фрикционном взаимодействии заключается в том, что в процессе трения на участках фактического контакта при высоких температурах в результате термотриботехнических превращений происходит освобождение этих веществ в активной форме (в виде атомов и ионов). В результате при их взаимодействии с поверхностями металлов образуются защитные пленки химически активных соединений (фториды, сульфиды и оксиды) с низким сопротивлением сдвигу. Этим обеспечиваются защита от схватывания материалов поверхностей трения и снижение коэффициента трения.

Другим путем пассивного управления трением и повышения смазочной способности масел, развиваемым в последние годы, является введение в них в качестве присадок слоистых твердых веществ, образующих

в масле коллоидные растворы и маслорастворимые соединения [13]. Специфичность действия масел с соединениями такого типа проявляется в том, что для них характерен определенный индукционный период, после которого наиболее заметно проявляется их эффективность. Продолжительность этого периода зависит как от состава и строения модификатора трения, так и от условий его испытания.

Для объяснения низкого трения смазочных материалов с твердыми слоистыми веществами высказывалось много гипотез и предположений. Наиболее общей из них, с позиции которой можно объяснить механизм смазочного действия не только ламеллярных твердых веществ, но и высокомолекулярных линейных полимеров, до сих пор остается гипотеза.

Для обеспечения низкого трения твердых смазочных материалов поверхностная энергия по плоскостям их спайности или поверхностям двухмерных молекул (ламелей) должна быть низкой, а взаимодействие между плоскостями - достаточно слабым [14]. Непременным условием является также отсутствие достаточно высоких потенциальных барьеров и относительное постоянство значений потенциальной энергии предполагаемых плоскостей скольжения. Это требование предполагает, что атомы или молекулы адсорбированных химических соединений могут при определенных условиях легко перемещаться по поверхности, представляют собой, так называемый двухмерный газ (или двухмерную жидкость). Такое поведение возможно для физически адсорбированных молекул и маловероятно в случае хемосорбции [15]. Поэтому если при физической адсорбции поверхностная энергия снижается и при размещении молекул в межслоевых пространствах увеличивается расстояние между плоскостями, то коэффициент трения должен снижаться. Если же адсорбирующиеся молекулы или атомы вступают в химическое взаимодействие с находящимися в контакте поверхностями, то они препятствуют легкому их

скольжению относительно друг друга и таким образом увеличивают коэффициент трения и износ.

Такой подход позволяет достаточно хорошо объяснять, как низкое, так и высокое трение ламеллярных твердых веществ в различных условиях их работы. Опыт показывает, что влияние этих условий существенным образом сказывается как на энергии связи между плоскостями скольжения, так и на характере адсорбционного взаимодействия молекул и их способности к легкой миграции по трущимся поверхностям, т. е. в целом на антифрикционных свойствах ламеллярных смазочных материалов.

Совершенно очевидно, что для эффективной защиты поверхностей трения, необходимо наличие в их зоне контакта такой смазочной системы, которая бы удовлетворяла вышеприведенным доводам. В этом не последнюю роль играют современные нанотехнологии, позволяющие значительно усилить, например, уникальные антифрикционные свойства дисульфидов вольфрама и молибдена в сочетании с другими химическими активными элементами и соединениями при граничной смазке в маслах.

Данное направление исследований заключается в том, что необходимо создать такую композицию, которая не изменяла бы свойств масла, не задерживалась масляным фильтром, оседала бы на трущихся поверхностях, а конкретно, в наиболее нагруженных местах и одновременно заполняла бы увеличенные сверх меры зазоры. В этом направлении было проведено множество работ.

## 1.2 Методы получения дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена

### 1.2.1 Гидротермальный метод

Применение гидротермального метода, позволяет получить вещества и соединения различной породы, так же и в наноструктурном состоянии. В основе гидротермального метода лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде и водных растворах, при повышенных температуре и давлении. Основные параметры, определяющие как свойства образующих продуктов, так и кинетику протекающего процесса, являются величина давления в системе, начальное значение рН среды, а так же температура и продолжительность синтеза. Синтез выполняется в герметичных стальных цилиндрах – автоклавах. Автоклавы способны, с высокой продолжительностью времени, выдержать высокие температуры и давление [16]. Частицы дисульфидов молибдена и вольфрама получали путем выдерживания реагентов в автоклаве при температуре 180–240 °С от 12 до 48 часов. Для получения дисульфидов молибдена и вольфрама, гидротермальным синтезом, основными веществами являлись соли молибденовой и вольфрамовой кислот и серосодержащие вещества. При химическом взаимодействии, кроме целевого продукта, происходит образование ряда побочных продуктов в твердой и газовой среде, что создает необходимость в дальнейшем отмывании и сушке продуктов синтеза. В большинстве случаев, полученные дисульфиды образуют аморфную структуру, что приводит к необходимости дополнительной термической обработки, для их полной кристаллизации.

В работе [17], с использованием реагентов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  и  $\text{H}_4\text{O}_4\text{SiW}_{12}$ , был проведен синтез наностержней  $\text{MoS}_2$ . Реакционную смесь, после выдержки в течение 24 часов при 220 °С в автоклаве, промывали этанолом, щелочью и дистиллированной водой, затем в течении 12 часов, сушили в вакууме. По результатам рентгенофазового анализа, полученный

продукт содержал фазы ромбоэдрического и гексагонального дисульфида молибдена. Средний диаметр и длина стержней составляет 30 и 450 нм, соответственно.

При добавлении  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  к смеси  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CSNH}_2$  в гидротермальных условиях, происходит образование сферических частиц в виде волокон с неоднородной поверхностью диаметром 500 нм, направленных по нормали к поверхности [18].

Авторами [19,20] синтезированные из различных реагентов наночешуйки  $\text{MoS}_2$ , применялись в качестве основы для электродов литий-ионных батарей высокой емкости. В [19] получение композиционных частиц из микросфер углерода и наночешуек  $\text{MoS}_2$ , осуществляли путем прокаливании при 800 °С продуктов гидротермального взаимодействия сульфокарбамида и молибдата натрия. Для получения дисульфида вольфрама и молибдена, авторы [21] осуществляли синтез с использованием вольфрамата и молибдата аммония,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  и щавелевую кислоту. Исходные смешанные вещества выдерживали в автоклаве при 200 °С в течении 24 часов до образования раствора. В атмосфере аргона, для удаления побочных газообразных продуктов и кристаллизации дисульфидов, образовавшийся раствор подвергался термической обработке при 500–600 °С. По данным рентгенофазового анализа, после термической обработки, продукт гидротермального синтеза полностью кристаллизуется и содержал фазу гексагонального дисульфида молибдена. Нанотрубки имели диаметр порядка 200 нм [21].

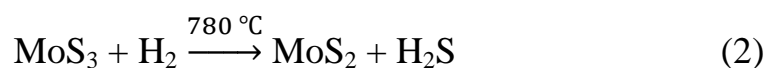
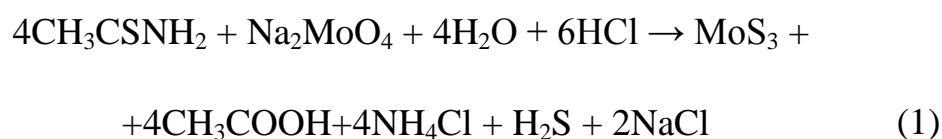
Из выше указанного, получение дисульфида молибдена и вольфрама, методом гидротермального синтеза, обладает следующими преимуществами: широкое использование реагентов и изменение условий получения, позволяет управлять размером частиц, структурой и фазовым составом полученных дисульфидов; синтез частиц разнообразной морфологии и дисперсности; простота метода.

Несмотря на превосходства, технологическая эффективность метода обладает существенными недостатками: невысокая производительность; большое количество компонентов продукта, что приводит к необходимости его очистки с целью выявления целевого продукта; большая продолжительность сушки продуктов синтеза (от 5 до 11 часов).

### 1.2.2 Метод осаждения из раствора

В отличие от гидротермального синтеза, в методе осаждения из раствора, для получения дисульфидов, химические реакции протекают в условиях без повышения давления растворителя в реакционной среде. Данный метод характеризуется высокой селективностью, что делает возможным производить стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам. Основной проблемой данного метода является коалесценция полученных наночастиц [22]. Как и в гидротермальном методе, реагентами могут служить тиомолибдаты аммония и натрия, вольфраматы, молибдаты и серосодержащие соединения, а продукты синтеза, из-за аморфности структуры, также нуждается в дополнительной термической обработки.

В работе [23], полученного методом осаждения из раствора, отмечено применение дисульфида молибдена в качестве противоизносной и антифрикционной добавки в жидкие смазочные материалы. Продукт получен через стадию восстановления  $\text{MoS}_3$ , образующегося в атмосфере водорода в результате взаимодействия серосодержащего агента и молибдата натрия:



В других работах [24.25] в качестве прекурсора применялся раствор тиомолибдата аммония, для получения дисульфида молибдена в водном растворе. Восстановителем служил гидразин, в качестве реакционноспособного агента. После растворения в воде  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  реагировал с установленным количеством  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Также было отмечено, что образование дисульфид молибдена протекает при pH 7 до 10. При высоких pH в продукте отмечаются следы  $\text{MoO}_2$ , при низких значениях образуется аморфный  $\text{MoS}_3$ .

Метод осаждения из раствора обладает схожими с гидротермальным методом преимуществами и недостатками, за исключением длительного термостатирования в автоклаве. Зачастую, непосредственно после синтеза, образуются трисульфиды вольфрама и молибдена, и для получения дисульфидов требуется стадия восстановления при высоких температурах в инертной среде. Также на получение продукта значительное влияние оказывает значение водородного показателя.

### **1.2.3 Метод сульфидирования**

Получение дисульфидов молибдена и вольфрама данным методом осуществляется путем сульфидирования металлов или оксидов металлов в токе серосодержащих веществ (сероуглерод, сероводород), так и непосредственным синтезом из элементов. Протекание процесса происходит при высоких температурах, кроме того, используемые для сульфидирования газы ядовиты и токсичны. Также особенностью данного метода является то, что от размера частиц металла или оксида металла, наблюдается зависимость дисперсности конечного продукта.

В работе [26] после стадии сульфидирования, были получены IF частицы  $\text{WS}_2$ , путем использование электровзрывного нанопорошка вольфрама. Смешанный нанопорошок металла с  $\text{CS}_2$  и  $\text{CCl}_4$  обрабатывали ультразвуком. Затем, после высушивания, продукт подвергался

прокаливанию в течение 2 часов при 350–900 °С в атмосфере аргона. В результате происходило образование наносфер сложного состава с оболочкой из дисульфида и ядром из металлического вольфрама. Было установлено, что образование наносфер W/WS<sub>2</sub> происходит в интервале температур прокаливания 380–600 °С, присутствие наносфер ниже 350 °С не было обнаружено. Выше 700 °С происходит образование пластинок гексагонального WS<sub>2</sub>.

Сульфидирование оксидов широко применяется для получения дисульфидов переходных металлов. Авторами [27-29] нанопроволочки оксида вольфрама, используемые в качестве прекурсора, подвергали сульфидированию парами серы при 900 °С в течение 4 часов или в токе водорода при 950 °С [27]. Дисульфид вольфрама, полученный термообработкой нанопроволочек при 600 °С, имел в составе фазы WS<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>. После синтеза дисульфиды имели выраженную игольчатую структуру и ширину около 40 нм [28]. При взаимодействии смеси сероводорода, аргона и азота с наночастицами MoO<sub>3</sub> при 450 °С, происходит образование продукта, в составе которого присутствуют фазы дисульфида и непрореагировавшего оксида молибдена. В работе [29] смесь из оксида молибдена и серы соотношением 1:2 измельчали в планетарной мельнице в течение 24 часов, затем массовое соотношение оксида и серы довели до соотношения 1:5. Измельченную смесь в течение 2 часов выдерживали в атмосфере аргона при 700 °С. В конечном результате, были синтезированы нанопластины гексагонального дисульфида молибдена толщиной 10 нм и шириной 100 нм.

Очевидными недостатками метода сульфидирования является протекание синтеза в среде ядовитых и токсичных серосодержащих газов (CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) и высокая температура синтеза (700–950 °С).



## **1.2.4 Ультразвуковое диспергирование макроскопических частиц в растворах**

Механическое диспергирование для получения наночастиц не получило достаточно широкого распространения из-за очень высокой энергоёмкости.

Более того, для веществ слоистого строения возможно самопроизвольное диспергирование твердых тел в жидкой фазе. Слоистые вещества, например,  $\text{MoS}_2$  характеризуются слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между отдельными слоями Mo-S-Mo. Поэтому молекулы растворителя, проникая между слоями вещества, увеличивают межслоевое расстояние, взаимодействие между слоями ослабевает и под действием тепловых колебаний становится возможным отрыв наночастиц от поверхности макрофазы. Так, обнаружено, что дисульфиды молибдена и вольфрама диспергируют в ацетонитриле с образованием бислойных частиц нанометрового размера.

Ультразвуковая обработка дисперсной системы с крупными частицами твердого вещества также может приводить к образованию наночастиц. Нанокристаллы слоистого вещества  $\text{MoS}_2$  имеют дискообразную форму с дискретными «магическими» размерами диска. Предполагается, что для устойчивая наночастица  $\text{MoS}_2$  минимального размера, представляет собой наименьший кристаллит, сохраняющий гексагональную симметрию макроскопического кристалла. Такой кристаллит состоит из двух слоев иода по семь атомов и двух слоев свинца.

## **1.3 Жидкие консистентные смазывающие материалы с использованием наночастиц $\text{WS}_2$ и $\text{MoS}_2$**

В настоящее время проводятся множество исследований, целью которых, является увеличение качества пластичных смазочных материалов за счёт расширения диапазонов нагрузочного, температурного и скоростного

применения, а так же, повышения их работоспособности во времени. Изменение характеристик смазочной среды даёт возможность повысить надёжность трибосопряжений, а также, увеличить межремонтный период, в некоторых случаях даже восстановить изношенные детали, посредством введения дополнительных добавок [13]. Поэтому, проблема разработки новых смазочных композиций, которые способствуют повышению износостойкости и снижению трения, путём введения дополнительных функциональных добавок, является актуальной.

Для повышения несущей способности смазочного слоя предложено много полярно-активных и химически активных веществ, которые, в ряде случаев, не решают проблемы окончательно. Решению данной проблемы посвящено большое количество работ, связанных с целенаправленным введением антифрикционных, противоизносных и восстанавливающих дисперсных компонентов которые в отличие от срабатывающихся полярно-активных и химически активных веществ не подвергаются десорбции и не приводят к коррозионно-механическим разрушениям поверхностей трения. Кроме того, дисперсные добавки могут быть использованы совместно с поверхностноактивными веществами.

Модифицирование наночастицами жидкие смазочные материалы, прежде всего, направлено, на повышение эффективности триботехнических свойств смазок, определяющих эффективность их использования, для обеспечения оптимального функционирования узлов трения. При этом, в зоне контакта деталей узлов трения, наночастицами формируется разделительный слой, при котором происходит препятствие между взаимодействующими деталями. Под действием сдвиговых напряжений и контактных давлений, наночастицы способны изменять микрорельеф в контактной зоне, заполнив микронеровности поверхностей трения и, тем самым, уменьшают величину контактного давления. От состава смазочной среды значительно зависит характер образования разделительных слоев. В

частности, компоненты смазки способны оказывать пластифицирующее воздействие на наночастицы, способствуя их деформированию без разрушения.

Под действием контактных давлений и температур, сформированные наночастицами, противоизносные разделительные слои обладают высокой стойкостью к разрушению. Поэтому, перспективным, является использование смазочных жидкостей, модифицированных наночастицами, в тяжело нагруженных узлах трения.

В работе [30], в качестве объектов исследования были выбраны смазочные композиции на основе моторного масла М8В (ГОСТ 10541-78), и пластичного смазывающего материала «Литол-24», с добавлением дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями, концентрация частиц в жидких и консистентных материалах составляло 5мас.%. Основные эксплуатационные характеристики смазки Литол-24: высокая коллоидная, химическая и механическая стабильность, водостойкость даже в кипящей воде, при нагревании не упрочняется. Он имеет работоспособность при температуре  $-40...+120$  °С, кратковременно сохраняет работоспособность при температуре 130 °С. Для диспергирования порошков в смазке, «Литол-24» растворяли в гексане. С применением ультразвуковой ванны, перед испытанием на трение, проводили диспергирование порошков в масле в течении 20 мин. Испытания производили на высокотемпературном трибометре PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-S-АХ0000 фирмы «CSEM» (Швейцария) по методике «шар на диске». В качестве контролера служил шар 3мм диаметром из сплава ВК. Образцами для трения использовались диски – сталь 45, 4мм высотой и 30мм диаметром.

Смазка «Литол-24» без добавления порошков показывает нестабильный коэффициент трения, с увеличением до 0,48, среднее значение коэффициента трения 0,16. Более стабильное значение и снижение

коэффициента трения ( $\mu_{\text{сред.}} = 0,14$ ) в консистентной смазке вызвано применением 5мас.% наноразмерного дисульфида вольфрама. Добавление дисульфида молибдена в смазку показывает наилучшие характеристики, со стабилизацией коэффициента трения на значении 0,8 на протяжении всего испытания. Снижение износа происходит благодаря образованию плакирующей пленки при добавлении дисульфидов вольфрама и молибдена в консистентную смазку.

Не столь существенное влияние на коэффициент трения оказывает применение порошков с наноразмерными слоями в масле. Добавления дисульфида вольфрама и молибдена положительно влияют на износостойкость тела, для всех образцов наблюдается колебания коэффициента трения, среднее значение с добавками и чистого масла примерно одинаково и составляет около 0,113.

В работе [31] проводились исследования триботехнических характеристик нанотрубок дисульфидов молибдена ( $\text{MoS}_2$ ), диаметр НТ находится в диапазоне 100 – 150 нм, тогда как длина составляла до 3мкм, в сочетании с противоизносными, противозадирными, детергентами и диспергирующими средствами в составе базового масла, используемом в этом исследовании PAO 4, имеющим вязкость 24,6 мм<sup>2</sup>/с при 40 ° С и 4 мм<sup>2</sup>/с при 100 ° С. Используемое базовое масло и добавки, в данном исследовании, были смешаны со следующими смесями: 1) PAO 4 с 2% ZDDP (цинкдиалкилдитиофосфат) противоизносной присадки - обозначается как PAO + AW; Та же смесь, дополнительно смешанная с 5% нанотрубок - обозначаемая PAO + AW + NTs; 2) PAO4 с 2% активной сернистой олефиновой добавкой, называемой PAO + EP. Эта же смесь дополнительно смешивалась с 5% нанотрубок - PAO + EP + NTs; 3) PAO4 с 5% сукцинимидным диспергатором - обозначается как PAO + disp. Дополнительно смешивалась с 5% нанотрубок - PAO + disp + NTs.

Применение наночастиц в смазочных материалах, при наличии других сосуществующих добавок, может существенно повлиять на их производительность. В работе [32] сообщается, что наночастицы IF-MoS<sub>2</sub> теряли свои смазочные свойства, при добавлении к полностью сформулированным смазочным материалам, из-за присутствия диспергаторов, которые препятствовали образованию трибопленок наночастиц на трущихся поверхностях. Это обусловлено чрезмерной адсорбцией диспергаторов на выпускаемые частицы MoS<sub>2</sub>, которые препятствуют адгезии трибопленок. С другой стороны, противоизносная присадка ZDDP, содержащая элементы цинка и фосфора, также исследовалась в комбинации с WS<sub>2</sub>. Авторы наблюдали синергетический эффект между двумя добавками, испытанными в масле PAO при 100 ° C. Результаты теста смеси ZDDP / WS<sub>2</sub> показали уменьшение износа в 5 раз меньше, чем 1мас.% ZDDP и на ~ 25% меньше трения, чем 1мас.% WS<sub>2</sub>. Из этого был сделан вывод о том, что WS<sub>2</sub> усиливает противоизносные свойства ZDDP, а ZDDP защищает частицы WS<sub>2</sub> от окисления и повышает свойства снижения трения. В аналогичной работе было обнаружено, что наночастицы MoS<sub>2</sub>, так же оказывают положительное влияние на предварительно сформированные трибопленки ZDDP [33].

Трибологические испытания проводились по методике «шар на диске» с использованием трибометра SRV® (Optimol Instruments Prüftechnik GmbH, Германия), где, образцами испытаний были стальные шарики и диски AISI 52100 с твердостью 850 HV10 и шероховатость Ra = 0,05 мкм. Шар нагружался и совершал возвратно-поступательное движение относительно неподвижного стального диска, смазываемого маслом, создавая условия скольжения. Частота колебаний составляла 10 Гц, а ход 1,5 мм, что дает среднюю скорость скольжения 0,04 м / с. Установленная нагрузка 25 Н. Все испытания проводились в течение 2 ч. при 40 ° C.

Результаты представлены в виде фрикционного сканирования в зависимости от времени (рисунок 3). Важно отметить, что погрешности, представленные на кривых трения, представляют среднее из трех испытаний, и можно сказать, что воспроизводимость результатов была очень хорошей для всех условий испытаний, за исключением добавок PAO + EP. Как и было отмечено ранее многими исследованиями [34,35], самый низкий коэффициент трения 0,05 был достигнут для базового масла, смешанного только с НТ (рисунок 3а). Наличие добавки AW не влияет на производительность базового масла с точки зрения трения, а добавление НТ к этой смеси снижает коэффициент трения до 0,10. Снижение до более низких значений ( $\sim 0,05$ ) требует наличия, хорошо зарекомендовавшей себя, трибопленки ZDDP, как показано с предварительным испытанием теста с использованием ZDDP и последующим добавлением НТ. Присутствие добавок EP приводит к ухудшению характеристик по сравнению с базовым маслом, как показано на рисунке 3б. Однако добавление НТ к этой смеси способно улучшить и стабилизировать коэффициент трения до значения 0,11. Причина плохой работы PAO + EP может быть связана с слишком мягкими условиями, достигнутыми в трибоконтакте SRV, недостаточным для активации добавки. С другой стороны, ожидается, что присадка EP не будет уменьшать коэффициент трения, поскольку она главным образом защищает поверхность от износа. Рисунок 3в показывает немного более высокое трение для базового масла, добавленного с диспергатором. Тем не менее, НТ выполняли свою функцию как модификаторы трения, и их добавление к смеси приводило к уменьшению трения до 0,10.

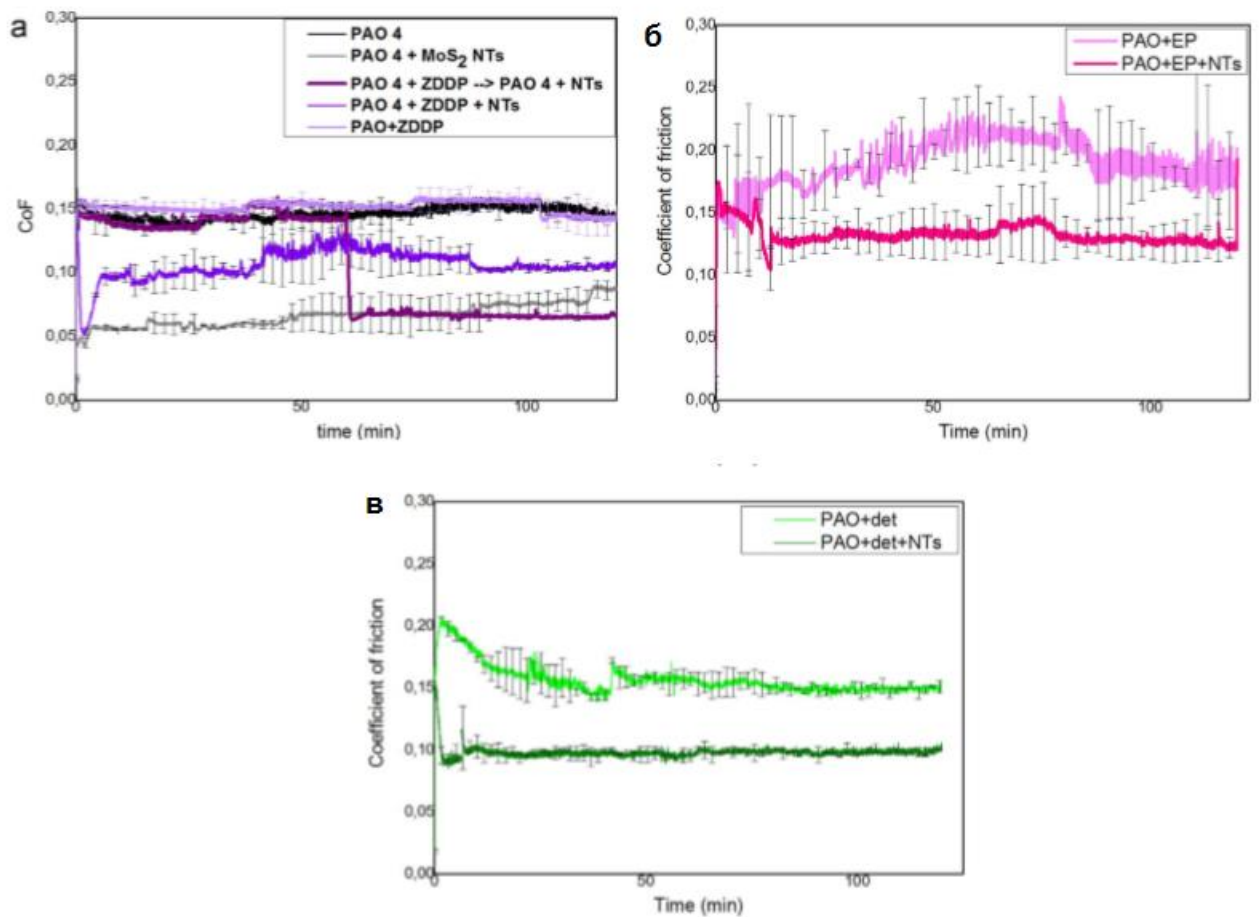


Рисунок 3 – Результаты трибологических испытаний SRV а) эталонное масло PAO, PAO + NT, PAO + AW и PAO + AW + NT; б) PAO + EP и PAO + EP + NTs; в) PAO + det и PAO + det + NTs [31]

При исследовании, MoS<sub>2</sub> демонстрируют превосходные противоизносные свойства в сочетании с любыми выбранными добавками. Однако механизмы образования трибопленок различаются в зависимости от сопутствующей добавки.

Так же, в работе [36] были проведены сравнительные трибологические исследования смазывающего масла, с добавками слоистого нанопорошков дисульфида вольфрама 2H-WS<sub>2</sub> с размером 0,7 мкм, и полученных методом самообразования в автоклаве, наностержней WS<sub>2</sub> размеры которого примерно равны 10-15 нм в диаметре и 0,1-2 мкм в длину. Концентрация добавок в масле составляла 2 мас. %

Трибологические исследования проводились с использованием четырехшариковой машины трения MMW-1. Испытания на трение и износ проводились со скоростью вращения 1200 об/мин и при различных нагрузках 170, 245 и 320 Н, и длительности испытания 30 минут. Шарики диаметром 12,7 мм, используемые в испытаниях, были изготовлены из закаленной подшипниковой стали GCr15 с твердостью 61 HRC. Коэффициент трения регистрировался автоматически тензодатчиком.

Диаметр износа шариков, при добавлении в масло наностержни WS<sub>2</sub>, был меньше при различных нагрузках (таблица 1) в течение 30 мин. Диспергирующий агент не изменял диаметр изнашиваемого шва. Поэтому масло с наностержнями WS<sub>2</sub> обладало более высокой противоизносной прочностью, чем базовое масло и масло с 2H-WS<sub>2</sub>.

Таблица 1 – диаметр износа образцов

	Базовое масло			Масло + 2H-WS <sub>2</sub>			Масло + наностержни WS <sub>2</sub>		
	170	245	320	170	245	320	170	245	320
Нагрузка, Н	170	245	320	170	245	320	170	245	320
Диаметр износа, мм	0,257	0,623	0,689	0,473	0,515	0,635	0,385	0,409	0,508

На начальном этапе испытания разница диаметра износа между базовым маслом и маслом с 2H-WS<sub>2</sub> было небольшим. После 10 мин испытаний, работающие в масле добавки 2H-WS<sub>2</sub>, показывали меньшее трение по сравнению с базового масла без добавки. Кроме того, во время всего скольжения, диаметр износа масла с наностержнями WS<sub>2</sub> всегда намного меньше, чем у масла с добавлением 2H-WS<sub>2</sub>. Можно увидеть, что с увеличением добавки наностержня WS<sub>2</sub> в базовом масле, диаметры износа шва стальных шариков значительно уменьшается, чем при добавлении 2H-



WS<sub>2</sub>. На рисунке 4 можно увидеть, что масло с наностержнями WS<sub>2</sub> дает более стабильный и меньший коэффициент трения, чем другие. Добавление наностержней WS<sub>2</sub> в базовое масло значительно снижает коэффициент трения. Кроме того, коэффициент трения относительно стабилен в течение всего испытания, чего нет в случае масла без добавок.

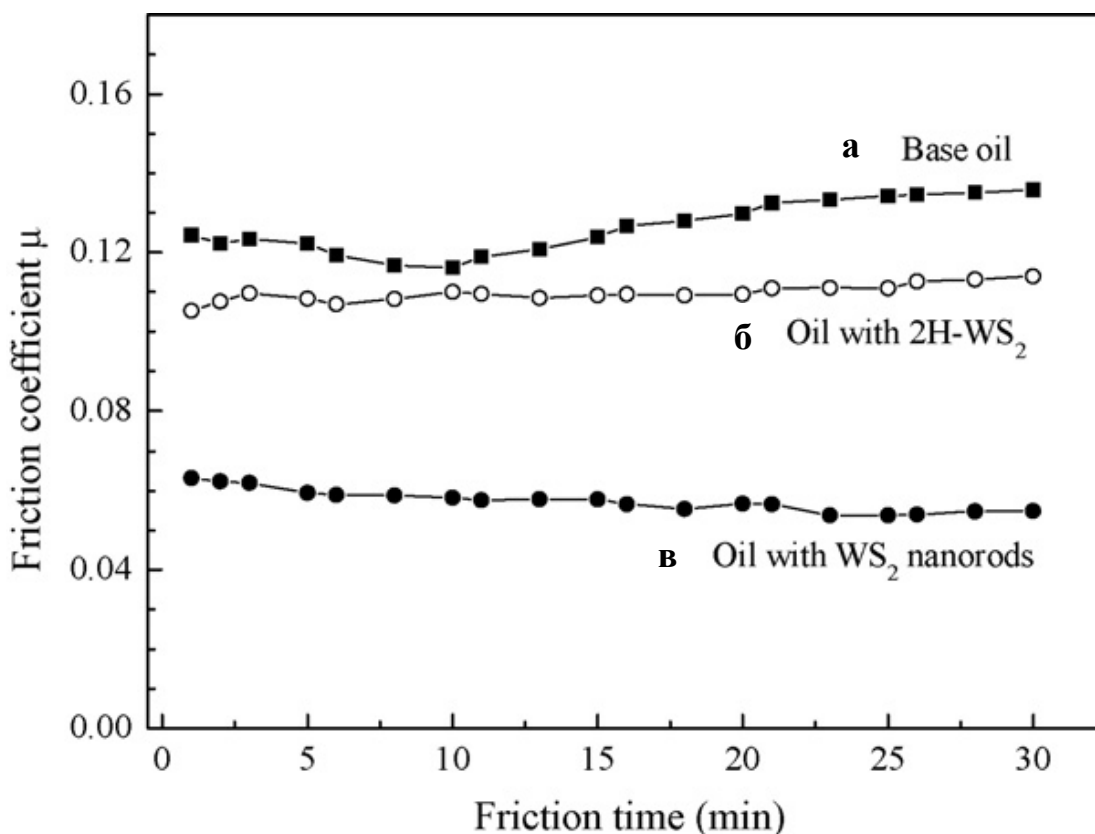


Рисунок 4 – изменение коэффициентов трения: а) масло без добавок; б) масло + 2H-WS<sub>2</sub>; в) масло + наностержни WS<sub>2</sub> [36]

WS<sub>2</sub> наностержни с диаметром 10-15 нм и длиной 0,1-2 мкм изготовленные путем самопреобразования в автоклаве, показывают лучший результат трения и износостойкость, по сравнению с базовым маслом и при добавлении в него слоистого 2H-WS<sub>2</sub>.

В другой работе, авторами [37] в качестве добавок к маслам и смазкам использовали нанокристаллические порошки слоистых 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-WS<sub>2</sub>, синтез которых выполнен методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) с последующим отжигом в вакууме [38, 39]. Для смазочных

композиций на основе масла И-20 с участием указанных нанокристаллических порошков применяли также углеродные многостенные нанотрубки, полученные методом CVD. Для сравнения трибологических свойств смазочных композиций в качестве добавок использовали микронные порошки природного 2H-MoS<sub>2</sub> (ДМ-1, ТУ 48-19-133-75) и 2H-WS<sub>2</sub>, синтезированного из элементов в стехиометрических соотношениях[40].

Для приготовления композиций на основе масла И-20 с участием нанокристаллических 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-WS<sub>2</sub>, а также углеродных многостенных нанотрубок (1, 2 % масс., соотношение указанных компонентов – 1:1) использовали ультразвуковую ванну типа УЗВД-6.

На основе базовой бентонитовой смазки («АЗМОЛ Бентол», ТУ У 23.2-00152365-219:2006 производство ВАТ «АЗМОЛ», Украина) изготовлена смазка с добавками нанокристаллического 2H-MoS<sub>2</sub> (a = 0,3159 нм, c = 1,232 нм, d = 3,7 нм; d = 10,7 нм) – «Бентол5М».

Триботехнические свойства масел и смазок с добавками порошков 2H-MoS<sub>2</sub> и 2H-WS<sub>2</sub> изучали в различных условиях трения: четырехшариковая машина трения (ЧШМТ, шары – из стали ШХ15, диаметр – 12,7 мм, твердость – HRC 60, нагрузка — 200, 400 и 600 Н, время испытаний – 1 ч, определяли также диаметр пятна изнашивания); автоматизированный трибологический комплекс с динамической нагрузкой (длительность испытаний – 45 мин, нагрузка – 30 Н, определяли силу трения и показатели износа плоского образца на участках квазистатического и динамического режимов нагружения)[41].

По данным рентгеновских исследований синтезированные нанокристаллические порошки дисульфидов молибдена и вольфрама являются гомогенными и не содержат примесей посторонних, в том числе и рентгеноаморфных, фаз (2H-MoS<sub>2</sub> – a = 0,3136 нм, c = 1,258 нм, d = 2,7 нм; d = 9,4 нм; 2H-WS<sub>2</sub> – a = 0,31565 нм, c = 1,2480 нм, d = 3,8 нм; d = 17 нм).

Результаты исследований триботехнических свойств смазочных композиций на основе масла И-20 с участием микронного порошка природного  $2\text{H-MoS}_2$ , нанокристаллических  $2\text{H-MoS}_2$  ( $a = 0,3136(1)$  нм,  $c = 1,258$  нм,  $d = 2,7$  нм;  $d = 9,4$  нм),  $2\text{H-WS}_2$  ( $a = 0,31565$  нм,  $c = 1,2480$  нм,  $d = 3,8$  нм;  $d = 17$  нм), углеродных многостенных нанотрубок, а также композиций указанных нанокристаллических порошков  $2\text{H-MoS}_2$ ,  $2\text{H-WS}_2$  с углеродными нанотрубками (соотношение – 1:1, концентрация добавок в масле И-20 – 1, 2%) представлены на рисунке 5.

Введение указанных нанокристаллических добавок приводит к улучшению триботехнических показателей по сравнению с аналогичными данными в случае использования добавок микронного порошка природного дисульфида молибдена. Если за базовые показатели взять трибологические характеристики композиций с добавками последнего, то улучшение трибологических показателей смазочной композиции на основе масла И-20 с добавками нанокристаллического  $2\text{H-MoS}_2$  более существенны, чем в случае нанокристаллического  $2\text{H-WS}_2$  [42]. Для смазочных композиций с участием нанокристаллических  $2\text{H-MoS}_2$ ,  $2\text{H-WS}_2$  и углеродных нанотрубок показатели износа находятся между аналогичными данными для масла И-20 с добавками нанокристаллических  $2\text{H-MoS}_2$  и  $2\text{H-WS}_2$ . При этом использование в качестве добавок смесей нанокристаллических  $2\text{H-MoS}_2$ ,  $2\text{H-WS}_2$ —углеродных многостенных нанотрубок (1, 2% масс.) приводит к уменьшению показателя износа в квазистационарном режиме нагружения и его увеличению – в динамическом.

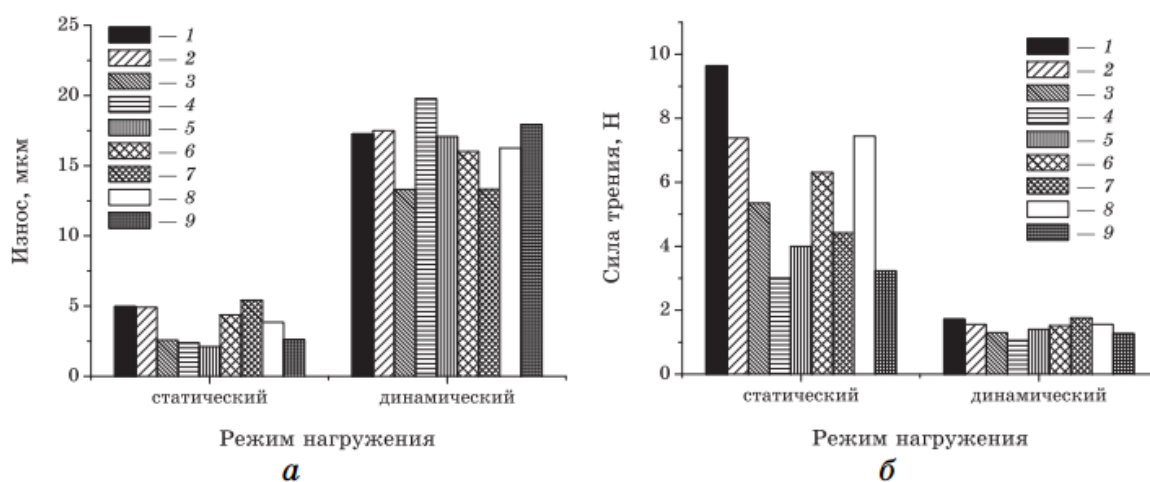


Рисунок 5 – Триботехнические характеристики (а – износ; б – сила трения) смазочных композиций на основе масла И-20: 1 – базовое масло И-20; 2 – с добавками микронного порошка 2H-MoS<sub>2</sub>; 3 – нанокристаллического 2H-MoS<sub>2</sub>; 4 – 1% смеси углеродных нанотрубок и указанного нанокристаллического 2H-MoS<sub>2</sub>; 5 – 2% смеси углеродных нанотрубок и нанокристаллического 2H-MoS<sub>2</sub>; 6 – 2% углеродных нанотрубок; 7 – 1% углеродных нанотрубок; 8 – нанокристаллического 2H-WS<sub>2</sub>; 9 – 1% смеси углеродных нанотрубок и указанного нанокристаллического 2H-WS<sub>2</sub> [37]

Известно, что значения оптимальных концентраций твердосмазочных добавок в смазочных композициях отличаются для квазистационарного и динамического режимов нагружения [43]. В данном случае увеличение концентрации одного компонента (нанокристаллического 2H-MoS<sub>2</sub>) значительно улучшает трибологические свойства в квазистационарных условиях нагружения, а другого (углеродных нанотрубок) – в динамических (рисунок). Откуда следует, что соотношение концентраций нанокристаллических компонентов в смазочных композициях является существенным фактором, оптимизация которого может быть использована для создания универсальной (с точки зрения условий эксплуатации) смазочной композиции с улучшенными триботехническими характеристиками. Следует отметить, что при интенсивных ультразвуковой обработке смазочных композиций и трибохимических процессах возможно

образование нанокompозитов «углеродные многостенные нанотрубки-нанокристаллические дисульфиды молибдена, вольфрама», что требует дальнейших исследований.

Вероятно, переход от микронных порошков к нанокристаллическим  $2\text{H-MoS}_2$  и  $2\text{H-WS}_2$ , особенно к их композициям с углеродными многостенными нанотрубками, позволяет нейтрализовать известное отрицательное влияние серы на процессы износа. Можно полагать, что в этих обстоятельствах большую роль начинают играть трибохимические процессы с участием нанокристаллических  $2\text{H-MoS}_2$  и углеродных нанотрубок, что приводит к существенным отличиям в триботехнических характеристиках в результате изменений процессов структурообразования в приповерхностных слоях пар трения в сравнении с таковыми для микронных порошков природного  $2\text{H-MoS}_2$ .

К настоящему времени отсутствуют сведения о применении в качестве добавок нанокристаллических порошков  $2\text{H-MoS}_2$  к бентонитовым смазкам. Бентонитовая смазка «АЗМОЛ Бентол» (ТУ У 23.2-00152365-219:2006) не содержит добавок для улучшения трибологических свойств, что существенно ограничивает возможности ее использования, в первую очередь для оборудования, эксплуатируемого в экстремальных условиях нагружения (например, в металлургической промышленности). В связи с чем исследованы бентонитовые смазки «АЗМОЛ Бентол», содержащие различные концентрации нанокристаллических порошков  $2\text{H-MoS}_2$  в качестве твердосмазочных добавок. На основе базовой бентонитовой смазки «АЗМОЛ Бентол» с добавками нанокристаллического  $2\text{H-MoS}_2$  изготовлена смазка «Бентол 5М», некоторые результаты ее лабораторно-стендовых испытаний представлены на рисунок 6. Откуда следует, что введение нанокристаллического  $2\text{H-MoS}_2$  в бентонитовую смазку практически не влияет на ее реологические и физико-химические свойства, при этом существенно улучшаются трибологические показатели полученной

смазочной композиции. По большинству триботехнических показателей бентонитовая смазка «Бентол 5М» не уступает известным зарубежным бентонитовым смазкам, а по некоторым показателям имеет заметно лучшие характеристики.

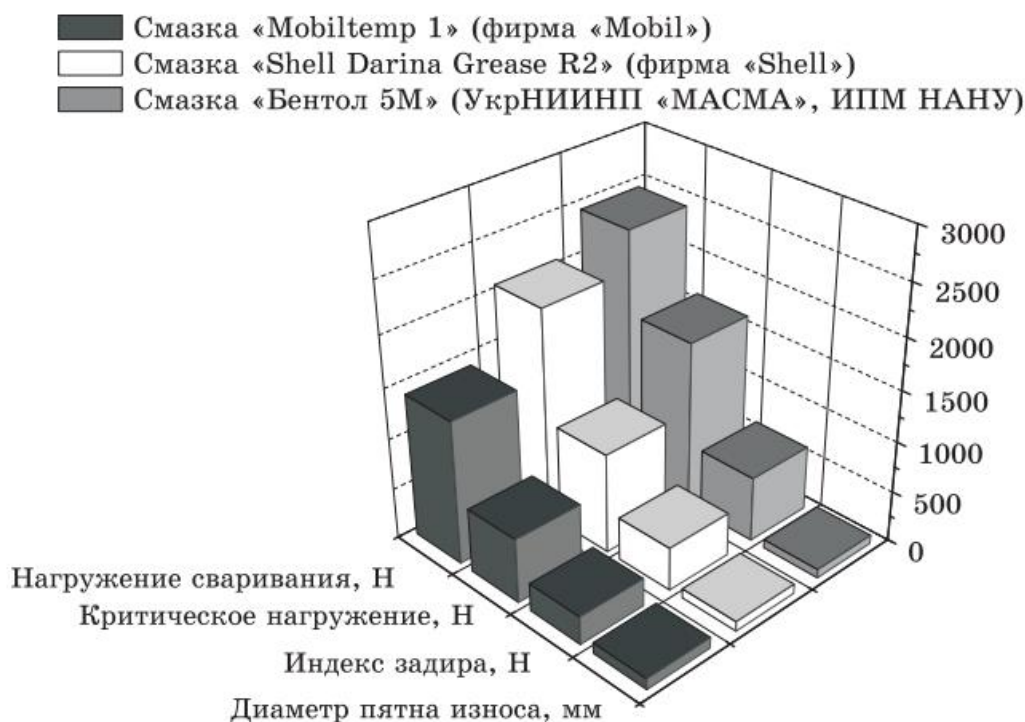


Рисунок 6 – Триботехнические характеристики бентонитовых смазок [37]

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

В работе [44] была изготовлена нанокомпозитная пленка WS<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>, на основе которой были проведены системы твердой / жидкой смазки, путем объединения пленок WS<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> с космическими маслами MAC и CPSO, обладающие низкой летучестью, высоким индексом вязкости, широкой рабочей температурой и низкой температурой застывания. Масла были

предоставлены Государственной ключевой лабораторией твердых смазочных материалов Института химической физики Ланьчжоу.

Для осаждения нанокompозитных пленок  $WS_2 / MoS_2$  в работе использовалось радиочастотное распыляющее оборудование и композитная мишень  $WS_2-MoS_2$  (диаметр 80 мм и массовое соотношение 1/2). Для испытания трибологических характеристик и анализа состава и структуры пленки были выбраны подложки из стали AISI 440C ( $\varnothing 25$  мм  $\times$  4 мм) и n-типа Si (100). Стальные подложки устанавливались под мишенью на вертикальном расстоянии 80 мм, после этого композитные пленки  $WS_2-MoS_2$  распыляли при давлении Ar 5,0 Па и времени осаждения 12 мин. Масла MAC и CPSO были покрыты на предварительно осажденных поверхностях пленкой  $WS_2-MoS_2$  для образования гомогенного масляного слоя. Рассчитанная толщина масляного слоя составляла около 20 мкм для двух масел.

Трибологические испытания композитной пленки  $WS_2-MoS_2$  и систем смазки твердого тела / жидкости проводили с помощью шарового трибометра в вакууме при комнатной температуре (10<sup>-4</sup> Па, 30% относительной влажности,  $20 \pm 5$  ° C). Диски представляли собой твердые / жидкие смазочные системы или пленки  $WS_2-MoS_2$ , в качестве контролера использовали стальной шар AISI 440C (HRC ~ 60, Ra ~ 0,1 мкм и диаметром 8 мм). Нормальная нагрузка составляла 3 N, что соответствует теоретическому давлению Герца 0,25 ГПа. Скорость вращения составляла 1000 об/мин для всех испытаний, равная линейной скорости 0,52 м/с. Каждое испытание на трение повторяли три раза при тех же условиях, чтобы проверить повторяемость результатов.

Первые были исследованы трибологические свойства композитной пленки  $WS_2-MoS_2$  в вакууме. Рисунок 7а показывает, что пленка  $WS_2-MoS_2$  обладает хорошей смазывающей способностью со средним коэффициентом трения 0,05 и временем износа около  $8,0 \times 10^5$  циклов, что намного больше,

чем у чистой пленки  $WS_2$  [45]. Хорошее трибологическое поведение пленки  $WS_2-MoS_2$  связано с ее плотной микроструктурой, которая может эффективно препятствовать контакту пленки с окружающей атмосферой и, следовательно, эффективно уменьшать трение.

Затем было исследовано трение и износ двух составных систем в условиях вакуума. На рисунке 7б видно, что средние коэффициенты трения были 0,11 для MAC и 0,14 для CPSO. Смешивание с пленками  $WS_2-MoS_2$ , коэффициенты трения для обеих комбинированных систем твердое / жидкое уменьшались, что хорошо видно из рисунка 7в и 7г. Более того, было продемонстрировано, что система  $WS_2-MoS_2 + MAC$  демонстрировала значительно лучшие показатели снижения трения, чем система  $WS_2-MoS_2 + CPSO$ . Во время исследования система  $WS_2-MoS_2 + MACs$  демонстрировала особенно стабильный и низкий коэффициент трения (среднее значение 0,06). Однако для системы  $WS_2-MoS_2 + CPSO$  наблюдалась тенденция к повышению коэффициента трения (среднее значение 0,08).

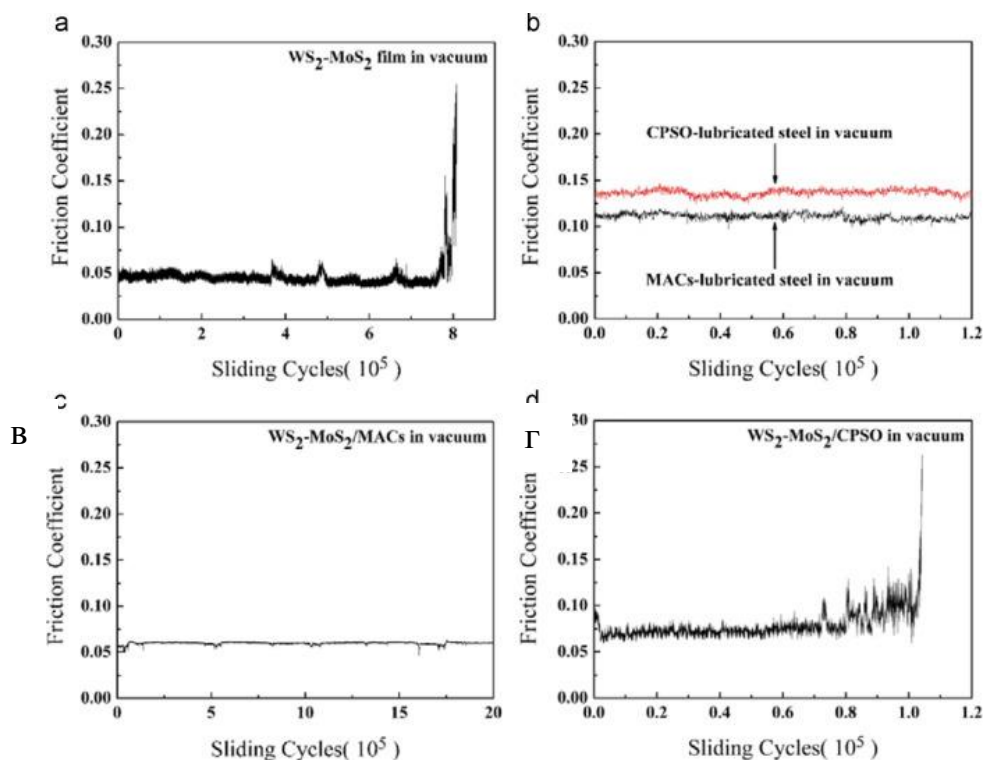


Рисунок 7 – Трибологические исследования: а)  $WS_2-MoS_2$  в вакууме; б) CPSO и MAC; в)  $WS_2-MoS_2 + MAC$ ; г)  $WS_2-MoS_2 + CPSO$  [44]



Нанокompозитная пленка  $WS_2-MoS_2$  была осаждена методом RF-распыления, который показал превосходное трибологическое поведение, чем чистая пленка  $WS_2$ . Системы с твердыми / жидкими двойными смазочными материалами были реализованы путем комбинирования пленок  $WS_2-MoS_2$  с двумя специфическими маслами, в том числе с MAC и CPSO. Трибологические характеристики системы  $WS_2-MoS_2 + MAC$  были намного лучше, чем у систем  $WS_2-MoS_2 + CPSO$ . Для системы  $WS_2-MoS_2 + MAC$  хорошие свойства смазки и противоизноса были в основном связаны с синергетическим смазочным эффектом твердых и жидких смазочных материалов.

#### **1.4 Допирование наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена нанодисперсными металлами и оксидами металлов.**

Области использования твердых смазочных материалов постоянно растут, интенсивно развиваются также исследования, связанные с улучшением их триботехнических свойств путем модифицирования. Смазки на основе дисульфидных покрытий молибдена и вольфрама обычно ограничиваются условиями применения, например, на кристалл  $MoS_2$  легко влияют вода с образованием  $MoO_3$ , дисульфид молибдена чувствителен к внешним воздействиям, а его твердость низкая, что вызывает более высокий коэффициент трения и короткий срок службы. Ранее использовались различные стратегии для устранения недостатков: при производстве изменяли напряжения смещения осаждения, давления газа и так далее. Хотя основные вопросы, особенно ограниченный срок службы, остались. Модифицирование активно влияющими на механохимические процессы на поверхностях трения металлами и веществами существенно улучшает триботехнические характеристики твердосмазочных материалов со структурой типа  $2H-MoS_2$ . Улучшение износостойкости в сухих или влажных условиях было достигнуто путем легирования дисульфидов вольфрама и

молибдена металлами [46-49], неметаллическими элементами или различными соединениями. До некоторой степени присутствие этих примесей помогло улучшить механические свойства пленки и устойчивость к окислению. Но, так же, избыточное количество легирующей примеси может привести к ухудшению свойств пленки. Среди большинства, Ti-легированные покрытия MoS<sub>2</sub> привлекли большое внимание из-за значительного улучшения стойкости к окислению и трибологических характеристик во влажном воздухе. Такие покрытия хорошо проявлялись в различных процессах сверления, формования и резки.

Авторами [50], для улучшения трибологического качества MoS<sub>2</sub>, в условиях высокой влажности были созданы композитные покрытия с совмещенными легированными Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> методом несбалансированной магнетронной системой распыления. В отличие от результатов, полученных в покрытии Ti/MoS<sub>2</sub> или Pb/MoS<sub>2</sub> [51,52], совместные легированные композиционные покрытия Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> показали более низкий коэффициент трения и более длительный срок службы как в влажной, так и в вакуумной среде, чем у однодопинговых. Основная цель этого исследования состояла в том, чтобы исследовать влияние солегирующих элементов Pb-Ti на микроструктуру, механические свойства и трибологические характеристики покрытия.

Ряд композитных покрытий Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> с различным содержанием Pb осаждался на нержавеющей стали 304 и кремниевой пластине синхронно с помощью системы несбалансированного магнетронного распыления Teer UDP-650. Система распыления была объединена с одной мишенью Ti, одной мишенью Pb и двумя целевыми мишенями дисульфида молибдена. Все цели были распылены с помощью силы постоянного тока. Субстраты сначала очищали ультразвуком в ацетоне и спиртовой ванне в течение 20 мин, а затем сушили в азоте. Перед нанесением покрытия подложки были вытравлены ионами Ag<sup>+</sup> в вакуумной камере для удаления поверхностных загрязнений.

Затем на подложку наносят титановый промежуточный слой толщиной около 0,2 мкм, для улучшения адгезии между покрытием и подложкой. Последней стадией было осаждение основной массы композитных покрытий Pb-Ti/MoS<sub>2</sub>. Во время процесса осаждения контроль состава покрытия был достигнут путем применения постоянной плотности мощности постоянного тока на мишенях Ti и MoS<sub>2</sub> и настройки плотности мощности на мишени Pb. Образцы обозначали как покрытия Run № 1-6 (покрытие Run 1 относится к образцу Ti/MoS<sub>2</sub> и Run 2-6 покрытия Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> с различным целевым током Pb), параметры процесса осаждения композиционных покрытий Pb-Ti / MoS<sub>2</sub> показаны в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры процесса осаждения композитных покрытий Pb-Ti / MoS<sub>2</sub>.

Run №	1	2	3	4	5	6
Magnetron current (A), MoS	0.8					
Magnetron current (A), Ti	0.2					
Magnetron current (A), Pb	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

Трибологические исследования покрытий проводились по методике «шар на диске» на воздухе с высокой относительной влажностью 75% и в режиме вакуума. На рисунке 8а показаны результаты, на которых видно, что покрытие Run № 1 (Ti/MoS<sub>2</sub>) имеет самый высокий коэффициент трения со значением 0,12, чем другие покрытия Run № 2-6. При низком уровне легирующей примеси (1,7 мас. % Pb) коэффициент трения композитного покрытия постепенно уменьшается примерно на 0,11. При дальнейшем увеличении содержания Pb коэффициент трения непрерывно снижается до минимального значения 0,065 для 6,3 мас. % Pb (покрытие Run 4) и после этого увеличивается с дальнейшим увеличением содержания Pb. Однако

покрытие Run № 6 демонстрирует более низкий коэффициент трения, чем у образцов Run № 1. Это указывает на то, что легированный Pb и Ti улучшают трибологические свойства однодоменных соединений в атмосферной среде. На рисунке б показаны средние скорости износа композитных покрытий Ti/MoS<sub>2</sub> и Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> после 20000 циклов скольжения при 75% относительной влажности. Рисунок 8б, показывает скорости износа композитных покрытий Ti/MoS<sub>2</sub> и Pb-Ti/MoS<sub>2</sub>, видно, что сначала снижаются значения скорости износа, а затем увеличиваются с увеличением содержания Pb. Покрытие Ti/MoS<sub>2</sub> имеет наивысшее значение  $6,37 \times 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> среди всех покрытий.

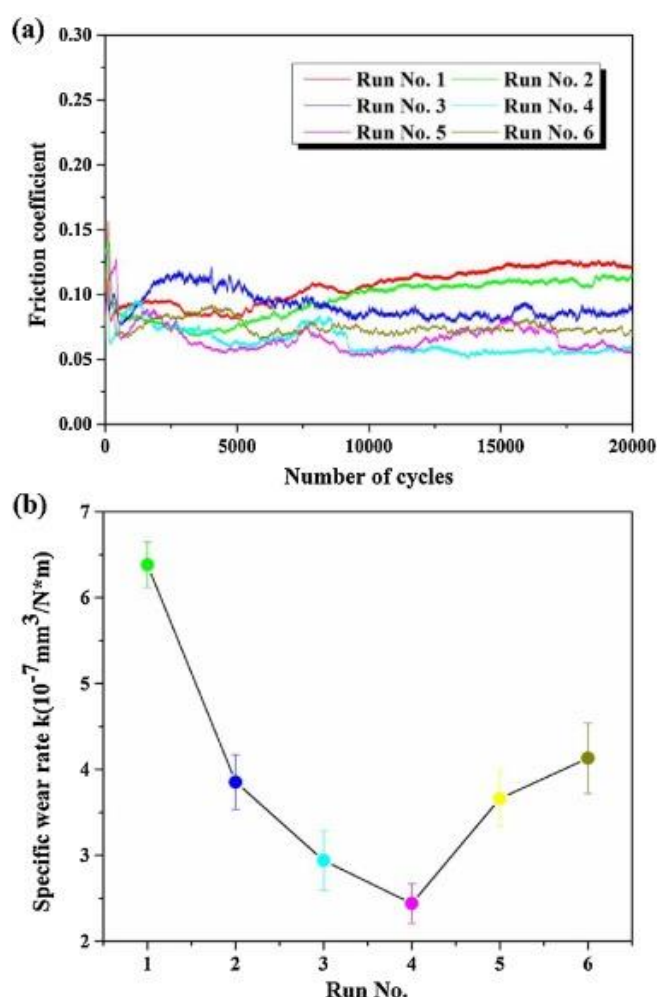


Рисунок 8 - Коэффициент трения (а) и соответствующие средние скорости износа (б) композиционных покрытий Ti/MoS<sub>2</sub> и Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> при относительной влажности 75% [50].

MoS<sub>2</sub> с легированием Ti может улучшить стойкость к окислению покрытия MoS<sub>2</sub>, поскольку этот Ti-элемент легко реагирует с молекулами воды и растворенным кислородом и образует компактную защитную пленку, которая замедляет процесс окисления. Более того, включение Pb в матрицу на основе MoS<sub>2</sub> может усилить уплотнение покрытия, которое препятствует проникновению кислорода и водяного пара в покрытие, а затем избегает окисления покрытия. Поэтому синергический эффект солегированных элементов Pb-Ti может изменить трибологические характеристики покрытия MoS<sub>2</sub> во влажном воздухе. В частности, наименьшая скорость изнашивания получается из композитного покрытия Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> с 6,3 мас. % Pb, что подтверждает, что композитные покрытия с содержанием Pb могут обладать отличными трибологическими характеристиками при высокой относительной влажности.

Автором, в работе [53] показаны сравнительные результаты трибологических свойств композитных покрытий на основе твердого смазочного материала WS<sub>2</sub>-Ti и TiN-WS<sub>2</sub>. Так же, в работе представлены результаты исследования чистых WS<sub>2</sub> и TiN покрытий, с целью анализа результатов и реализации улучшений, которые произошли в результате синтеза этих композитов.

Пленки осаждались с помощью магнетронной распылительной системы (CFUBM) с замкнутой областью постоянного тока, трибологические испытания проводились по методике «штифт на диске».

Четыре различных покрытия: WS<sub>2</sub> (A1), WS<sub>2</sub>-Ti (A2), TiN (A3) и TiN-WS<sub>2</sub> (A4) были нанесены на стальные диски AISI 1040 (диаметр 25 мм и толщина 8 мм), которые были использованы для трибологических испытаний.

Изменение коэффициента трения с расстоянием скольжения для различных покрытий представлено на рисунке 9. Чистое покрытие WS<sub>2</sub> (A1)

показало наименьший износ в трибологическом испытании, но после 115 метров коэффициент значительно увеличивался. Такое увеличение коэффициента трения покрытия на основе  $WS_2$  можно объяснить сочетанием таких факторов, как быстрое окисление покрытия, приводящее к таким продуктам, как  $WO_3$ , низкая твердость и низкая адгезия к субстрату. Добавление приблизительно 12% Ti к матрице  $WS_2$  уменьшало ее восприимчивость к атмосферному окислению. Такое сочетание компонентов также увеличивает твердость и адгезию покрытия к подложке. Все эти факторы привели к улучшению трибологических характеристик покрытия  $WS_2$ -Ti (A2), которое сохранило устойчивый коэффициент трения от 0,07 до расстояния скольжения 300 м.

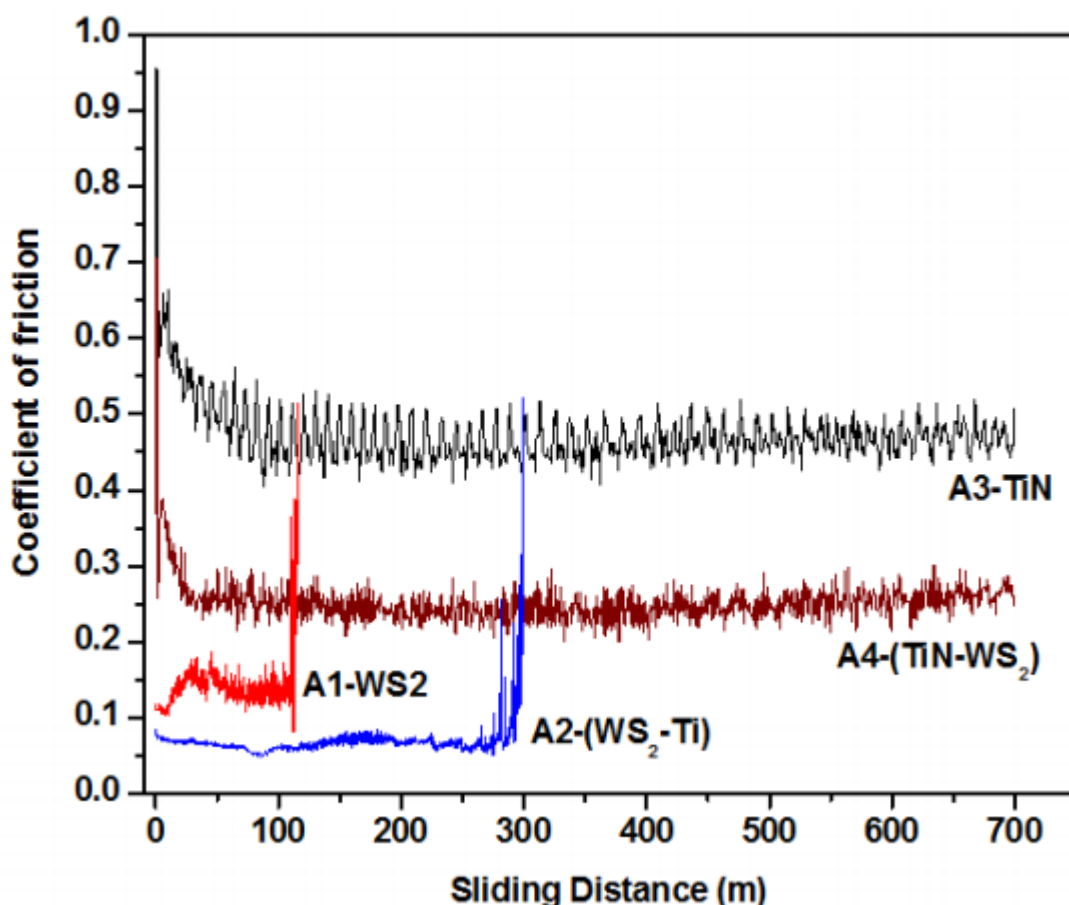
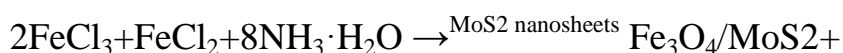


Рисунок 9 – Коэффициент трения для образцов:  $WS_2$  (A1),  $WS_2$ -Ti (A2), TiN (A3) и TiN- $WS_2$  (A4) [53]

Покрытие TiN показало стабильный коэффициент трения со средним значением 0,45, который сохранился на протяжении всего теста. С добавлением WS<sub>2</sub> к матрице TiN, колебания и значение коэффициента трения было уменьшились до 0,25. Хотя коэффициент трения композита WS<sub>2</sub>-Ti был ниже по сравнению с TiN-WS<sub>2</sub>, но последний образец превзошел его в плане выносливости трибологического пробега, достигая максимального предела испытания 700 м.

Для улучшения диспергирующих эффектов наночастиц, авторами [54] были изготовлены нанокомпозиты Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / MoS<sub>2</sub> путем осаждения наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на нанослоистый MoS<sub>2</sub>. Исследования трибологических свойств нанокомпозитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / MoS<sub>2</sub> проводились в водных и в биодизельных средах, сравнения с наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и нанослоистым MoS<sub>2</sub> отдельно. Триботесты были выполнены на четырехшариковом трибометре MQ800, каждый эксперимент проводился при нагрузке 294 Н и скорости вращения 1250 об / мин в течение 30 мин. В качестве испытательных образцов использовались стандартные шариковые подшипники E52100 GCr15 диаметром 12,7 мм и твердость 59-61 HRC в качестве испытательных образцов.

Синтез проводили в 50 мл деионизированной воды, последовательно добавляя 0,48 г MoS<sub>2</sub>, 5,40 г гексагидрата хлорида железа (FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) и 1,27 г хлорида железа (FeCl<sub>2</sub>). После растворения, в раствор по каплям добавляли 6 мл гидроксида аммония (NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) в ультразвуковом состоянии. Осадки центрифугировали, промывали деионизированной водой и сушили при 50 ° C в течение 24 часов. Затем были получены нанокомпозиты Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / MoS<sub>2</sub>. Наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были синтезированы аналогичной процедурой без MoS<sub>2</sub>. Наблюдались следующие реакции:





Диаметр наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  составляет  $\sim 10$  нм с очевидной агрегацией. При этом, диаметр  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на нанослоистом  $\text{MoS}_2$  составляет около 30-60 нм, что немного больше, чем у синтезированных в отдельности. Кроме того наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и нанослоистый  $\text{MoS}_2$  в нанокompозитах были лучше диспергированы, чем по отдельности.

Коэффициент трения и диаметр износа синтезированных частиц в качестве смазочных добавок, показаны на рисунке 10. С добавлением добавок, в водных и биодизельных средах, значения коэффициента трения и диаметра износа уменьшались, что свидетельствовало о хорошем смазывающем эффекте этих добавок. Для водной смазки максимальное снижение коэффициента трения составило 34,6%, и на 29,7% уменьшился диаметр износа с увеличением концентрации нанослоистого  $\text{MoS}_2$  и нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{MoS}_2$ . При превышении концентрации наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  более 0,6%, происходит увеличение значения коэффициента трения, так и диаметра износа. Так же, наблюдалось, что при смазке нанокompозитов  $\text{MoS}_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4$  с концентрацией, превышающей 0,3% в водных средах, диаметр износа имеет низкие значения, но показывает более высокий средний коэффициент трения, чем у нанослоистого  $\text{MoS}_2$ .



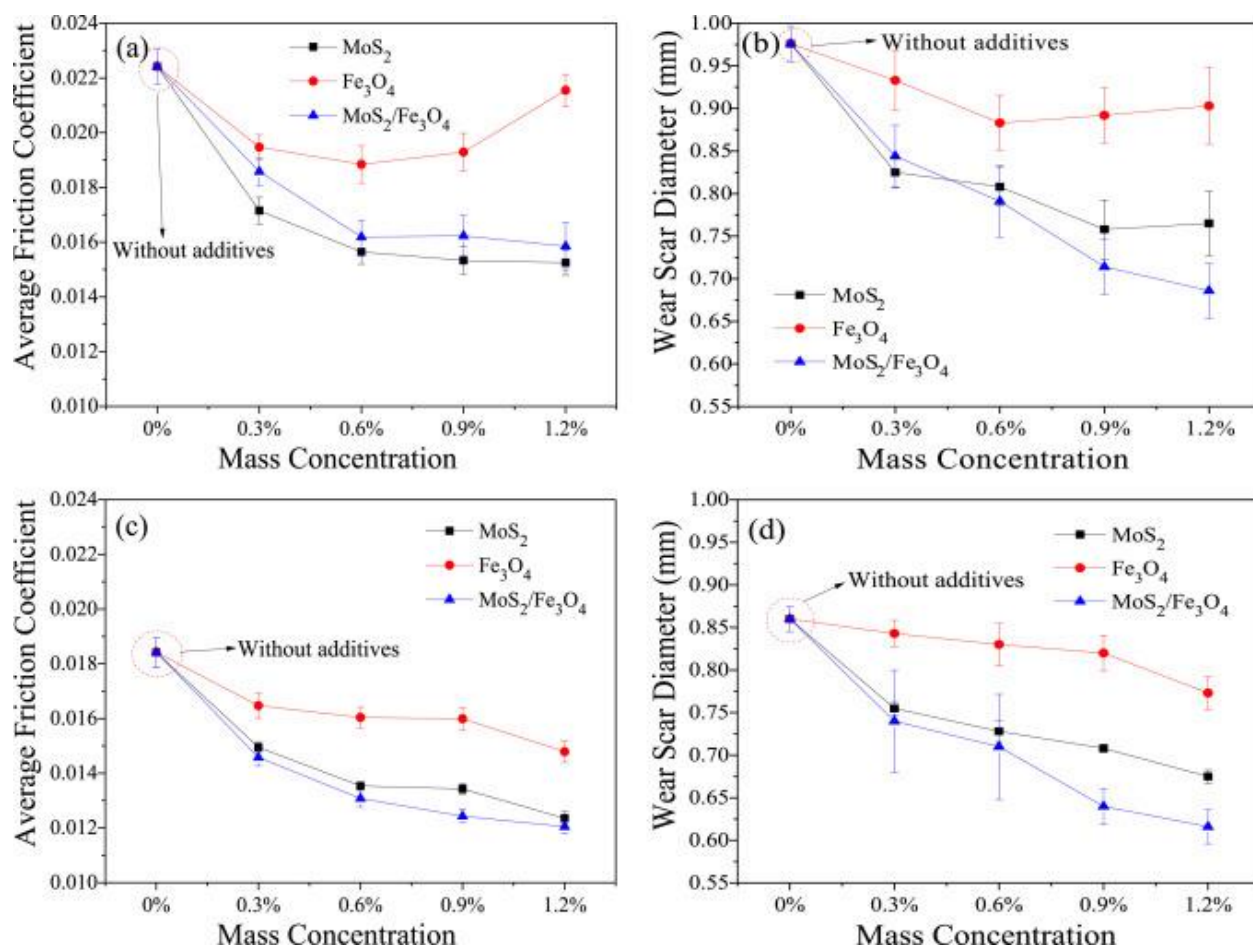


Рисунок 10 - Средний коэффициент трения и диаметр износа, в водных (а, б) и биодизельных (с, d) средах [54]

При трибологических исследованиях биодизельной смазки, средний коэффициент трения и диаметр износа уменьшались с увеличением концентрации нанослоистого MoS<sub>2</sub>, наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и нанокомпозитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / MoS<sub>2</sub>. Нанокомпозитная смазка Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / MoS<sub>2</sub> показали самый низкий средний коэффициент трения при той же концентрации добавок. Средний коэффициент трения и диаметр износа снизился на 34,6% и 28,4% соответственно с добавлением 1,2% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / MoS<sub>2</sub> нанокомпозитов. По сравнению с водной, биодизельная смазка показала лучшие результаты противоизносных характеристик.

## 2. Объекты и методы исследования

### 2.1 Получение нанопорошков вольфрама и молибдена методом электрического взрыва проводника

Метод электрического взрыва проводника, схема установки которого изображена на рисунке 11, были получены исходные для синтеза дисульфидов нанопорошки молибдена и вольфрама. В данной установке, ЭВП осуществляется с помощью LC-контура. Заряженный от источника энергии емкостной накопитель энергии  $C$  до напряжения  $U_0$ , коммутируется на взрываемый проводник с помощью разрядника  $P$ . Из осциллограмм тока и напряжения получают основную информацию о процессе взрыва (рисунок 12). Так как сопротивление проводника очень мало, при замыкании цепи разрядником  $P$  ток вначале определяется волновым сопротивлением контура. От полученной энергии, нагретый проводник начинает плавиться, и дальнейшее нагревание протекает в жидком состоянии до момента  $t_1$ . С этого момента проводник начинает бурно расширяться, теряет металлическую проводимость. Сопротивление проводника стремительно возрастает на несколько порядков, ток в контуре уменьшается. В момент  $t_2$ , при прекращении тока в цепи и паузы тока, напряжение конденсатора приложено к продуктам взрыва. С течением времени происходит расширение продуктов взрыва, при этом уменьшая свою плотность. В момент  $t_3$  происходит пробой продуктов взрыва и наступает вторичный разряд. В случае, если остаточное напряжение на конденсаторе мало или равно нулю, то вторичный разряд не возникает. В зависимости от условий взрыва, пробой может происходить в момент  $t_2$  или раньше, при отсутствии стадии паузы тока [55].

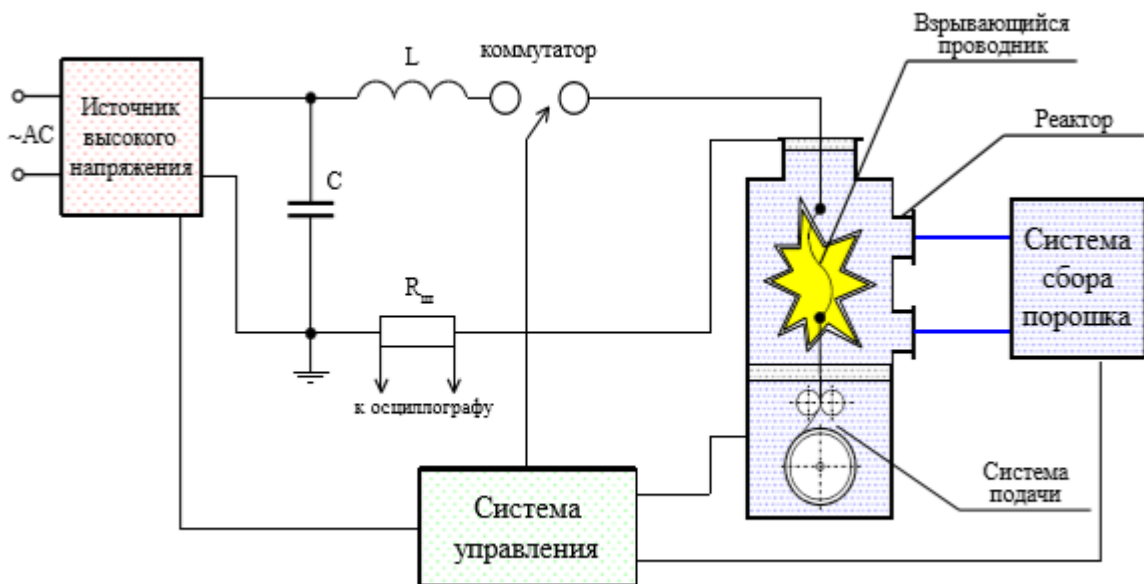


Рисунок 11 – Схема установки по получению нанопорошков металлов методом ЭВП

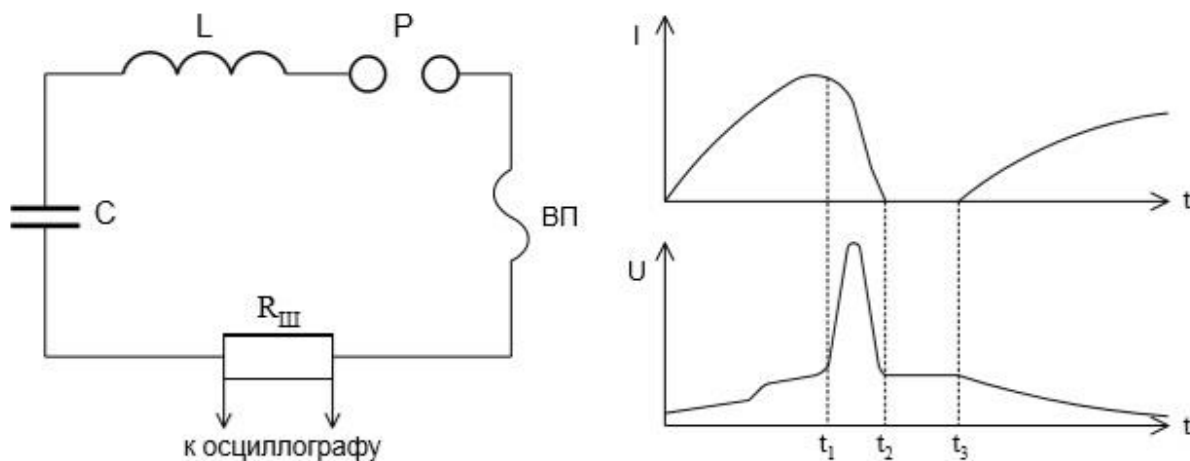


Рисунок 12 – Электрическая схема установки и характерные осциллограммы тока и напряжения

Параметры ЭВП определялись по формулам обобщенных переменных [26]:

$$\varepsilon = \frac{CU_0^2}{n^2 d^4 Z}; \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{l}{nd^2 Z}; \quad (6)$$

$$v = \frac{\sqrt{LC}}{d}, \quad (7)$$

где, C - емкость батареи, мкФ;

$U_0$  - зарядное напряжение батареи, кВ;

$n$  - число параллельных проводников;

$d$  – диаметр проводника, мм;

$Z$  - волновое сопротивление контура, Ом;

$l$  – длина проводника, мм;

$L$  - индуктивность разрядного контура, мкГн.

Электрический взрыв молибденовых и вольфрамовых проводников осуществляли при напряжении 28 кВ. Индуктивность контура и емкость батареи для молибдена и вольфрама составляли 0,64 и 0,76 мкГн и 2,26 и 3,31 мкФ, соответственно. Давление аргона во взрывной камере и сопротивление контуров составляло 0,2 МПа и 0,05 Ом, соответственно. Полученные нанопорошки металлов подвергались пассивированию на воздухе в течение 24 часов. После чего, в специальной камере заполненной аргоном, при содержании остаточного кислорода 3– 5 %, нанопорошки собирали и помещали в условно герметичную тару.

Исходным материалом для получения нанопорошков молибдена и вольфрама использовалась проволока соответствующего металла (проволока молибденовая ГОСТ 27266-87, проволока вольфрамовая ГОСТ 19671-91) диаметром 250 мкм. В работах [56,57], было отмечено, что снижение диаметра проволоки снижает производительность установки, с другой стороны повышает значение удельной введенной энергии и увеличивает дисперсность получаемых порошков. При варьировании длины взрываемого порошка, наблюдалось изменение значений введенной энергии и дисперсности порошков молибдена и вольфрама.

## **2.2 Получения дисперсных металлов и оксидов металла методом электроискрового диспергирования**

На рисунке 13 представлена схема экспериментальной установки для получения исследуемых образцов, состоящей из генератора электрических импульсов, фарфорового стакана ( $V = 1 \text{ дм}^3$ ), в который помещались

электроды, металлическая загрузка, рабочая жидкость. Под действием электрических импульсов между гранулами загрузки, находящимися в межэлектродном промежутке, возникало множество искровых разрядов, вызывающих эрозию гранул и электродов. В работе использовались два типа генераторов : с напряжением подаваемым на электроды  $U = 1000 \text{ В}$  и  $500 \text{ В}$  с частотой импульсов  $f = 700 \text{ Гц}$  и  $400 \text{ Гц}$  соответственно. В качестве электродов использовались стержни из железных прутков диаметром  $8 \text{ мм}$ . Расстояние между электродами составляло  $7 \text{ см}$ . В качестве металлической загрузки использовались железные гранулы диаметром  $0,5 - 0,7 \text{ см}$  массой  $300 \text{ г}$ . Рабочей жидкостью являлась перекись водорода. Объём используемой рабочей жидкости  $300 \text{ см}^3$ . Время обработки металлических гранул импульсными электрическими разрядами составляло  $3 \text{ минуты}$ . Образцы получали в виде суспензии. Затем производили отстаивание суспензии и выпаривание рабочей жидкости (воды, перекиси водорода) при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , до получения порошкообразной массы, которая просеивалась через сито  $63 \text{ мкм}$ .

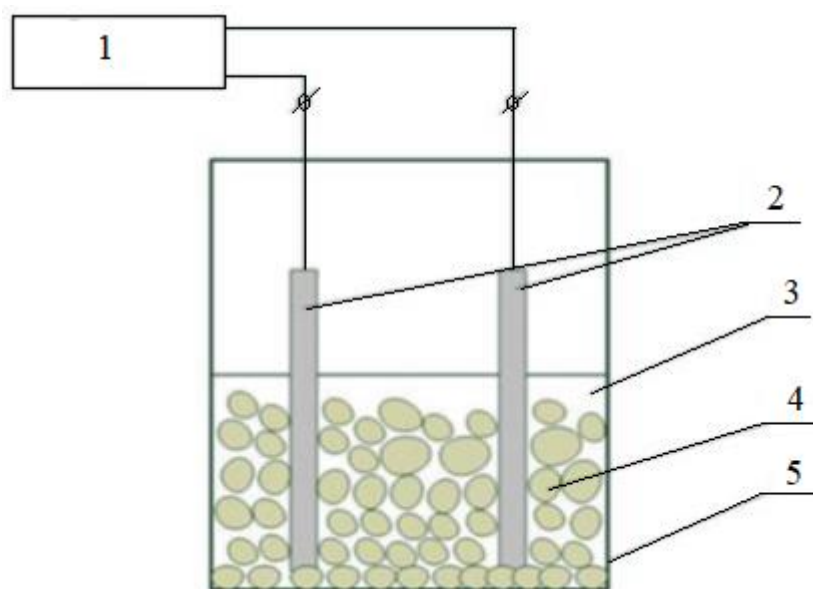


Рисунок 13 – Схема установки по получению нанопорошков металлов методом электроискрового диспергирования: 1-генератор импульсного тока; 2- металлические электроды; 3-рабочая жидкость; 4-металлические гранулы; 5- фарфоровый стакан

### 2.3 Методика получения наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена

Получение дисульфидов  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  осуществляли методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из нанопорошков молибдена и вольфрама, полученных электрическим взрывом. Пассивированный нанопорошок металла смешивался с элементарной серой марки «осч», просеянной через сито с размером ячейки 45 мкм. Синтез дисульфидов молибдена и вольфрама из элементов представляет следующие реакции:



Полученные порошки массой 50 г прессовали в цилиндрические образцы диаметром 30 мм. При массе образца 50 г и стехиометрическом соотношении компонентов масса серы составляла 12,9 г. Относительная плотность прессованных образцов составляла 0,76–0,80 для смеси  $\text{Mo}+\text{S}$  и 0,65–0,70 для смеси  $\text{W}+\text{S}$ . Согласно результатам исследования [58] увеличение относительной плотности более 0.75 затрудняло зажигание смеси, снижение менее 0.75 приводило к большому уносу серы. После прессования высота образцов смесей молибдена и вольфрама с серой составляла 23 и 14 мм, соответственно.

На рисунке 14 представлена схема исследовательской установки СВ-синтеза. Реактор (2), который представляет собой герметичную камеру объемом 10 л, снабжен подводом и отводом рабочего газа. Ограничение давления рабочего газа в камере составляет 5МПа. Из стандартного газового баллона осуществляется подача газа. На специальный держатель в реакторе помещали стеклянную обойму с помещенными в нее образцами (5) и закрывали крышкой с нагревательной спиралью (4). Обойма предотвращала унос кипящей серы через боковую поверхность. Термопара (6), изготовленная из проводников вольфрам-ренийевых сплавов ВР-5 и ВР-20, подводилась снизу к таблетке. Горячий спай термопары помещали в

специально просверленное отверстие в образце диаметром 2 мм и глубиной равной половине высоты образца, а к контрольному осциллографу Tektronix TDS 2014B (7) присоединялись холодные концы термопары. Через смотровое окно камеры визуально контролировался процесс синтеза дисульфидов, который также регистрировался видеокамерой FUJIFILM FinePix HS10 (8). Перед напуском инертного газа, с помощью форвакуумного насоса, осуществляли вакуумирование камеры. После достижения рабочего давления аргона, подача газа прекращалась, на спираль подавалось напряжение. При нагреве спирали, происходил и нагрев верхнего слоя образца, после чего начиналось протекание самоподдерживающейся экзотермической реакции взаимодействия нанопорошка металла с серой. Одновременно начиналась регистрация температуры с помощью термопары и осциллографа и видеозапись с использованием высокоскоростной камеры. Реакция сопровождалась повышением на 10–15 % внутриреакторного давления, стремительным ростом температуры и видимым фронтом горения, распространяющимся вдоль образца.

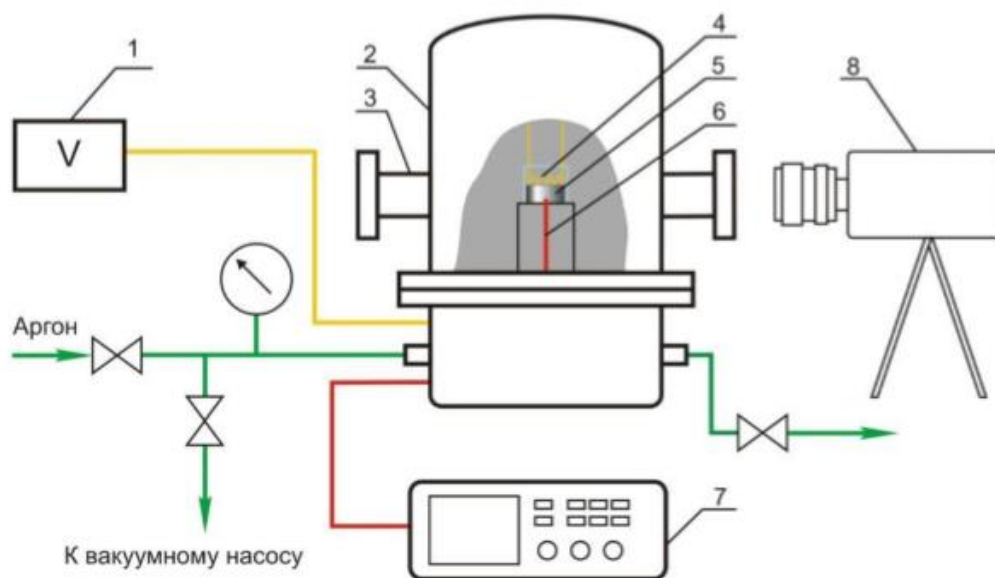


Рисунок 14 – Схема исследовательской установки [59]: 1 – автотрансформатор; 2 – реактор; 3 – смотровое окно; 4 – нагревательная спираль; 5 – образец; 6 – термопара; 7 – осциллограф; 8 – видеокамера

После 10 минут окончания синтеза, давление аргона в камере снижалось, крышка реактора разбиралась, полученный спек дисульфида собирался, измельчался и просеивался через сито с размером ячейки 45 мкм.

## **2.4 Методы исследования дисульфидов вольфрама и молибдена**

Для определения количества несвязанной серы, удаления ее следов и определения выхода продукта порошки сульфидов после синтеза обрабатывались в ацетоне по следующей методике. Навеска порошка сульфида массой 10 г помещалась в колбу, колба взвешивалась, затем в нее добавляли 100 мл ацетона, полученную суспензию подвергали ультразвуковому диспергированию с помощью ультразвуковой ванны ПСБ-4035-05 (рабочая частота – 35 кГц, мощность генератора – 150 Вт) в течение 60 минут. После осаждения частиц дисульфидов ацетон декантировали, содержимое колбы сушилось при комнатной температуре до установления постоянной массы. Определенная разница массы колбы с порошком до ультразвуковой обработки и после соответствовала количеству несвязанной серы. После чего порошок анализировался на фазовый состав, исследовались его морфологические, термические и трибологические свойства.

Фазовый состав нанодисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена анализировался с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S. Расшифровку данных проводили с помощью базы данных рентгеновской дифракции «JCPDS. Исследования морфологии частиц проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F фирмы «JEOL» и сканирующем электронном микроскопе JSM 7500F.

Трибологические свойства смазочных материалов включают в себя способность противостоять износу трущихся деталей, проявленную коэффициентом трения и через объем удаленного изношенного материала. Для измерения коэффициента трения твердых смазочных материалов,



исследования проводили с помощью высокотемпературного трибометра PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-S-AX0000 фирмы «CSEM» (Швейцария), по методике «шар на диске». Схема исследования износостойкости изображена на рисунке 15. На закрепленный во вращающемся столе диск, подводится закрепленный в держателе шар. Затем проводится настройка держателя и устанавливается груз. После запуска прибора, образец начинает вращаться и на поверхности диска образуется трек. В качестве тел трения применялись диски высотой 4 мм и диаметром 30мм, материал – сталь 45. Все диски, перед трибологическими испытаниями обрабатывались на шлифовально-полировальной машине Saphir 320, фирмы «АТА» до шероховатости поверхности  $Ra = 60$  нм. В качестве контртела использовали шар диаметром 3 мм из сплава ВК..

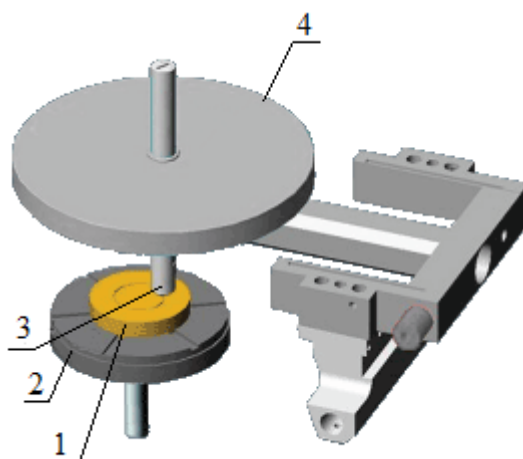


Рисунок 15 – Схема исследования износостойкости: 1-диск; 2-вращающийся стол; 3-держатель индентора; 4-нагрузка

Расчет величины износа трения изучали на трехмерном бесконтактном профилометре Micro Measure 3D Station, фирмы «STIL» (Франция). Трёхмерное изображение поверхности формируется в результате многократного, последовательного перемещения поверхности исследуемого образца под датчиком. С помощью специального программного обеспечения строилась трехмерная модель участка с треком износа (размер участка 1x2

см<sup>2</sup>). На данной модели, в шести точках проводились сечения проходящих перпендикулярно треку износа. На полученных сечениях проводилась базовая линия, которая соответствует уровню начальной поверхности тела трения (рисунок 16). Программным обеспечением рассчитывалась площадь поверхностей над и под базовой линией. Затем определяли величину износа по следующей формуле:

$$V = (S_- - S_+) \cdot \pi D_T \quad (10)$$

где  $S_+$  – сумма площадей над базовой линией, мкм<sup>2</sup>;

$S_-$  – площадь под базовой линией, мкм<sup>2</sup>;

$D_T$  – диаметр трека износа, мкм

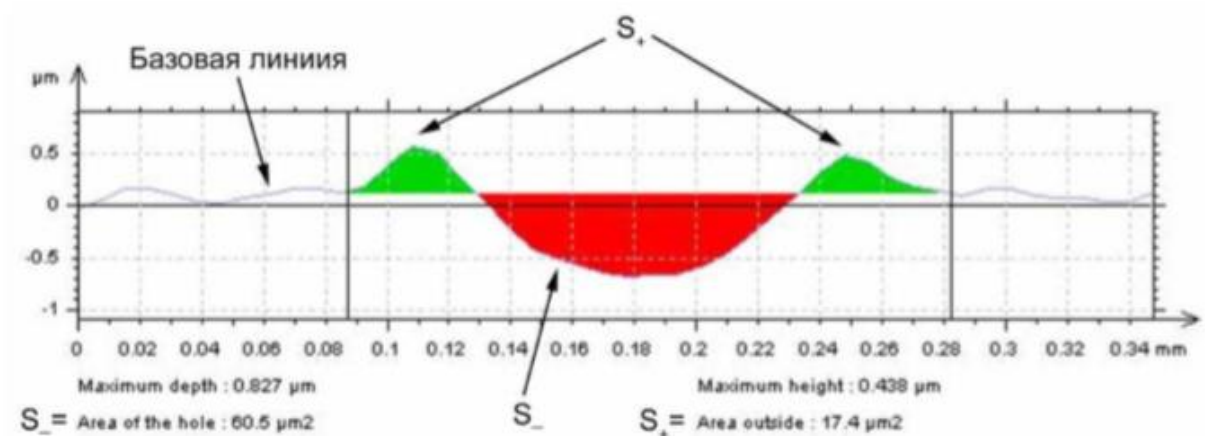


Рисунок 16 – Величина износа тела трения

Также с помощью профилометра была определена исходная шероховатость поверхности тела трения и дна трека износа

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b> 4БМ5Б	<b>ФИО</b> Кирееву Руслану Дмитриевичу
------------------------	---

<b>Институт</b>	Физики Высоких Технологий	<b>Кафедра</b>	Наноматериалов и нанотехнологий
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление/специальность</b>	22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Научно-исследовательская работа проводится в лаборатории кафедры НМНТ ИФВТ, в работе задействованы 2 человека: руководитель и студент-исполнитель. Приблизительная сумма затрат на выполнение проекта составляет 300 тысяч рублей.
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность». Минимальный размер оплаты труда 2017 года составляет 6675 руб.
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления по страховым взносам - 30% от фонда оплаты труда.

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИР с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	Определение потенциальных потребителей результатов исследования. Определение научно-технической эффективности проекта; SWOT-анализ.
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	Определение трудоемкости выполнения работ, разработка графика проведения НИР, расчет материальных затрат НИР.
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	Оценка научно-технического уровня НИР.

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. График проведения и бюджет НИР (график Ганта);
2. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИР.

**Дата выдачи задания для раздела по линейному графику**

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Кандидат философских наук	Черепанова Н.В.	Доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Киреев Руслан Дмитриевич		

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Целью данного раздела является определение перспективности и успешности научно-исследовательской работы.

Достижение цели обеспечивается решением следующих задач:

- оценка коммерческого и инновационного потенциала исследования;
- составление календарного плана и графика работ;
- оценка стоимости материально-технических, человеческих и финансовых ресурсов исследования;
- оценка научно-технического уровня.

### **4.1 Технико-экономическое обоснование научно - исследовательской работы**

В современной трибологии особое значение придается исследованию эффекта суперсмазочной способности нанодисперсных материалов. Слоистые халькогениды металлов могут использоваться как самостоятельные твердые смазки, быть компонентами композиционных смазочных жидких и консистентных смазок

В данной научно-исследовательской работе проводится эффективный метод получения нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена – СВС синтезом.

### **4.2 Потенциальные потребители результатов исследования**

Целевой рынок. Исследования, применяемые в дипломной работе, а также полученные результаты больше всего будут интересны предприятиям машиностроительной отрасли, расположенные на территории Российской Федерации и зарубежных стран, включающие в себя судостроительные, автомобильные, самолетостроительные, оборонно-промышленные комплексы.

### 4.3 SWOT-анализ

SWOT – (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы) - представляет собой комплексный анализ исследования внешней и внутренней среды научно-исследовательской работы. SWOT – анализ проекта позволяет оценить факторы и явления, способствующие или препятствующие продвижению проекта на рынок [60].

Первый этап состоит в описании сильных и слабых сторон проекта, для выявления возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Таблица 3 – SWOT–анализ проекта

Сильные стороны	Возможности во внешней среде
С1.Методика получения нанослоистого дисульфида вольфрама в данной работе, является более простой и наиболее изученной, относительно других методик; С2. Данная методика является экономически выгодной, ресурсоэффективной; С3.Возможность применения полученного продукта в виде самостоятельной твердой смазки или как компонент композиционных смазочных жидких и консистентных смазок. С4.Методика является перспективной; С5.Наличие квалифицированного руководителя.	В1.Возможность использования на мировом уровне; В2.Использование во многих отраслях; В3.Появление дополнительного спроса на новый продукт.
Слабые стороны	Угрозы внешней среды
Сл1. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания образца; Сл2. Большой срок времени для выполнения и проведения испытаний; Сл3.Отсутствие квалифицированных работников для применения концепции в рамках выполняемых работ.	У1.Отсутствие спроса на новую продукцию; У2.Закрытие машиностроительных предприятий на территории РФ. У3.Развитие технологии производства у конкурентов У4. Возможность появления нового метода получения смазочных составов на основе WS <sub>2</sub> ;

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить

степень необходимости проведения стратегических изменений. В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта.

Таблица 4.1 – Интерактивная матрица проекта. Сильные стороны и возможности

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	+	+	0	+
	B2	-	+	+	0	-
	B3	+	+	-	0	0

Таблица 4.2 – Сильные стороны и угрозы

Сильные стороны						
Угрозы		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	+	-	-	+	0
	У2	+	+	+	+	-
	У3	+	+	+	-	-
	У4	+	+	+	+	0

Таблица 4.3 – Слабые стороны и возможности

Слабые стороны				
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	B1	-	-	+
	B2	-	-	0
	B3	-	-	0

Таблица 4.4 – Слабые стороны и угрозы

Слабые стороны				
Угрозы		Сл1	Сл2	Сл3
	У1	-	0	+
	У2	-	-	-
	У3	+	+	+
	У4	+	+	+

Таблица 4.5 – Итоговая матрица SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны:</p> <p>С1.Методика получения нанослоистого дисульфида вольфрама в данной работе, является более простой и наиболее изученной, относительно других методик;</p> <p>С2. Данная методика является экономически выгодной, ресурсоэффективной;</p> <p>С3.Возможность применения полученного продукта в виде самостоятельной твердой смазки или как компонент композиционных смазочных жидких и консистентных смазок.</p> <p>С4.Методика является перспективной;</p> <p>С5.Наличие квалифицированного руководителя.</p>	<p>Слабые стороны:</p> <p>Сл1. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания образца;</p> <p>Сл2. Большой срок времени для выполнения и проведения испытаний;</p> <p>Сл3.Отсутствие квалифицированных работников для применения концепции в рамках выполняемых работ.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1.Возможность использования на мировом уровне;</p> <p>В2.Использование во многих отраслях;</p> <p>В3.Появление</p>	<p>В1С1С2С3С5; В2С2С3;</p> <p>В31С2</p>	<p>В1Сл3</p>

дополнительного спроса на новый продукт.		
Угрозы: У1.Отсутствие спроса на новую продукцию; У2.Закрытие машиностроительных предприятий на территории РФ. У3.Развитие технологии производства у конкурентов У4. Возможность появления нового метода получения смазочных составов на основе WS <sub>2</sub> ;	У1С1С4; У2У4С1С2С3С4; У3С1С2С3	У1Сл1; У3У4Сл1Сл2Сл3

По полученным данным можно сделать следующие выводы, что возможности, совместно с сильными сторонами, благоприятствуют развитию спроса на исследованный продукт. Возможные угрозы: отсутствие квалифицированных работников, разработка наиболее выгодных смазочных составов.

#### 4.4 Разделение научно-исследовательской работы на этапы

В данном разделе необходимо составить перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, провести распределение исполнителей по видам работ. Порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 5.

Таблица 5 - Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель, студент-исполнитель
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Руководитель, студент-исполнитель
	3	Выбор материала для проведения эксперимента	Студент-исполнитель
	4	Календарное планирование работ	Руководитель, студент-исполнитель



Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Планирование проведения эксперимента по получению нанослоистого дисульфида вольфрама – WS <sub>2</sub>	Руководитель, студент-исполнитель
	6	Поиск необходимого оборудования	Руководитель, студент-исполнитель
	7	Проведение эксперимента	Руководитель, студент-исполнитель
Обобщение и оценка результатов	8	Обработка и анализ полученных результатов, выводы	Студент-исполнитель
	9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, студент-исполнитель
Оформление отчета	10	Составление пояснительной записки	Студент-исполнитель

#### 4.5 Определение трудоемкости работ

Трудоемкость выполнения НИР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от большого количества учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости  $t_{ожі}$  используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}, \quad (11)$$

где  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы, чел.-дн.;

$t_{mini}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{maxi}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так

как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65%.

Для установления продолжительности работы в рабочих днях используется формула:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (12)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для удобства построения календарного план-графика, длительность каждого из этапов из рабочих дней переводится в календарные дни и рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал}, \quad (13)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения одной работы, календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность одной работы в рабочих днях;

$k_{кал}$  – коэффициент календарности, предназначен для перевода рабочего времени в календарное.

Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}}, \quad (14)$$

где  $T_{кал}$  – количество календарных дней в году;

$T_{вых}$  – количество выходных дней в году;

$T_{пр}$  – количество праздничных дней в году.

Определим длительность этапов в рабочих днях и коэффициент календарности:

$$k_{кал} = \frac{365}{365 - 109 - 16} = 1,49 \approx 2$$

тогда длительность этапов в рабочих днях, следует учесть, что расчетную величину продолжительности работ  $T_k$  нужно округлить до целых чисел [61].

#### 4.6 Техническая готовность темы

Определение технической готовности темы позволяет дипломнику точно знать, на каком уровне выполнения находится определенный этап или работа. Показатель технической готовности темы характеризует отношение продолжительности работ, выполненных на момент исчисления этого показателя, к общей запланированной продолжительности работ, при этом следует учесть, что период дипломного проектирования составляет примерно 6 месяцев, дипломник выступает в качестве основного исполнителя.

Для начала следует определить удельное значение каждой работы в общей продолжительности работ:

$$Y_i = \frac{T_{pi}}{T_p} \cdot 100\%, \quad (15)$$

где  $Y_i$  – удельное значение каждой работы в %;

$T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$T_p$  – суммарная продолжительность темы, раб.дн.

Тогда техническую готовность темы  $\Gamma_i$ , можно рассчитать по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{\sum_{i=1} T_{pi}}{T_p} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где  $\sum T_{pi}$  – нарастающая продолжительность на момент выполнения  $i$ -той работы.

Результаты расчетов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Временные показатели проведения НИР

№ работы	Исполнители	Продолжительность работ				
		tmin, чел.-дн.	tmax, чел.- дн.	тож, чел.дн.	Тр, раб.дн.	Тк, кал.дн.
1	Руководитель, студент-исполнитель	1	4	2	1	2
2	Руководитель, студент-исполнитель	14	38	25	25	32
3	Студент-исполнитель	5	14	9	6	8

№ работы	Исполнители	Продолжительность работ				
		t <sub>min</sub> , чел.-дн.	t <sub>max</sub> , чел.-дн.	тож, чел.дн.	Тр, раб.дн.	Тк, кал.дн.
4	Руководитель, студент-исполнитель	3	15	6	5	7
5	Руководитель, студент-исполнитель	10	25	18	10	13
6	Руководитель, студент-исполнитель	4	15	8	6	10
7	Руководитель, студент-исполнитель	5	15	9	7	12
8	Студент-исполнитель	1	9	4	3	5
9	Руководитель, студент-исполнитель	2	13	8	2	8
10	Студент-исполнитель	3	5	4	3	5
Итого						102

#### 4.7 Построение графика работ

Наиболее удобным и наглядным видом календарного плана работ является построение ленточного графика проведения НИР в форме диаграмм Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

На основе таблицы 10 строится календарный план-график. График строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательской работы на основе таблицы 7 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 7 – Календарный план проведения НИР

Этапы	Вид работы	Исполнители	T <sub>k</sub>	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель, студент-исполнитель	2					
2	Подбор и изучение материалов по теме	Руководитель, студент-исполнитель	32					
3	Выбор материала для проведения эксперимента	Руководитель, студент-исполнитель	8					
4	Календарное планирование работ	Руководитель, студент-исполнитель	7					
5	Планирование проведения эксперимента по получению нанослоистого дисульфида вольфрама – WS <sub>2</sub>	Руководитель, студент-исполнитель	13					
6	Поиск необходимого оборудования	Руководитель, студент-исполнитель	10					
7	Проведение эксперимента	Руководитель, студент-исполнитель	12					
8	Обработка и анализ полученных результатов, выводы	Студент-исполнитель	5					
9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, студент-исполнитель	8					
10	Составление пояснительной записки	Студент-исполнитель	5					

- руководитель, - студент-исполнитель.

Составлен план научно-исследовательской работы, в котором разработан календарный план. Общее содержание работ для проведения

исследования составило 10 позиций. Для построения таблицы временных показателей проведения НИР был рассчитан коэффициент календарности. С помощью данных показателей был разработан календарный - план график проведения НИР по теме. Для иллюстрации календарного плана была использована диаграмма Ганта, что указывает на целесообразность проведения данного исследования.

#### **4.8 Бюджет научно-технического исследования (НИР)**

При планировании бюджета НИР должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НИР используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НИР;
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- затраты научные и производственные командировки;
- накладные расходы научно-исследовательской работы (НИР).

##### **4.8.1 Расчет материальных затрат НИР**

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

- приобретение со стороны сырья и материалов, необходимых для создания научно-технической продукции;
- покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции для обеспечения нормального технологического процесса и для упаковки продукции или расходуемые на другие производственные и хозяйственные;

- покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, подвергающиеся в дальнейшем монтажу или дополнительной обработке;
- сырье и материалы, покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, используемые в качестве объектов исследований и для эксплуатации технического обслуживания – объектов испытаний;

В материальные затраты, помимо вышеуказанных, включаются дополнительно затраты на канцелярские принадлежности, диски, картриджи и т.п. В первом случае на них определяются соответствующие нормы расхода от установленной базы. Во втором случае их величина учитывается как некая доля в коэффициенте накладных расходов.

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) + \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхи}, \quad (17)$$

где  $m$  – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхи}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м,  $m^2$  и т.д.);

$C_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./ $m^2$  и т.д.);

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Величина коэффициента ( $k_T$ ), отражающего соотношение затрат по доставке материальных ресурсов и цен на их приобретение, зависит от условий договоров поставки, видов материальных ресурсов, территориальной удаленности поставщиков и т.д. Материальные затраты, необходимые для данной разработки, заносятся в таблицу 8.

Таблица 8 – Материальные затраты на НИР (руб)

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (З <sub>м</sub> ), руб.
Порошок WS <sub>2</sub>	кг	1	6000	6000
Порошок Cu	кг	1	2000	2000
Порошок Ag	кг	1	4000	4000
Порошок серы (ОСЧ)	кг	1	100	100
Итого				12100

Из затрат на материальные ресурсы, включаемых в себестоимость продукции, исключается стоимость возвратных отходов.

#### 4.8.2. Основная заработная плата исполнителей НИР

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и действующей системы оплаты труда.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (18)$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата;

$Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата (12-20% от  $Z_{осн}$ ).

Основная заработная плата ( $Z_{осн}$ ) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (19)$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, р. дней;



$Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (20)$$

где  $Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня  $M = 11,2$  месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней  $M = 10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, р. дней (таблица 9).

Таблица 9 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней:		
- выходные дни	102	54
- праздничные дни	16	12
Потери рабочего времени:		
- отпуск	28	28
- невыходы по болезни	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	220	272

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot k_{\text{р}}, \quad (21)$$

где  $Z_{\text{б}}$  – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Основная заработная плата руководителей рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

1) Оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, старший преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад  $Z_{\text{б}}$  определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия. Размер

окладов представлен на корпоративном портале ТПУ:  
<http://portal.tpu.ru/departments/otdel/peo/documents>.

2) Стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.

3) Иные выплаты; районный коэффициент.

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 10.

Таблица 10 - Расчет основной заработной платы

Исполнители	З <sub>б</sub> , руб.	k <sub>р</sub>	З <sub>м</sub> , руб.	З <sub>дн</sub> , руб.	T <sub>р</sub> , раб.д н.	З <sub>осн</sub> , руб.
Руководитель	38800	1,3	25220	1283	21	26943
Студент	1750	1,3	1137	47	47	2209
29152						

#### **4.8.3 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала**

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (22)$$

где  $Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата, руб;

$k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12 – 0,15);

$Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата, руб.

Дополнительная и итоговая заработная плата приведена в таблице 12.

Таблица 11 – Дополнительная и итоговая заработная плата

<b>Заработная плата</b>	<b>Руководитель</b>	<b>Студент</b>
Основная зарплата	26943	2209
Дополнительная зарплата	4041	331
Итого по статье С <sub>зп</sub>	33524	

#### 4.8.4 Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (23)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

На 2017 г. в соответствии с ФЗ №212-ФЗ от 3.07.2016 г. установлен размер страховых взносов – 27,1%.

Отчисления во внебюджетные фонды рекомендуется представлять в табличной форме (таблица 11)

Таблица 12 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнители	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Отчислений во внебюджетные фонды
Руководитель	26943	4041	8396
Студент	2209	331	688
		Итого	9084

#### 4.8.5 Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70 - 90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации.

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (24)$$

где  $k_{\text{накл}}$  – коэффициент накладных расходов, равен 0.9

$$C_{\text{накл}} = (29152 + 4372) \cdot 0,9 = 30171 \text{ руб.}$$

#### 4.8.6 Формирование бюджета затрат научно-исследовательской работы

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основной для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции. Определение бюджета затрат на научно-исследовательскую работу по каждому варианту исполнения приведено в таблице 12.

Таблица 13 – Расчет бюджета затрат НИР

Наименование статьи	Сумма, руб.
1. Материальные затраты НИР	12100
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей проекта	29152
3. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	4372
4. Отчисления во внебюджетные фонды	9084
5. Накладные расходы	30171
6. Бюджет затрат НИР	84879

В ходе разработки данной главы выпускной квалификационной работы были решены следующие задачи:

Из оценки НТУ показателя выполнения НИР можно сделать вывод о том, что данная научно-исследовательская работа соответствует высокому уровню ресурсоэффективности.

SWOT-анализ научно-исследовательской работы выявил сильные и слабые стороны НИР. Исследование имеет ряд значительных преимуществ, угрозы для выполнения исследования не ставят под угрозу возможность его реализации. При планировании исследования была построена диаграмма Ганта, которая позволяет скоординировать работу исполнителей в ходе выполнения исследования.

Составлен план НИР, в котором разработан календарный план. Общее содержание работ для проведения исследования составило 10 позиций. Для построения таблицы временных показателей проведения НИР был рассчитан коэффициент календарности. С помощью данных показателей был разработан календарный - план график проведения НИР по теме. В целом время проведения научно-исследовательской работы составил 102 дня.

Рассчитан бюджет НИР. Как видно из проведенного анализа общая стоимость настоящей работы 270802 рублей.

Данная НИР является также экономически обоснованным и будет интересно машиностроительным, судостроительным, авиастроительным и прочим предприятиям. Также интерес к данной работе, возможно, будет актуален для Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ).

## Список используемых источников

1. Современная трибология: Итоги и перспективы / Под ред. К.В. Фролова. – М.: ЛКИ, 2008. – 480 с.
2. Васильев, Ю.Н. К вопросу о механизме трения твердых смазочных материалов / Ю.Н. Васильев, И.А. Коляев, В.А. Фуголь // Трение и износ. – 2011. – Т.32. - №5. – С. 434-444.
3. Сентюрихина, Е.М. Твердые дисульфидмолибденовые смазки / Е.М. Сентюрихина, Л.Н. Опарина. – М.: Химия, 1966. – 152 с.
4. Структура и прочность слоистых и дисперсноупрочненных пленок. / Под ред. А.И. Ильинского. – М.: Металлургия, 1986. — 143 с.
5. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. – М.: ФИЗМАЛИТ. 2007. – 368 с.
6. SPI Supplies® Brand Moly Disulfide (MoS<sub>2</sub>) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.2spi.com/catalog/molybdenum.shtml>. – Загл. с экрана
7. Зеликман, А.Н. Молибден / А.Н. Зеликман – Ленинград: Металлургия, 1970. – 440 с.
8. Miura, K. Observation of the Amontons-Coulomb law on the nanoscale: frictional forces between MoS<sub>2</sub> flakes and MoS<sub>2</sub> surfaces / K. Miura, S. Kamiya // Europhys. Lett. – 2002. – Vol. 58. – P. 610-615.
9. Tenne, R. Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2-D) structure / R. Tenne // Colloids and Surfaces A. – 2002. – Vol.208. – P. 83-92.
10. Rapoport, L. Friction and wear of powdered composites impregnated with WS<sub>2</sub> inorganic fullerene-like nanoparticles / L. Rapoport, V. Leshchinsky, M. Lvovsky, O. Nepomnyashchy, Yu. Volovik, R. Tenne // Wear. – 2002. – Vol. 252. – P. 518–527. 35.
11. Rapoport, L. Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles / L. Rapoport, V. Leshchinsky, M. Lvovsky, I. Lapsker., Yu. Volovik, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, R. Tenne // Wear. – 2003. – Vol. 255. – P. 794-800. 36.
12. Rapoport, L. Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure–function relationship / L. Rapoport, Y. Feldman, M. Homyonfer, H. Cohen, J. Sloan, J.L. Hutchison, R. Tenne. // Wear. – 1999. – Vol. 225–229. – P. 975–982

13. Сеницын, В.В. Пластичные смазки с антифрикционными добавками / В.В. Сеницын, Ю.С. Викторова, П.С. Вакулов // Химия и технология топлив и масел. – 1968. - №8. – С. 25-28.
14. Ермаков, С.Ф. Трибология жидкокристаллических наноматериалов и систем / С.Ф. Ермаков. – Минск: Беларус. Наука, 2011. – 380 с.
15. Славинский, М.П. Физико-химические свойства элементов / М.П. Славинский. – М.: Metallurgizdat, 1952. – 763 с
16. Синтез, гидротермальный [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article729>. – Загл. с экрана.
17. Lin, H. Hydrothermal synthesis and characterization of MoS<sub>2</sub> nanorods / H. Lin, X. Chen, H. Li, M., Yang Y. Qi // Materials Letters. – 2010. – Vol. 64. – P. 17481750.
18. Ma, L. Synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres by a facile hydrothermal route / L. Ma, L. Xu, X. Xu, Y. Luo, W. Chen // Materials Letters. – 2009. – Vol. 63. – P. 2022-2024.
19. Wang, S. Hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide for lithium ion battery / S. Wang, G. Li, G. Du, X. Jiang, C. Feng, Z. Guo, S.-J. Kim // Chinese Journal of chemical engineering. – 2010. – Vol. 18. – P. 910-913.
20. Ma, L. One-pot hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> nanosheets/C hybrid microspheres / L. Ma, W. Chen, L. Xu, X. Zhou, B. Jin // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – P. 229-234
21. Feng, C. Synthesis of tungsten disulfide (WS<sub>2</sub>) nanoflakes for lithium ion battery / C. Feng, L. Huang, Z. Guo, H Liu. // Electrochemistry Communications. – 2007. – Vol. 9. – P. 119-122.
22. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
23. Hu, K.H. Morphological effect of MoS<sub>2</sub> nanoparticles on catalytic oxidation and vacuum lubrication / K.H. Hu, X.G. Hu, X.J. Sun // Applied Surface Science. – 2010. – 256. – P. 2517-2523.
24. Bezverkhyu, I. Promotion of highly loaded MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts prepared in aqueous / I. Bezverkhyu, P. Afanasiev, M. Lacroix // Journal of Catalysis. – 2005. – Vol. 230. – P. 133-139.
25. Bezverkhyu, I. Highly active (Co)MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts prepared in aqueous solution / I. Bezverkhyu, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Lacroix // Journal of Catalysis. – 2001. – Vol. 204. – P. 495-497.
26. Chang, L. Synthesis and thermal stability of W/WS<sub>2</sub> inorganic fullerene-like nanoparticles with core-shell structure / L. Chang, H. Yang, W. Fu, N

- Yang., J. Chen, M. Li, G. Zou, J. Li // *Materials Research Bulletin*. – 2006. – Vol. 41. – P. 1242-1248.
27. Feldman, Y. Bulk synthesis of inorganic fullerene-like MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) from the respective trioxides and the reaction mechanism / Y. Feldman, G.L Frey., M. Homyonfer, V., Lyakhovitskaya L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J.L
28. Suna, S. Synthesis of tungsten disulfide nanotubes from different precursor / S. Suna, Z. Zou, G. Min // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 114. – P. 884-888.
29. Li, P.G. Thermal conversion of tungsten oxide nanorods to tungsten disulfide nanoflakes / P.G Li., M., Lei X.F. Wang, H.L. Tang, W.H. Tang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 474. – P. 463-467
30. Иртегов Ю. А. СВС-технология дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями для трибологических композиций / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук – Томск, НИТПУ, 2014. – 131 с.
31. Tomalaa, A. Interactions between MoS<sub>2</sub> nanotubes and conventional additives in model oils / A. Tomalaa, M. Rodríguez Ripolla, C. Gablera, M. Remškarb, M. Kalinc // *Wear*. – 2017. – Vol.110. – P. 140-150
32. Rabaso, P. An investigation on the reduced ability of IF-MoS<sub>2</sub> nanoparticles to reduce friction and wear in the presence of dispersants / Rabaso P, Dassenoy F, Ville F, Diaby M, Vacher B, Le Mogne T, // *Tribol Lett* 2014. – P. 3–16
33. Tomala, A. Interaction between selected MoS<sub>2</sub> nanoparticles and ZDDP tribofilms / Tomala A, Vengudusamy B, Rodríguez Ripoll M, Naveira Suarez A, Remškar M, Rosentsveig R. // *Tribol Lett* 2015. – P. 1–18
34. Kalin, M. The formation of tribofilms of MoS<sub>2</sub> nanotubes on steel and DLC-coated surfaces / Kalin M, Kogovšek J, Kovač J, Remškar M // *Tribol Lett* 2014. – P. 81–91
35. Rabaso, P. et al. Boundary lubrication: influence of the size and structure of inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles on friction and wear reduction / Rabaso P, Ville F, Dassenoy F, Diaby M, Afanasiev P, Cavoret J // *Wear*. – 2014. – P. 61–78
36. L.L. Zhang. WS<sub>2</sub> nanorods prepared by self-transformation process and their tribological properties as additive in base oil / L.L. Zhang, J.P. Tu, H.M. Wu, Y.Z. Yang // *Wear*. – 2007. – Vol. 454-455. – P. 487–491
37. И. А. Любинин. Трибологические свойства новых смазочных композиций с участием твердых наносмазок – нанокристаллических дисульфидов молибдена и вольфрама / И. А. Любинин, М. В.



- Курбатова, К. Э. Гринкевич, Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. - 2009. – № 1, с. 271—278
38. Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену / Патент України МПК C01G39/00, C01G41/00 № 200702447. – 26.11.2007.
  39. Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг. Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму / Патент України МПК C01G39/00, C01G41/00 / . № 200702446. – 06.03.2007.
  40. Самсонов, Г.В. Сульфиды / Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова – М.: Metallurgy, 1972. – 304 с.
  41. Н. А. Зенкин, К. Э. Контроль. Диагностика / Н. А. Зенкин, К. Э. Гринкевич // 2002 – № 6 – 49 с.
  42. И. А. Любинин. Наноструктурное материаловедение / И. А. Любинин, К. Э. Гринкевич, З. П. Шурыгина, Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Л. Г. Аксельруд. – 2006 – № 2 – 118 с.
  43. Методы повышения эксплуатационных характеристик триботехнических материалов в условиях динамического нагружения. К. Э. Гринкевич / Диссертация канд. техн. наук: 05.02.04.
  44. Xin Quan. Friction and wear performance of dual lubrication systems combining WS<sub>2</sub>–MoS<sub>2</sub> composite film and low volatility oils under vacuum condition / Xin Quan, Ming Hu, Xiaoming Gao, Yanlong Fu, Lijun Weng, Desheng Wang, Dong Jiang, Jiayi Sun // Tribology International. – 2016. – P. 57–66
  45. Quan, X. et al. Tribological behavior of WS<sub>2</sub>-based solid/liquid lubricating systems dominated by the surface properties of WS<sub>2</sub> crystallographic planes. / Quan X, Gao XM, Weng LJ, Hu M, Jiang D, Wang DS. // Adv – 2015. – P. 892–901
  46. Holbery J D. MoS<sub>2</sub> with Al and Au: structure and tribological performance / Holbery J D, Pflueger E, Savan A, Gerbig Y, Luo Q, Lewis D B, Munz W D Alloying // Surf. Coat. Technol. – 2003. – P. 16–20
  47. Frictional and morphological properties of Au-MoS<sub>2</sub> films sputtered from a compact target. Spalvins T. / Thin Solid Films. – 1984. – P. 75–84
  48. Tribology of co-sputtered nanocomposite Au/MoS<sub>2</sub> solid lubricant films over a wide contact stress range. Lince J. R. / Tribol. Lett. – 2004. – P. 19–28
  49. Efeoglu, I. Tribological characteristics of MoS<sub>2</sub>-Nb solid lubricant film in different tribo-test conditions Surf. / Efeoglu I, Baran Ö, Yetim F, Altıntaş // Coat. Technol. – 2008. – P. 66–70

50. Siming, Rena. Functional regulation of Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> composite coatings for environmentally adaptive solid lubrication. / Siming Rena, Hao Lib, Mingjun Cuia, Liping Wanga, Jibin Pua // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 401. – P. 362-372
51. P, Stoyanov. Microtribological performance of Au–MoS<sub>2</sub> and Ti–MoS<sub>2</sub> coatings with varying contact pressure / P. Stoyanov, R.R. Chromik, D. Goldbaum, J.R. Lince, X. Zhang. // Tribol. Lett. – 2010. – P. 199–211.
52. H, Li. The role of tribo-pairs in modifying the tribological behavior of the MoS<sub>2</sub>/Ti composite coating. / H. Li, G. Zhang, L. Wang. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016.
53. On improvement of tribological performance of pulsed DC CFUBM sputtered WS<sub>2</sub> solid lubricant coating through addition of Ti or TiN. Tushar Banerjee. / AIMTDR. – 2014.
54. Zhenga, X. Tribological behavior of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> nanocomposites additives in aqueous and oil phase media. / X. Zhenga, Y. Xub, J. Gengb, Y. Pengb, D. Olsonc, X. Hua. / Tribology International. – 2016. – P.79-87
55. Яворовский, Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва / Н.А. Яворовский // Известия вузов. Физика. – 1996. – №4. – С. 114-136.
56. Лернер, М.И. Зависимость дисперсных характеристик нанопорошков металлов от условий электрического взрыва проводников / М.И. Лернер, В.И. Давыдович, Н.В. Сваровская, В.В. Домашенко // Нанотехника. – 2009. – №1. – с. 57-60
57. Kotov, Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu.A. Kotov // Journal of Nanoparticle Research. – 2003. – Vol.5. – P. 539-550.
58. Иванов, В.Г. СВС ультрадисперсного дисульфида молибдена / В.Г. Иванов., С.Н. Леонов, О.В. Гаврилюк, В.Н. Герасимова // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30. – №5. – С. 54-58.
59. Иртегов, Ю.А. Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена / В.В. Ан, Ю.А. Иртегов, Н.А. Яворовский, А.И. Галанов, В.М. Погребенков // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11. – с. 326-331.
60. Организационно-экономические вопросы в дипломном проектировании: Учебное пособие. Скворцов Ю.В. / М.: Высшая школа. – 2006. – 399 с.
61. Экономика предприятия: учебник для вузов. Раицкий К.А. / М.: Дашков и К. – 2002. – 1012 с.

62. СП 52.13330.2011 «Естественное и искусственное освещение».
63. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
64. Охрана труда: учебник. В. А. Девисилов. / М.: ФОРУМ: ИНФРА-М. – 2007. — 448 с.: ил.
65. ГОСТ Р 12.4.233-2012. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Термины, определения и обозначения. – М.: Стандартинформ, 2014. – 15 с.
66. ГОСТ 12.0.003-74 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».
67. ГОСТ 12.1.038-82 «Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов».
68. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы".

Приложение английского языка

Раздел №1

Современные методы получения нанокomпозиционных смазочных составов  
на основе наноструктурных халькогенидов и металлов

Modern methods for obtaining nanocomposite lubricants on the basis of  
nanostructured chalcogenides and metals

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Киреев Руслан Дмитриевич		

Консультант кафедры: НМНТ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ан В.В.	К.Т.Н		

Консультант – лингвист кафедры ИЯФТ ФТИ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Квашнина О.С			

Томск 2017 г.

## **1 Modern methods for obtaining nanocomposite lubricants on the basis of nanostructured chalcogenides and metals**

More than 80% of mechanisms and parts of machines failures are caused by friction-induced wear. The development of equipment requires the creation of proper conditions to ensure lubrication at high temperatures, extreme loads, vacuum, etc. In the second half of the last century, nuclear power appeared, a man settled in the stratosphere, went into near-earth and interplanetary space. There were problems in the field of friction, which were not solved by conventional methods. In the nodes of friction of nuclear reactors, lubricants must have a high radiation resistance, and in the friction nodes of space objects they should have a minimum volatility in a vacuum.

In friction, when the possibility of hydrodynamic wedging of surfaces with the help of lubricants is excluded, the presence of protective films preventing the seizure of solids becomes crucial. With boundary friction, in addition to physical binding, lubricating materials (LM) and a metal form boundary films (such as metallic soaps) as a result of chemical interaction between the active metals (Sn, Cu, Zn, etc.) and fatty acids contained in the SM, as well as secondary structures in the form of thin adhesive films: graphite particles, sulfides, etc. These films can be continuously generated by friction due to the activity of the environment, performing a lubricating action. Raising the temperature in the contact region reduces the viscosity of the LM, decreases the thickness of the lubricating layer, and may lead to the destruction of the boundary film. However, according to recent experience of using LMs, the process of mating surfaces wear is not necessarily linked to an indicator of lubricating capacity, as it can often be conditioned by other factors. Therefore, in determining the lubricating capacity, attention is primarily drawn to the features of physico-chemical processes observed in the zone of dynamic contact of solids and causing the integral effect - lubricating effect. It is also important to consider the established dependence of these processes on the physical state and chemical composition of the friction surfaces and LM.

The use of various types and nature of LM is one of effective ways developed in recent years to realize the high lubricity of oils, without which long-term and stable operation of the friction units is impossible. A significant role in the durability and stability of such friction units in a wide range of loads and speeds is given to LMs in which layered (lamellar) solid lubricants are used as additives. Among these compounds along with a well-studied graphite are dichalcogenides of d-transition metal of groups 4-6 of the periodic system of elements (disulfides and diselenides of molybdenum, tungsten, etc.) that have a hexagonal crystal lattice structure of the 2H-MoS<sub>2</sub> type. Lubricating effect of these additives is explained by structural and mechanical properties of the boundary layers which are formed in the friction zone and undergo continuous change in friction process.

When using solid layered lubricants with a 2H-MoS<sub>2</sub> structure, even if they have low thickness and there are large contact pressures, all the accompanying processes of friction are localized in a solid lubricant film. The thickness of such a film has a significant effect on the coefficient of friction, which dependence in different conditions is determined by the type of deformation in the contact and may be falling, rising, etc. There is a critical thickness of a solid lubricating film, above which the tribological characteristics will no longer depend on thickness and reach values characteristic for friction of block materials. As a result, thickness of solid lubricating films is important in providing a high wear resistance and load capacity of tribomating, and its selection can largely control the tribomating antifriction properties.

It is now well known that dichalcogenides of d-transition metals possess excellent sliding properties under vacuum and inert gases. The most known and widely used in these conditions are disulfides of molybdenum and tungsten. The distinctive feature of these materials is the crystal structure of the layered type in which atoms of the basis plane are tightly bond between each other and interaction between the planes is performed by weak van der Waals forces, which, based on

one theory, determines their lubricating properties. In vacuum and inert gas environments, molybdenum disulfide retains lubricating properties up to the dissociation temperature (1000 ° C). Molybdenum disulfide has a very high radiation resistance and thermal conductivity, bearing capacity (up to 2800 MPa), and retains antifriction properties in vacuum up to the temperatures of 800 ° C. Tungsten disulfide is even more thermally stable in air; WS<sub>2</sub> forms a film on the surface of the parts that is extremely resistant to aggressive media and has three times more load-bearing capacity. In vacuum, WS<sub>2</sub> is able to operate at temperatures above 1300 ° C.

In industry, production of disulfides of molybdenum and tungsten from natural raw materials is a very laborious process. Molybdenum disulphide forms molybdenite - a mineral of dark color. The content of MoS<sub>2</sub> in ore is 0.5% [30]. By fine grinding of ore, and also by treating the material with various chemicals, molybdenum concentrates are obtained, with a content of 85-95% MoS<sub>2</sub> [7]. As a result of further fine grinding with flotation, treatment with hydrofluoric and hydrochloric acids and other reagents, it is possible to obtain, wt.%: 0.04 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.03 MgO; 0.05 CaO; 0.01-0.06 SiO<sub>2</sub>; 99.5-99.85 MoS<sub>2</sub>. Additional grinding of the obtained powder with a particle size of 10-250 μm in jet mills allows it to be used as a lubricant. Similarly, tungstenite mineral can be used to produce tungsten disulphide, which is much less common in the earth's crust than molybdenite. Figure 1 shows photomicrographs of molybdenum disulphide obtained from the deposits in Ontario; the thickness of extended MoS<sub>2</sub> plates is several microns.

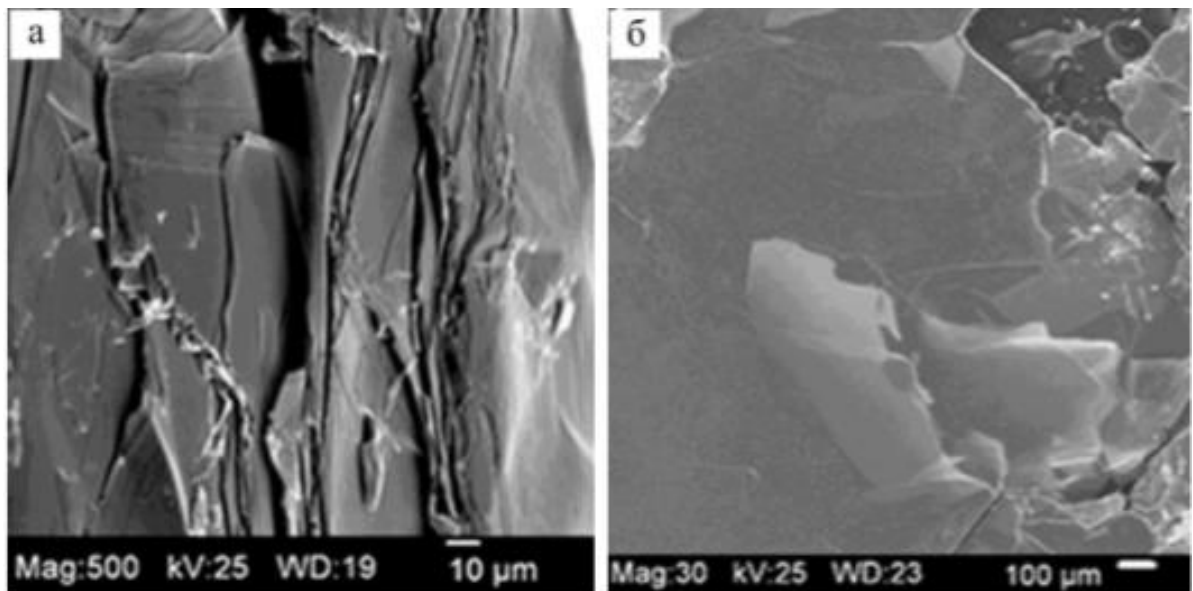


Figure 1 - Microphotographs of molybdenum disulphide obtained from natural raw materials [31]

By further grinding of the micron powders of molybdenum and tungsten disulphides, the linear dimensions of the plates are reduced, as is the delamination of the particles into thin layers. From the economy perspective, further grinding of powders with a particle size of 1-7 microns is inappropriate due to dynamic equilibrium between grinding and coalescence of particles. Taking into account the fact that the 25 nm film of molybdenum disulfide consists of 40 layers and contains 39 sliding surfaces [2], a decrease in the thickness of the film will lead to a reduction in the number of elementary layers involved in sliding and, consequently, to a reduction in shear force of the layers relative to each other. Thus, the minimum friction will be provided by a disulfide particle consisting of two elementary layers.

The objects of special attention are inorganic Fullerene-like (IF) particles of disulfides MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> discovered in 1992 by Reshef Tenne. These materials have found promising applications as lubricants [33]. The disulfide particles obtained by the interaction of tungsten oxide particles and hydrogen sulfide have a pronounced layered structure and a spherical shape (Fig. 2). The average particle size is 120 nm. The results of papers [34 ± 36], devoted to the study of the



tribological properties of such particles, showed the advantage of IF particles in comparison with micron powders in reducing the coefficient of friction and wear.

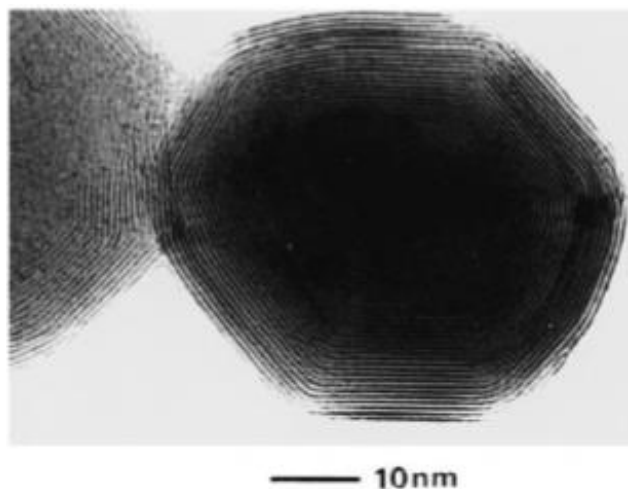


Figure 2 - Micrograph of IF-WS<sub>2</sub> [36]

Studies in the field of synthesis of tungsten and molybdenum disulfides over the past 20 years have shown that reducing the particle size and thickness of coatings with the correct orientation of the disulfide layers can significantly improve their tribological properties. The best anti-wear properties in comparison with industrial micron powders are attributed to disulfide nanoparticles, the thickness of individual particles of which is several tens of nanometers.

Tribological properties of natural molybdenum disulfide are improved by its purification from abrasive particles, and an addition of various alloying elements. Special attention is paid to the study of tribological properties of the starting molybdenum disulfide upon intercalation by different elements. The durability of disulfide molybdenum films significantly increases when they are applied, in a complex, with films of other substances on a solid sublayer.

According to current concepts in the field of high temperature solid lubricants used in vacuum and in air, it follows that the majority of these substances contain the most active chemical elements (metalloids): fluorine, sulfur, oxygen, selenium. Despite the fact that these chemicals themselves have little

resistance to shear when moving, a wide experience of using such chemical compounds shows that their main purpose in frictional interaction is that during friction in areas of actual contact at high temperatures as a result of thermal tribotechnical transformation there is a release of these substances in the active form (in the form of atoms and ions). As a result, during their reaction with metal surfaces, protective film of reactive compounds (fluorides, sulphides and oxides) with low shear strength are formed. This ensures protection from setting of the friction material surfaces and decrease in friction coefficient.

Another way to control friction passively and improve the lubricating capacity of oils evolved in recent years is the introduction of additives of layered solids forming colloidal solutions and oil-soluble compounds in oil. The specificity of the action of oils with compounds of this type is manifested in the fact that they are characterized by a certain induction period, after which their effectiveness is most noticeable. The duration of this period depends on the composition and structure of a friction modifier, and the conditions of his probation.

There have been many hypotheses and assumptions that tried to explain the low friction of lubricants with layered solid substances. A hypothesis is still the most general of them, from the position of which you can explain the mechanism of action of lubricating lamellar solids, as well as high molecular weight linear polymers.

To ensure low friction of solid lubricants, the surface energy along the planes of their cleavage or the surfaces of two-dimensional molecules (lamellae) should be low and the interaction between the planes should be rather weak. An essential condition is the absence of sufficiently high potential barriers and potential energy of the relative constancy of the estimated values of the slip planes. This requirement assumes that the atoms or molecules of adsorbed chemical compounds can, under certain conditions, easily move along the surface, representing a so-called two-dimensional gas (or two-dimensional liquid). This behavior is typical of physically adsorbed molecules and is unlikely in the case of

chemisorption. Therefore, if in physical adsorption the surface energy is reduced and the distance between the planes is increased upon the placement of molecules in the interlayer spaces, the friction coefficient must decrease. If the adsorbed molecules or atoms start chemical interaction with the surfaces in contact, they prevent their easy sliding relative to each other and, thus, increase the coefficient of friction and wear.

This approach allows us to explain both low and high friction of lamellar solids in various conditions of operation. Practice shows that these conditions significantly affect both the energy of the connection between the sliding planes, and the nature of the adsorptive interactions of the molecules and their ability for easy migration along the friction surfaces, i.e., in general, the antifriction properties of lamellar lubricants.

It is quite obvious that for effective protection of friction surfaces, it is necessary to have a lubricating system in the contact zone that would satisfy the above arguments. This important role is also given to modern nanotechnologies that enhance significantly, for example, unique antifriction properties of tungsten and molybdenum disulfide in combination with other active chemical elements and compounds in boundary lubrication in oils.

This objective of this research area is to create a composition that would not alter the properties of oil, would not be detained by oil filter, but would precipitate on friction surfaces, and particularly, in the most loaded areas, simultaneously filling the clearances of increased size. A lot of work has been done in this direction.