

ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.891:681.6-633

І.В. Сулима, Г.О. Сіренко

Тверді мастильні матеріали (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Подано загальну характеристику твердих мастильних матеріалів, зокрема їх структуру, фізико-механічні властивості та застосування. Описано вплив різноманітних чинників: вологи та інших пар, температури, вакууму, опромінення, присадок, розмірів та форми частинок, товщини та експлуатації плівок на антифрикційні властивості твердих мастильних матеріалів.

Ключові слова: шаруваті тверді мастильні матеріали, графіт, молібден дисульфід, бор нітрид, диселеніди металів, присадки.

I.V. Sulyma, H.O. Sirenko

Solid Lubricants (Review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The general characteristic of solid oils, namely it's structure, physico-mechanical properties and applications has been submitted. The influence of the different factors of: moisture and other vapours, temperature, vacuum, radiation, additives, particle size and shape, film thickness and life on the antifrictional properties of solid oils has been described.

Key words: lamellar solid lubricants, graphite, molybdenum disulphide, boron nitride, metal diselenide, additives.

Стаття поступила до редакції 15.04.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

У спеціальних вузлах тертя, таких як сухі та надсухі гази, вакуум тощо, застосовують тверді мастила у вигляді порошків, брикетів, паст, дисперсій, аерозолів, наповнювачів композиційних полімерних матеріалів, полімерних і керамічних покриттів, а також як добавки до рідких і пластичних мастильних матеріалів. До таких твердих мастил відносять [1, 5, 6, 10, 15, 47, 51, 61, 62, 64-68]:

1) природні (мінеральні) графіти [родовища: о. Мадагаскар, о. Цейлон, с.м.т. Завальє (Україна, кордон Кіровоградської та Черкаської обл.), Чехія, Корея, Баварія (ФРН) тощо];

2) кокси і штучні графіти;

3) BN;

4) сульфурвмісні сполуки: MoS₂, WS₂, Sb₂S₃, Sb₂S₅, FeS, FeS₂, CdS, CaS, SnS, SnS₂, BaS, Te₂S, Te₂S₃, Cr₂S₃, ZrS, ZrS₂, Bi₂S₃, ZnS, PbS, PtS, HgS,

Ag₂S, NbS₂, CuS, Cu₂S, Ta₂S₄, TiS₂, TiS₃, Ce₂S₃, Ce₂S₃, ZnSO₄;

5) селенвмісні сполуки: MoSe₂, WSe₂, Sb₂Se₃, NbSe₂, TiSe₂, ZrSe₂, ZrSe₃, Bi₂Se₃, CdSe, ZnSe;

6) телурвмісні сполуки: CaTe, TiTe₂, ZrTe₃, Ag₂Te, CdTe, ZnTe;

7) оксигенвмісні сполуки: PbO, Pb₃O₄, TiO₂, SnO, Sb₂O₃, ZrO, CuO, Cu₂O, CdO, Co₂O₃, WO₃, ZnO;

8) галогеніди: ZrCl₂, MnCl₂·4H₂O, CdCl₂, CrCl₃, MnCl₂, NiCl₂, CuCl₂, CaF₂, PbF₂, HgBr₂, AgI, CdI₂, PbI₂, BiI₃;

9) силіційвмісні мінерали, наприклад, тальк Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂ (родовища: США, Канада, Франція, РФ тощо), з якого заміщенням Mg на Fe, Ni, Al, Cr, отримують інші штучні мінеральні тверді мастила, або бентоніти групи монтморілоніт Al₂[Si₄O₁₀](OH)₂·nH₂O (родовища: Україна, Грузія, Туркменія, США, Італія, Мексика, Румунія тощо);

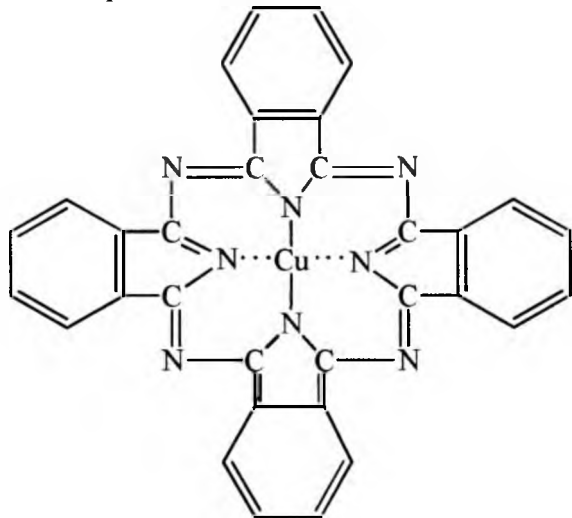
10) полімерні матеріали, наприклад, політетрафторетилен, поліхлортрифторетилен, полівініліденфторид, поліетилен, поліпропілен, аліфатичні поліаміди, полістирол тощо;

11) порошки металів: Sn, Pb, Ga, Ag, Au, In, Cd, Ni, Fe, Co тощо;

12) мила на основі Li, Na, K, Ba, Sr, Ca та інших металів і жирних кислот;

13) надтермостійкі сполуки: CaSO₄, TiC, TiZr, TiB₂, TiSi₂ тощо;

14) барвники та пігменти, наприклад, фталоціанін або фталоціанін міді:



Разом з тим ефективність твердих мастил визначається твердістю, шорсткістю та станом контактних поверхонь твердих тіл. Тому додавання до твердих мастил нанопорошків високої твердості, які спроможні під час тертя та зношування зменшувати нано- і мікросорсткість поверхонь твердих тіл, дає очікування розвантаження механічного напруження фрикційного контакту, утворенням ювенільних поверхонь, на яких формуються з твердих мастил міцні проміжні шари.

Крім того, уявляють зацікавленість різні технологічні операції з відомими твердими мастилами, які мають шарові структури, наприклад, графіти. До таких операцій відносять термічне розширення графітів, вкорінення між шарами солей, комплексів солей тощо з метою створення міжшарових сполук графіту [5].

Хімічна модифікація поверхонь твердих мастил (окиснення, металізація Cu, Ni, Ag, Au тощо) дає очікування від таких комплексних і модифікованих структур твердих мастил нових трибологічних властивостей. Відомі такі ефективні методи реалізації цих трибологічних властивостей:

1) поєднання твердих мастил із зв'язуючими, наприклад: MoS₂+графіт+[m₁Na₂O-m₂SiO₂-nH₂O]; PbS+B₂O₃; CaF₂+MeO; Ag+Pd; Ag+Ni+WB; Ag+Ni+CrN; PbO+SiO₂; MoS₂+PbS+B₂O₃ тощо;

2) покриття графіту піровуглецем або пірографітом тощо;

3) сумісний синтез кількох металів (Ti, Zr, Hf, Th тощо) з S, Se, Te.

I. Структура

Ефективність твердого мастила визначається не лише однією його шаруватою, гексагональною структурою, а й природою зв'язків: слабких між шарами і досить сильних у межах шару [3, 10, 42, 44]. Низьке тертя шаруватих сполук забезпечується низькою міжкристалічною адгезією [29].

1. Графіт. Відстань між атомами в шарі графіту складає 0,1417 нм, а між сусідніми шарами 0,335 нм. Велика енергія взаємодії між атомами у шарі і слабка між атомними шарами забезпечує легкість зсуву шарів і, відповідно, низьку величину коефіцієнта тертя [7].

2. MoS₂ має унікальну структуру, де атоми Мо розташовані вище або нижче «дірок» у найближчому шарі, але не під і над іншими атомами Мо, це пов'язує зі спіном спарених електронів, що забезпечує відсутність стійких міжшарових зв'язків [3].

Такий тип зв'язку можна отримати введенням атомів Купруму та Аргентуму в шаруваті структури з відносно сильними міжшаровими зв'язками типу NbS₂ и NbSe₂. В цих випадках коефіцієнт тертя (μ) зменшується від 0,3 до 0,1 [3].

II. Фізико-механічні властивості

Фізико-механічні властивості твердих мастильних матеріалів зведені у табл. 1.

III. Вплив чинників на антифрикційні властивості плівок

1. Волога та інші газові речовини.

1.1. Графіт. Антифрикційні властивості графіту пояснюються, окрім його анізотропної структури, високою адсорбційною здатністю, при цьому адсорбційні речовини (пари води, кисень, вуглеводні, пари органічних і неорганічних кислот тощо) можуть вводитись у міжплощинний простір графіту і збільшувати відстань між площинами, знижуючи поверхневу енергію між ними і міжшарове ковзання [5, 10, 17, 22, 47].

Водяні та інші пари, що адсорбовані на базових площинах графіту, знижують μ від 0,5 до 0,18 (рис. 1). Коефіцієнт тертя знижується під час висушування, підтверджуючи цим механізм внутріплівкового ковзання [3].

У [7] вплив парціального тиску парів адсорбатів бензолу, чотирихлористого вуглецю на графіт АГ-1500 досліджували за 353К, швидкості руху v=1,8 м/с і навантаженнях від 0,5 до 4,0 МПа, а парів фосфорного ангідриду – за v=7 м/с та температурах 573-873К і навантаженнях 0,13-2,10 МПа. Для всіх адсорбатів при малих значеннях адсорбції μ має великі значення, а при досягненні певної величини адсорбції різко падає і далі при збільшенні адсорбції μ зростає, що

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості шаруватих твердих мастильних матеріалів [10, 12, 17, 47, 52, 69]

Показники	Тверді мастила						
	графіт	BN	MoS ₂	MoSe ₂	WSe ₂	WS ₂	NbSe ₂
d, нм	0,246	0,252	0,316	0,3288	0,3290	0,3187	0,3439
c, нм	0,675	0,669	1,232	1,290	1,297	1,2525	2,5188
c/d	2,74	2,66	3,90	3,92	3,94	3,9	7,32
густина, кг/м ³	1400- -1700	2250	4800	6900	9220	7400	6250
тердість за Моосом (спресовані зразки)	1-1,5	1-2	1-2	1-2	1	1	1
модуль пружності під час стискання, МПа	5050	2280	8500	–	–	–	–
температура окиснення на повітрі, К	728	1073- -1173	673	673	623	783	623
температура розкладу у вакуумі, К	–	–	1373	1623	1623	1673	1623
температура топлення, К	3925	3273	1458	1473	1473	–	1073
електропровідність	висока	низька	напівпровідник				висока

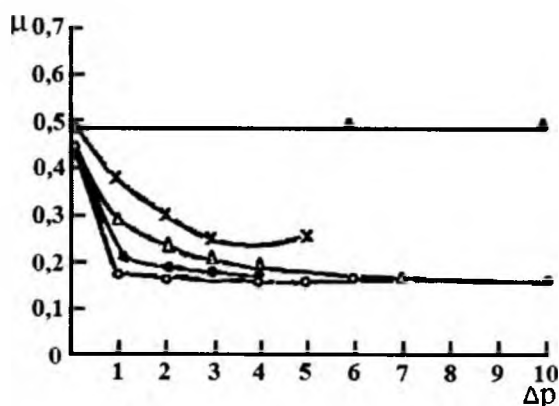


Рис. 1. Вплив адсорбції парів, визначеного за відносним приростом тиску (Δp) на коефіцієнт тертя спектрально чистого графіту: 1 – азот (\blacktriangle); 2 – водень (x); 3 – пари води (Δ); 4 – кисень (\bullet); 5 – гептан (\circ) [5, 10].

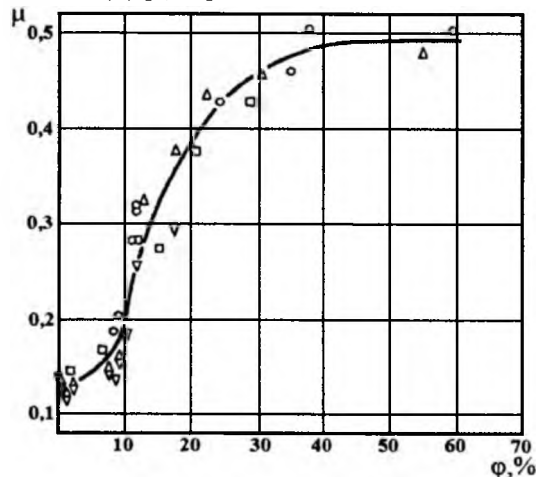


Рис. 2. Вплив вологості на коефіцієнт статичного тертя MoS₂-плівки за температури (К): \circ – 298; Δ – 303; \square – 313; ∇ – 323; \diamond – 333 [58].

пов'язано з адсорбційним зниженням модуля пружності в поверхневому шарі графіту і зі збільшенням відповідно площі фактичного контакту.

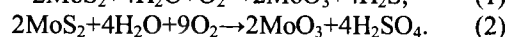
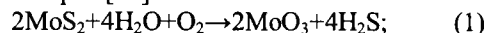
1.2. MoS₂. У [46] дослідження твердих мастил проведені у вологому і сухому середовищах: водню, азоту і метану. Встановлено, що найнижчий $\mu=0,03$ спостерігається для MoS₂, але він мав і короткий термін експлуатації.

У вологому повітрі встановлено зменшення тертя і зношування зі збільшенням швидкості ковзання і питомого навантаження, що пояснюється фрикційним нагрівом за високих швидкостей ковзання, яке спричиняє випаровування вологи з плівки MoS₂ [47].

Волога та інші гази збільшують тертя і зношування MoS₂. Збільшення відносної вологості (ϕ) (рис. 2) приводить до зростання статичного μ від 0,12 до 0,49 [58], а інтенсивність зношування (I) з $2 \cdot 10^{-6}$ до $90 \cdot 10^{-6}$ [53].

Впливи вологи на кінетичне тертя (рис. 3) складніші [57]:

- зростання тертя зі збільшенням вологості відбувається через миттєве окиснення MoS₂ на поверхні тертя з утворенням оксидів молібдену, а H₂S, що утворюється у результаті окиснення, реагує з субстратом або контрповерхнею металів, утворюючи сульфідну плівку, яка спричиняє зменшення тертя [56]:



- зтоншення плівки у вологому середовищі відбувається через легкість міжшарового ковзання тому, що адсорбція води пом'якшує плівку, викликаючи деформацію її поверхні, а через це плівка втрачає орієнтацію і виникає збільшення тертя. Тертя зростає внаслідок капілярного тиску вологи на нерівній поверхні [36].

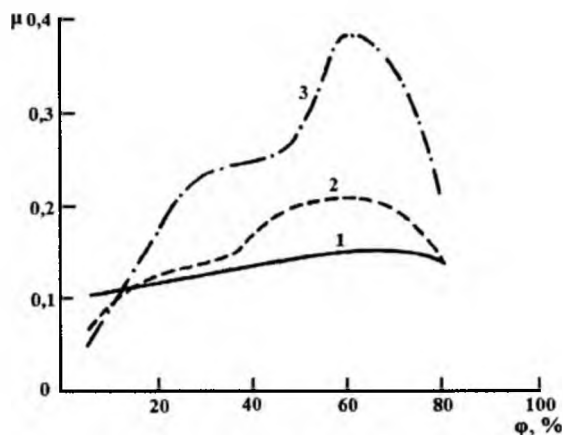


Рис. 3. Залежність коефіцієнта тертя MoS_2 -плівки від вологості після певного часу припрацювання: 1 – початкові значення; 2 – після 20 хв.; 3 – після 6 год. [57].

За постійної вологості існує схильність кінетичного μ зменшуватися з часом ковзання [55], швидкістю та навантаженням [19].

Інші полярні сполуки значно збільшують тертя і зношування, а неполярні – мало впливають на ці показники.

2. Температура. У [29] досліджено фрикційні властивості графіту, MoS_2 , BN та тальку. Створення поверхневих шарів цих твердих мастил у вигляді порошку та стабільної колоїдної суспензії у парафіні і промислового мастилі (домішки 0,5–0,6 %) здійснювали на півсферичному платиновому повзуну; тертя цих шарів досліджували із підвищенням температури на повітрі.

2.1. Графіт. Під час підвищення температури вище 573 К мастильна плівка з графіту втрачає мастильну здатність: $\mu=0,6$, а швидкість зношування збільшується в декілька разів [7].

Гранична температура роботоздатності графіту на повітрі визначається температурою окиснення, яку можна знизити у ≈ 15 разів поглинанням графітом алюміній фосфату [7, 17]. Процес окиснення графіту за наявності домішок носить дифузійний характер [5].

Максимальну інгібуючу здатність мають фосфати мангану, калію і змішаний фосфат калію і мангану, які при нагріванні розкладаються з виділенням в газову фазу фосфорного ангідриду, парціальний тиск (199,9–666,6 Па) якого поблизу поверхні тертя зберігає низькі значення μ за температури до 873 К [7].

2.2. MoS_2 . Збільшення температури спричиняє зменшення тертя і часу експлуатації (τ) MoS_2 -плівок. Найвища температурна межа використання MoS_2 -плівок на повітрі складає 623 К за довготривалого використання і до 773 К – за короткотривалого. В інертному середовищі і вакуумі температурні межі вищі (в середовищі аргону 1653 К). MoS_2 термічно стабільний за температур до 1273 К, тому за цих температур теоретично можливе змащування, але на практиці вони не перевищують 973 К, а у вакуумі – 923 К [47].

Дія низьких температур не погіршує мастильних властивостей MoS_2 -плівок.

2.3. WS_2 . Плівки сполук Вольфраму, які отримані нагріванням сполуки металу в H_2S , під тиском $p=666,6$ Па добре змащують поверхні тертя до ≈ 1273 К. За температури 1223 К і $p=666,6$ Па μ зменшується до 0,03 [23].

2.4. BN, як тверде мастило з шаруватою структурою, ефективно за температур від 773 до 1173 К зі зменшенням μ від 0,30 до 0,15 за підвищення температури до 773 К – 873 К [4, 29, 61].

3. Вакуум. Один недолік впливу високого вакууму – зменшення кількості матеріалу внаслідок випаровування.

За рівновагових умов матеріал контактує зі своєю парою під тиском, а у вакуумі ця рівновага зміщується і тому атоми і молекули можуть легко вириватись із парової хмари. Фрикційні властивості мастильних матеріалів за високого вакууму приведені в [34].

У [23] також визначено температури і тиски необхідні для утворення плівок MoS_2 і WS_2 взаємодією сполук перехідних металів із H_2S безпосередньо на поверхнях тертя, а також впливи повторного ковзання на тертя за наявності газу і у вакуумі за широкого інтервалу температур. Фрикційні властивості пов'язані із хімічним складом та орієнтацією плівки на поверхні до і після нагрівання.

3.1. Графіт. Під час тертя графіту у вакуумі і за температури вище 1273 К μ невеликий, у межах 0,15...0,25, що пояснюється послабленням між основними площинами кристалічної ґратки [17, 22, 29]. В інертних газах, сухих повітрі і азоті графіт втрачає антифрикційні властивості [7, 10, 17].

При дегазації графіту у вакуумі тертя і зношування збільшуються. Невелика кількість кисню або водяної пари знижує тертя і зношування дегазованого графіту [22]. Суттєво знижує тертя графіту пари водню і гептану (рис. 4).

3.2. MoS_2 . За відсутності вологи і кисню у вакуумі тертя і процес змащування загалом покращуються. На сухому повітрі та у вакуумі зміна швидкості ковзання здійснює незначний вплив на зміну коефіцієнту тертя [19, 38].

Після нагрівання у вакуумі MoS_2 до температур ≈ 1073 К коефіцієнт тертя не збільшується, а вище цієї температури – коефіцієнт тертя дорівнює коефіцієнту тертя металів.

У [38] описано вплив різних парів на мастильну здатність MoS_2 у вакуумі. Наявність парів не є обов'язковою умовою змащування: $\mu=0,08$ за $p=1,3 \cdot 10^{-7}$ Па. Адсорбовані пари збільшують адгезію, бо збільшення μ , що зафіксоване за $p=1,3 \cdot 10^{-4}$ Па, співпадає із початком адсорбційного забруднення поверхонь MoS_2 .

Експериментальні дослідження антифрикційних і протизносних властивостей покриття на основі MoS_2 з неорганічними зв'язуючими проводили на повітрі за тиску до $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па; швидкості

ковзання 72 м/с та навантаження $15,1 \cdot 10^2$ МПа (для сталі) [13]. У вакуумі покриття має низький $\mu \approx 0,01$, який, починаючи з $p=6,7 \cdot 10^{-4}$ Па і нижче, залишається практично постійним. Більш високі антифрикційні і протизносні властивості має покриття, яке нанесене на поверхню сталі 45, ніж на поверхню сплаву Бр.АЖ-9-4 і мосяжа Л64 [11]. Мазильні властивості MoS_2 зберігаються за кінцевого $p=1,33 \cdot 10^{-7}$ Па [5].

3.3. BN. На рис. 5. представлені результати залежності коефіцієнта тертя від тиску пари різних середовищ на дегазований зразок BN за 1273 К у вакуумі $6,7 \cdot 10^{-5}$ Па. В охолодженого до кімнатної температури такого зразка коефіцієнт тертя $\mu=0,5$ [4, 5]. Азот дуже слабо впливає на тертя BN, водяна пара знижує тертя, але не так сильно, як для графіту; органічні речовини спричиняють відносно низьке тертя при відносно низькому тиску пари.

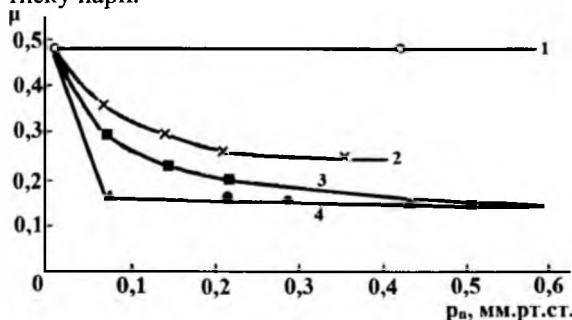


Рис. 4. Вплив тиску пари на коефіцієнт тертя дегазованого графіту [4]: 1 – азот; 2 – водень; 3 – водяна пара; 4 – кисень (●); гептан (▲).

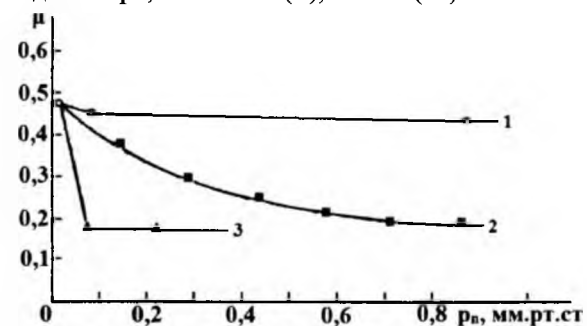


Рис. 5. Вплив тиску пари рідин на коефіцієнт тертя BN: 1 – азот; 2 – водяна пара; 3 – гептан [4].

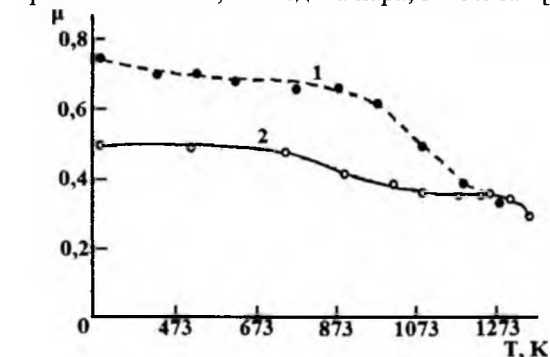


Рис. 6. Залежність коефіцієнта тертя очищеного BN від температури: 1 – основна маса BN (спечена); 2 – BN, утворений витримкою чистого бору в струмені азоту за підвищеної температури [4].

На рис. 6 приведена залежність коефіцієнта тертя BN від температури у вакуумі: μ зменшується зі збільшенням температури і досягає мінімуму $\mu=0,3$ за температури 1473 К. Як видно із рис. 6, для BN, утвореного безпосередньо на поверхні за допомогою витримки твердого бору у струмені азоту за 1473 К під час 5 год. тертя залишається більш високим, ніж для графіту.

3.4. WS_2 . У [39] показано, що для WS_2 за високого вакууму ($p=8,5 \cdot 10^{-8}$ Па) $\mu \approx 0,17$ коефіцієнт тертя суттєво залежить від складу дегазованого середовища, але за низького вакууму ($p=1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) пари вуглеводнів забезпечували низьке тертя ($\mu=0,09$) [3].

3.5. Диселеніди металів. Під час тертя у вакуумі гранична температура роботоздатності дихальогенідів металів близька до температури їх розкладу, а на повітрі обмежується температурою окиснення [17].

Результати досліджень плівок диселенідів металів (W, Nb, Mo), отриманих методом хіміко-термічної обробки металів парами селену, з товщиною шару до 60 мкм, на повітрі з різною вологістю і в вакуумі представлені на рис. 7.

Результати дослідження (рис. 7) отримані на машині тертя за схемою обертального валу по плоскому зразку з покриттям за $v=0,5$ м/с. Лінійний знос визначали за профілограмами виміру глибини дірки, утвореної на покритті шлівкового зразку. Інтенсивність зношування у всіх досліджених покриттях у вакуумі була удвічі менша, ніж під час роботи на повітрі. Неоднорідність покриття за глибиною зменшує інтенсивність зношування по мірі часу зношування [14].

Дійсні значення коефіцієнтів тертя змінюються зі зміною навантаження, температури і вологості [47] (деякі значення коефіцієнтів тертя наведені у табл. 2).

4. Опромінення. У [9] виявлено аномально низькі коефіцієнти тертя під час радіоактивного опромінювання поверхонь графіту і MoS_2 , що піддані тертю.

4.1. Графіт. Після декількох хвилин опромінення графіту (доза нейтронного опромінювання 10^{14} п/см²) величина коефіцієнта внутрішнього тертя графіту зменшується на порядок, але з підвищенням температури від 303 до 423 К ці властивості погіршуються у 10 разів [5].

4.2. MoS_2 . Як показано у [59] пошкодження MoS_2 -плівки пов'язані з дозою опромінення, типом радіації або двома цими чинниками, а саме:

1. Під час опромінювання дозою 10^9 R або загальним нейтронним опроміненням $\bar{\epsilon} 2 \cdot 10^{18}$ п/см² спостерігається мале або зовсім не виявлено зменшення величини показника зносу MoS_2 -плівок, зв'язаних неорганічними матрицями [47].

2. Під час опромінювання потоком нейтронів $3 \cdot 10^{12}$ п/см² спостерігається значне зменшення величини показника зносу [41].

Таблиця 2

Коефіцієнти тертя дихалькогенідів перехідних металів

Сполука	Коефіцієнт тертя							
	на повітрі				у вакуумі			
	[35]	[42]	[52]	[21]		[24]	[52]	формування плівки
MoS ₂	0,05	0,04-0,045	0,18	0,23	0,17			добре
MoSe ₂	0,07	0,057	0,17	0,22	0,17	0,45	0,07	
WS ₂	0,10	0,051-0,053	0,17	0,17	0,15	0,45		добре
WSe ₂	0,05	0,037-0,047	0,09	0,17	0,10	0,45		добре
NbS ₂			0,08	0,16	0,07	0,04	0,15	бідне
NbSe ₂	0,29	0,058-0,075	0,12	0,17	0,17			слабе
Умови дослідження	Повільне пресування	Кулька по площині: 2м/с, навантаження 5-300 г	Площина по площині: 0,25 м/с, $6,9 \cdot 10^5$ Па	Брикети по площині: 0,04 м/с, $5,5 \cdot 10^5$ Па		Сфера по площині: $1,33 \cdot 10^{-4}$ – $1,33 \cdot 10^{-6}$ Па.		Площина по міді: < 0,75 м/с

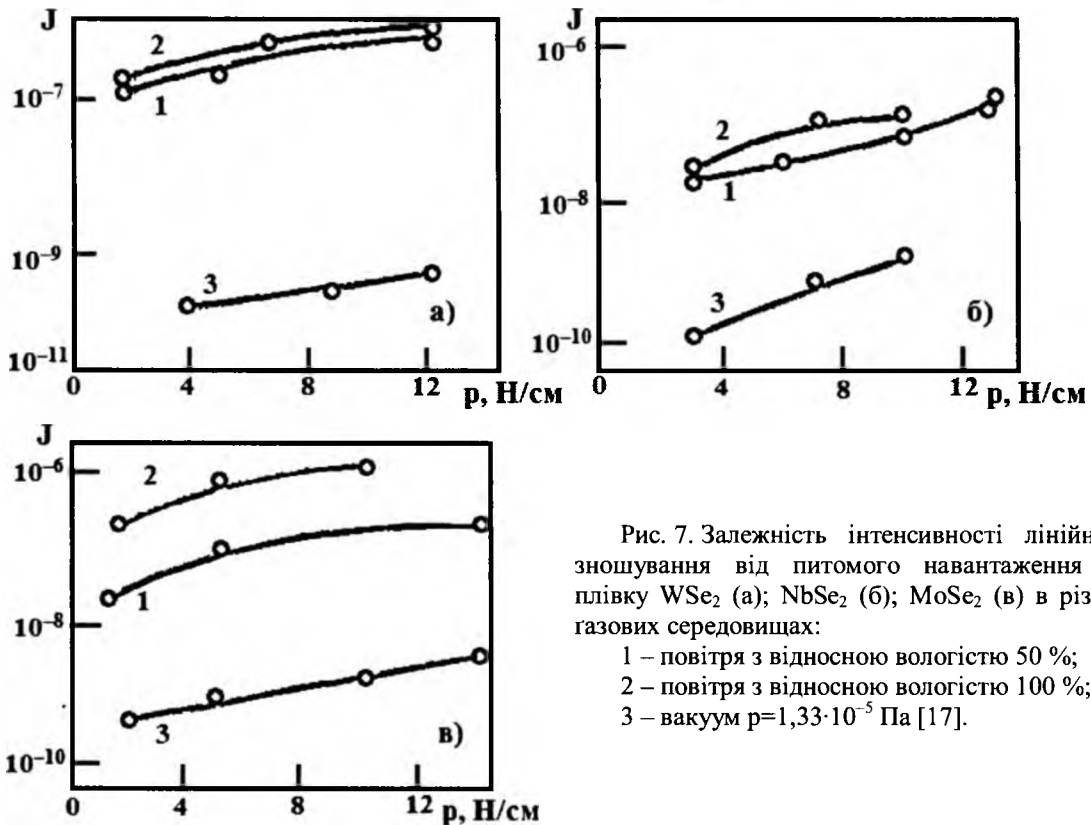


Рис. 7. Залежність інтенсивності лінійного зношування від питомого навантаження на плівку WSe₂ (а); NbSe₂ (б); MoSe₂ (в) в різних газових середовищах:
 1 – повітря з відносною вологістю 50 %;
 2 – повітря з відносною вологістю 100 %;
 3 – вакуум $p=1,33 \cdot 10^{-5}$ Па [17].

На рис. 8 показано результати дослідження аномально низького тертя під час опромінювання поверхонь MoS₂-плівок, утворених безпосередньо на поверхні матеріалу, швидкими атомами Гелію та електронами з енергіями $3,2 \cdot 10^{-19}$ Дж [8].

Як видно з рис. 8, під час опромінювання MoS₂-плівки йонами або нейтральними атомами μ різко знижується до 0,01 [17].

5. Розмір і форма частинок. Як показано в [47], більш дрібні частинки легше диспергуються і

дають більш стабільні дисперсії, а частинки з вищим ступенем дисперсності ефективніше витримують великі навантаження. У вологій атмосфері мікроскопічні порошки збільшують корозію, а великі частинки мають значний ступінь зносу [20, 37, 25]. Проміжний ряд розмірів частинок, за якого знос мінімальний складає 0,7-7,0 мкм [31], найбільш оптимальний розмір частинок – 1-2 мкм [32].

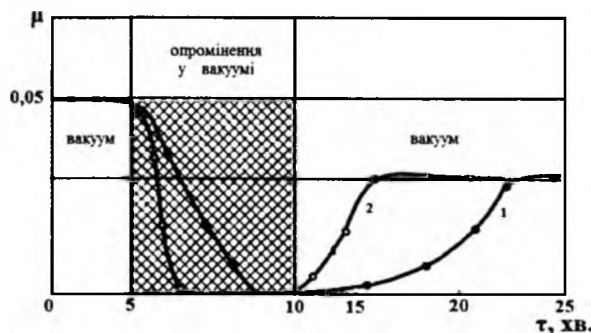


Рис. 8. Зміна коефіцієнта тертя в процесі опромінення поверхні тертя MoS_2 електронами (1) і швидкими атомами Гелію (2) [8].

Чистота і форма частинок твердих мас-тил теж мають значний вплив на антифрикційні та протизносні властивості. Час розмелення частинок потрібно співвідносити з їх розмірами тому, що (під час недостатнього подрібнення) поверхні основних площин забезпечують низьке тертя, а краї – зношування.

Коефіцієнт тертя сферичних частинок MoS_2 під час ковзання по металу складає 0,08, що є прийнятним, якщо вважати об'ємну твердість частинок – 180 МПа за твердість підкладки [3].

6. Вплив товщини плівки [47]. М'які плівки, що утворені осадженням з дисперсій або м'яких зв'язуючих, втрачають близько половини вихідної товщини під час обкатування або полірування [54]. З іншого боку, для плівок з міцними зв'язуючими не спостерігається значного зменшення товщини плівок під час цих процесів.

Мінімальна необхідна товщина плівки залежить від:

1. **Шорсткості контактних поверхонь** через проникнення нерівностей у плівку, при цьому оптимальне значення нерівностей повинно відповідати:

- для поверхні матеріалу, на який наноситься зв'язана плівка – 0,5 мкм;
- для поверхні матеріалу, на який наноситься м'яка плівка – 0,2 мкм;
- для поверхні контргіл, забезпечуючи ефективні перехідні плівки – 0,7 мкм.

Необхідна товщина плівки при цьому повинна складати 1-2 мкм.

2. Природи плівки.

На практиці про міцність покриття роблять висновки після його випробування. Якщо тиск під час обкатування або полірування зумовлює сильну, добре ущільнену, високоорієнтовану поверхневу плівку над м'яким шаром, покриття поводитиметься як м'яка плівка. А якщо тиск зумовлює дуже тонкий поверхневий шар з низьким коефіцієнтом тертя по твердій підкладці, плівка поводитиметься як міцна.

Загалом, якщо діючі контактні тиски високі через міцність плівки, оптимальна товщина плівки для максимального часу зношування складатиме від 4 мкм до 10 мкм. Якщо ж діючі контактні

тиски низькі, то час зношування буде прямопорційний товщині плівки.

Товщина відполірованої плівки буде збільшуватися додаванням порошку з повторним поліруванням до товщини 15 мкм. У таких покриттях час роботи на знос зростатиме зі зростанням товщини плівки.

Коефіцієнт тертя збільшується зі збільшенням товщини плівки завдяки тому, що більш ефективне ущільнення і орієнтація відбувається за оптимальної вихідної товщини плівки [63].

7. Експлуатація плівки і механізм пошкодження [47]. Характер пошкодження MoS_2 -плівки включає такі процеси:

- *втрата адгезії* спостерігається під час утворення ущільненої відносно товстої плівки над м'яким неуцільненим шаром;

- *зношування* плівок, які не повністю впорядковані або поверхні, яких не повністю відполіровані, показують прогресуючий знос в інертному газі або вакуумі;

- *окиснення* матеріалу плівок приводить до остаточного руйнування, яке відбувається у присутності кисню в атмосфері або у вигляді пари, під час цього ступінь руйнування плівки буде більший за високої температури навколишнього середовища або за високих навантажень чи швидкостей, що спричиняють значне виділення фрикційного тепла.

- *зношування і руйнування від втоми* – у вакуумі ($1,33 \cdot 10^{-3}$ – $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) в більшості випадків відбувається тільки втома або інші хімічні зміни, такі як втрата Сульфуру і перетворення MoS_2 в сесквісульфід Mo_2S_3 .

Ще одним чинником, який частково визначає термін експлуатації плівки у вакуумних умовах або інертному газі є вірогідність утворення перехідної плівки на ковзаючому контргіллі. Утворення такої плівки зменшує знос головної плівки-основи [33].

8. Присадки. Час зношування MoS_2 -плівки збільшує Sb_2O_3 [26, 51]. Sb_2O_3 впливає на експлуатацію плівок з незв'язаними гранулами і з полібензімідазол-зв'язаними плівками [49].

Підвищують навантажувальну здатність плівок MoS_2 добавки: SnS, SnS_2 , PbS, FeS, Cu_2S , CuS [40].

Досліджено багато інших речовин в якості присадок до MoS_2 : Ag, Pb, Sn, PbO, Bi_2O_3 , BN, Al_2O_3 , As_2O_3 , CdO, Cu_2O , MoO, Sb_2S_3 , Sb_2S_2 , MgO, Ag_2O , ZnO, графіт і V_2O_3 (табл. 3) [26, 27, 43, 45, 51].

Легування галієм або його стопами із станумом, бісмутом та індієм підвищує стійкість до окиснення MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , MoS_2 до 973 К, при цьому покращуються міцність композитів. Дослідження останніх років показали, що модифікація металами (Ti, Zr, Cr, W, Ni, Au, Ga, In) значно покращує трибохарактеристики дихалькогенідів металів [15].

Таблиця 3

Вплив присадок на антифрикційні та протизносні характеристики плівок MoS_2 [5]

Присадка	Коефіцієнт тертя	Максимально допустиме навантаження, Н	Присадка	Коефіцієнт тертя	Максимально допустиме навантаження, Н
Sb_2S_3	0,057	56,898	ZrS_2	0,061	22,563
PtS	0,056	53,955	HgS(чорна)	0,048	17,658
TiS_2	0,040	52,974	Te_2S_3	0,060	14,715
HgS(червона)	0,038	51,993	Cr_2S_3	0,080	11,772
Ag_2S	0,060	51,993	BaS	0,070	9,810
PbS	0,038	51,012	Te_2S	0,082	8,829
FeS	0,063	48,069	SnS	0,070	8,829
Te_2S_3	0,065	44,497	CaS	0,150	8,829
Cu_2S	0,064	38,259	CdS	0,140	7,848
CuS	0,059	35,316	FeS_2	0,400	2,943
Au_2S	0,065	27,468	ZnS	–	2,943
Bi_2S_3	0,045	28,449	MoS_2	–	2,943
SnS_2	0,047	27,468			

IV. Застосування твердих мастил

1. Тверді мастила застосовують у різних галузях техніки – від вузлів тертя в авіаційних механізмах до різьб гвинтових з'єднань для попередження заїдання [5], але переважно в механізмах та вузлах тертя ковзання з-за малої чутливості їх до зовнішніх умов, параметрів тертя та широкого температурного діапазону роботоздатності (від 70 до 2300K) з метою, головне, зменшення тертя та зношування.

2. Перші застосування природнього графіту (як мастильного матеріалу) сягають сивої давнини, а новітні застосування, переважно штучних графітів та MoS_2 , BN, можна віднести до 1946 [70] та 1948 [71] років.

Широке застосування твердих мастил у різних галузях техніки почалося з 1955-1966 років [72-80], у тому числі в:

1) металообробці у чистому вигляді та у суміші з рідкими та пластичними матеріалами, у полімерних, керамічних та скляних матрицях для покриттів під час обробки металів тиском, штампування, різання, холодної екструзії, прокатки, волочення тощо, у якості мастил вальниць, шестернів та черв'ячних передач, різьбових з'єднань, агрегатів для дроблення, ланцюгових передач за високих температур тощо [18, 81-89];

2) механізмах дизелів та паросилових устанав (графіт і MoS_2), механізмах озброєнь (ПТФЕ), гвинтових ліварях і помпах, для рідкого кисню

(тверді мастила з ПТФЕ і керамічними зв'язуючими), надводних та підводних торгівельних та військових суднах [90-92];

3) механізмах металевих та космічних апаратів цивільного та військового призначення (літаки, ракети, супутники тощо), у силових пневмоприводах титанових частин, черв'ячних приводах, пневмоциліндрах, клапанах регулювання, рухомих ущільненнях, різьбових з'єднаннях, самозмашувальних сепараторах вальниць, високошвидкісних направляючих тощо, переважно з полімерними зв'язуючими та склом [93-100];

4) транспортних засобах переважно MoS_2 з полімерними зв'язуючими для мащення реборд коліс тепловозів, опор рухомих мостів, механізмів стрілок, у вузлах тертя авт, вальниць кочення, ядерних уставах, вальниць ковзання під час переміщення мостів з однієї опори на іншу, двигунах внутрішнього згорання, мащення клапанів у нафтопереробній промисловості під час контакту з рідинами, а також у сальникових ущільненнях валу, вальниць без мащення, самозмашувальних високообертних ущільненнях, пластмасових шестерних передачах, для запобігання фретинг-корозії [101-106].

Фізико-хімічні та механічні властивості твердих мастильних матеріалів та сучасне застосування в техніці узагальнено в [109-248].

3. **Графіт.** Тонкий шар графітного порошку наносять на поверхні, що труться, але частіше його додають до мастил у вигляді дрібнодисперсної колоїдної речовини (розмір частинок не більше

3 мкм). Під час тертя деталей, що працюють на графітному мастилі, їх поверхня покривається тонким шаром графіту. При цьому графіт заповнює всі нерівності поверхні деталей, які стають квазі-ідеально рівними. Ковзання металу по металу замінюється ковзанням графіту по графіту. Доки на поверхнях зберігається шар графіту деталі працюють майже без зносу і задиру [1].

Природний пластинчастий графіт, синтетичний колоїдний графіт в оливі або воді, конструкційний електрографіт, графіт, насичений смолами (наприклад, ПТФЕ), зміцнений Si, що містить вкорінені сполуки, такі як халькогеніди металів, вуглецеві волокна знаходять широке застосування у трибології [61]. Вкорінення у графіт хлоридів і металів також збільшує його зносостійкість і навантажувальну здатність [3, 28].

У [16] досліджено вплив методів газотермічного напилення на фазовий склад, структуру і властивості ($\mu=0,1\dots0,3$) покриттів із порошків композиційних матеріалів на основі ферохрому – карбиду титана й оксидів титана – хрому, що містять тверді мастила: графіт і CaF_2 , а також температури, навантаження і швидкості ковзання на їх триботехнічні властивості.

4. MoS_2 з розміром частинок 1-50 мкм використовують у вигляді сухого порошку або у суміші зі зв'язуючими: смолами, лаками тощо. Такі суміші наносять на поверхні деталей за допомогою апаратів для напилення лаків і фарб. Зазвичай ними обробляють поверхні вузлів тертя, що працюють у дуже жорстких умовах: агресивному середовищі, вакуумі, радіації, надвисоких або наднизьких температурах. Іноді диспергований MoS_2 додають до мастильних матеріалів [1, 18].

Аналіз даних (табл. 4) отриманих тертям повзуна із м'якої сталі ($\text{HV}=2,55$ ГПа) по кільцю із твердої сталі ($\text{HV}=7,55$ ГПа) на повітрі із вмістом вологи 6-7 г/см² (відносна вологість 30% за 298К); швидкість ковзання 1 м/с; навантаження 24,5; 63,8; 142,2; 299,2; 613,1 Н показує, що колоїдний графіт є відносно інертним в окисненому середовищі, а молібден дисульфід відносно легко окиснюється.

Для змащування використовують брикети, що виготовляються із суміші MoS_2 і колоїдного графіту в однакових кількостях і можуть слугувати як добавки (табл. 5).

Таблиця 4

Ефективність мастильної дії графіту і MoS_2 [10]

Мастильний матеріал	Середня висота мікро-нерівностей поверхні, мкм	Період припрцювання, хв	Коефіцієнт тертя	Максимальне навантаження, Н	Тривалість періоду плавного тертя, год.	Сумарна тривалість процесу тертя, год.
Порошок MoS_2	0,4	8	0,06	613	13±2	14-18
Порошок MoS_2	0,4	120	0,06	613	11-12	12-13
Порошок графіту	0,4	120	0,2	613	0	2-3
Колоїдний графіт	0,4	8	0,24	613	0	0,13
Колоїдний графіт	0,4	180	0,46	142	0	3
Порошок MoS_2	0,07	8	0,06	613	6	6-7
Колоїдний графіт	0,07	120	0,2	139	0	2

Таблиця 5

Зміна антифрикційних властивостей порошку MoS_2 при змішуванні його з графітом [10]

Вміст графіту		Коефіцієнт тертя	Тривалість періоду плавного тертя, год.	Сумарна тривалість процесу тертя, год.
Об'ємний, %	Масовий, %			
0	0	0,06-0,03	11-12	12-13
11,5	5	0,06-0,07	7-16	16,6-18,8
21,5	10	0,06-0,07	10,5-25	17,5-29
30	15	0,07-0,07	11-12,5	18,5-22,5
34	17,5	0,07-0,09	6,8-9	7,8-12
38	20	0,1-0,024	1,5-3,3	2-4
45	25	0,017-0,22	1,8-2	2,3-2,5
51	30	0,14-0,15	1,8-2	2,5-2,5
71	50	0,15-0,17	0-0	2,5-2,8
91	80	0,13-0,19	0-0	2,3-2,5
100	100	0,2-0,21	0-0	2,3-3,0

Таблиця 6

Мастильні властивості плівок, що містять PbS+B₂O₃ [5]

Склад плівки	Вміст свинцю, мас. %	Температура, К	Навантаження, Н	Тривалість роботи, об.	Коефіцієнт тертя
PbS+графіт+B ₂ O ₃	7,1	813	441,45	200	0,15-0,27
PbS+графіт+B ₂ O ₃	7,1	313	441,45	1.540	0,27
PbS+графіт+B ₂ O ₃	7,1	673	441,45	340	–
PbS+MoS ₂ +B ₂ O ₃ (75%) (25%)	8,1	323	441,45	100.000	0,03-0,06
PbS+MoS ₂ +B ₂ O ₃ (82%) (18%)	11,1	813	441,45	2.000	0,04-0,18
PbS+MoS ₂ +B ₂ O ₃ (33 %) (67%)	–	643 813	441,45 441,45	20.000 4.000	– –

У [2] підвищення довговічності твердого мастила на основі MoS₂ здійснено завдяки використанню, в якості зв'язуючих компонентів стопу індія з галієм з температурою топлення T_т=581-596 К, а також як компонентів мастила дрібнодисперсних порошоків Cu і Ni.

Покращення мастильних властивостей, збільшення часу зносу MoS₂-плівки зі зв'язуючим натрій силікатом на 72 % і μ до 0,06, відбувається завдяки додаванню присадок Zr (8%) і графіту (25 %) [60]. MoS₂ і графіт зі зв'язуючим натрій силікатом ефективний для температур від 458 до 673 К на повітрі [30].

У вальницьких космічного застосування використовується композиційний матеріал із ПТФЕ і порошок MoS₂, вміщених у матрицю скловолокна [51].

5. MoSe₂ і WSe₂, які отримані обробкою металу в парі селену, мають стабільні трибохарактеристики в широкому інтервалі зовнішніх впливів і тому можуть використовуватись як у вигляді покриття, так і в якості порошкових добавок до стандартних мастильних матеріалів для вузлів тертя різного призначення [14].

6. PbS зі зв'язуючим B₂O₃ ефективний для температур до 813 К на повітрі. За 533 К і остаточного тиску 8·10⁻⁴ Па експлуатаційні властивості композиції PbS-MoS₂ зі зв'язуючим B₂O₃ зберігаються [50].

Для PbS і MoS₂ зв'язуюче B₂O₃ є ефективне за температур до 813 К у вакуумі (табл. 6) [48].

Найбільш ефективне високотемпературне тверде мастило PbS із зв'язуючим B₂O₃, яке забезпечує зниження швидкості зношування за 823К, проте за низьких температур неефективне [5].

Висновки

1. Хімічна модифікація поверхонь твердих мастил дає очікування від таких комплексних і модифікованих структур твердих мастил нових трибологічних властивостей.

2. Покращення антифрикційних властивостей графіту можна досягти завдяки вкоріненню між шарами солей, металів, халькогенідів металів, вуглецевих волокон.

3. Молібден дисульфід ефективно працює у дуже жорстких умовах: агресивному середовищі, вакуумі, радіації, надвисоких або наднизьких температурах.

4. Стабільність трибохарактеристик у широкому інтервалі зовнішніх впливів дозволяє рекомендувати MoSe₂ і WSe₂, які отримані обробкою металів у парі Se, для вузлів тертя різного призначення.

5. Бор нітрид забезпечує адекватне змащування за температур вищих за температури окиснення на повітрі графіту і MoS₂, тому його пропонується використовувати як високотемпературне мастило.

Література

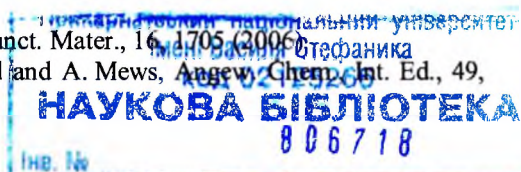
1. В.Г. Александров, Б.И. Базанов, *Справочник по авиационным материалам и технологии их применения* (Транспорт, Москва, 1979).
2. А.А. Ашейчик, *Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах: Материалы Всеросс. научно-метод. Конференц* (Изд-во Политехн. ун-та, СПб., 2012), с. 3.

3. В.А. Белый, К. Лудема, Н.К. Мышкин, Трибология: Исследование и приложение: опыт США и стран СНГ (Машиностроение, Москва; Аллертон пресс, Нью-Йорк, 1993).
4. Ф.П. Боуден, Д. Тейбор, Трение и смазка твердых тел (Машиностроение, Москва, 1968).
5. Е.Р. Брейтуэйт, Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия (Химия, Москва, 1967).
6. В.Э. Вайнштейн, Г.И. Трояновская, Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы (Машиностроение, Москва, 1968).
7. Ю.Н. Васильев, Исследование влияния адсорбции на смазывающую способность графита и проблема создания высокотемпературных антифрикционных графитовых материалов: автореф. доктор. дис. (Физико-химич. ин-т им. Л.Я. Карпова, Москва, 1975).
8. Е.А. Духовской, А.Н. Пономарев, А.А. Силин, В.Л. Тальрозе, Письма в ЖЭТФ, 20 (4), 268 (1974).
9. Е.А. Духовской, А.Н. Пономарев, А.А. Силин, В.Л. Тальрозе, ДАН СССР, 200 (1), 75 (1971).
10. Б.И. Костецкий, Трение, смазка и износ в машинах («Техника», 1970).
11. Б.Ф. Коханов, Химия и технология топлив и масел, 6, 39 (1978)
12. И.В. Крагельский, В.В. Алисина, Трение, изнашивание и смазка (Машиностроение, Москва, 1978).
13. А.А. Кутьков, Б.Ф. Коханов, Сб. Физико-химическая механика контактного взаимодействия и фреттинг-коррозия (КНИГА, Київ, 1973).
14. Е.А. Марченко, Т.А. Лобова, Весн. Науч.-техн. Развития, 5 (21), 16 (2009).
15. В.Н. Пучков, А.П. Семенов, В.Г. Павлов [отв. за ред. К.В. Фролов], Современная трибология: Итоги и перспективы (Издательство ЛКИ, Москва, 2008).
16. А.І. Тунік, Розробка складу та дослідження газотермічних антифрикційних покриттів з добавками твердих мастил: Автореф. канд. дис. (Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т", Київ, 2002).
17. М. Хебда, А.В. Чичинадзе, Справочник по триботехнике: В 3 т. (Машиностроение, Москва, 1990).
18. Anon, Power Eng. 62 (3), 60 (1958).
19. H.F. Barry, J.P. Binkelman, Lubric. Eng., 22, 139 (1966).
20. W.J. Bartz, ASLE Trans, 15, 207 (1972).
21. D.J. Boes, IEEE Trans, AS-2, 457, (1964).
22. F.P. Bowden, J.T. Young, Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 208 (1095), 444 (1951).
23. F.P. Bowden, J.H. Greenwood, M. Imai, Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 304 (1477), 157 (1968).
24. W.A. Brainard (Nasa TN D-5141, 1969).
25. E.R. Braithwaite, Ind. Lub. Trib., 21, 241 (1969).
26. S.F. Calhoun, F.S. Meade, G.P. Murphy, R.L. Young, Lubric. Eng., 21, 97 (1965).
27. P.W. Centers, Trib. Trans., 31, 149 (1988).
28. Jr.A.A. Conte, Trans. ASLE, 26, 200 (1984).
29. R.F. Deacon, J.F. Goodman, Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 243 (1235), 464 (1958).
30. M.J. Devine, E.R. Lamson, J.H. Bowen jr., J. Chem. Eng. Data, 1 (79), 6 (1961).
31. M.J. Devine, E.R. Jamson, L. Stalling, NLGI Spokeman, 27, 320 (1964).
32. C.F.D. Durbridge, Sci. Lubric, 17, 3 (1965).
33. S. Fayeulle, R.D. Ehni, I.L. Singer, Mechanics of coating (Elsevier, Amsterdam, 1990).
34. D.G. Flom, A.J. Haltner, C.A. Gaulin, Trans ASLE, 9, 133 (1965).
35. J. Gänsheimer, Schmiertechnik, 12, 278 (1965).
36. C. Gao, L. Brendell, D. Kuhlmann, D.D. Makel, Wear, 480, 162 (1993).
37. P.A. Grattan, J.K. Lancaster, Wear, 10, 453 (1967).
38. A.J. Haltner, Wear, 7, 102 (1964).
39. A.J. Haltner (Proc. AFML-MRI Conf. on Solid Lubricants, AFML-TR-77-1927, 1970).
40. A.J. Haltner, C.S. Oliver, Chem. Eng. Data, 6, 128 (1961).
41. T.P. Jacobson (NASA Tn D-6940, September 1972).
42. W.E. Jamison, S.L. Consgrrove, Trans. ASLE, 14 (1), 62 (1972).
43. W.E. Jamison, Proc. Third international Conference on solid lubrication (ASLE SP-14, 1984), p.73.
44. W.E. Jamison, Trans. ASLE, 15(4), 96 (1972).
45. C.J. Klenke, Tribology Intl, 23, 23 (1990).
46. Chang-Hung Kuo, Tribology – lubricants and lubrication (InTech, Croatia, 2011).
47. A.R. Lansdown, D. Dowson et al., Molybdenum disulphide lubrication (Elsevier Science B.V., Swansea, UK, 1999).
48. M.T. Lavik, Ceramic bonded solid-film lubricants (Wright Air Development Division Technical Report 60-530, Part II, 19610).
49. M.T. Lavik, R.D. Hubbell, B.D. McConnell, Lubric. Eng, 31, 20 (1975).

50. M.T. Lavik, B. Daniel, T.M. Medved, Physical and chemical properties of ceramic bonded solid lubricant films (Wright Air Development Division Technical Report 60-530, Part III, 1962).
51. J.R. Lince, P.D. Fleischer, Solid lubrication for spacecraft mechanisms (Los Angeles, 1997).
52. P.M. Magie, *Lubric. Eng.*, 22, 262 (1966).
53. M. Matsunaga. et al., *Trans. ASLE*, 26 (1), P. 64 (1982).
54. J.W. McCain, *SAMPLE Journal*, 17 (1970).
55. J.W. Midgley, *J. Inst. Pet.*, 42 (395), 316 (1956).
56. R.P. Pardee, *ASLE Trans*, 15, 130 (1972).
57. M.B. Peterson., *Lubric. Eng.*, 11, 325 (1955).
58. C. Pritchard, J.W. Midgley, *Wear*, 13, 39 (1969).
59. W.L.R. Rice, D.A. Kirk, W.B.Ir. Cheney, *Nucleonics*, 18, (2), 67 (1960).
60. A. Shankara, Pradeep L Menezes, Kry Simna, Satish V Kailas, *Sadhana*, 33, Part 3, 207 (2008).
61. V. Štěpina, V. Veselý *Lubricants and special fluids (Tribology series*, 23, 1992).
62. J.C. Tyler, P.M. Ku., *Fundamental investigation of Molybdenum disulfide as a solid lubricant – AD 818439/2ST*, 1967.
63. G.D. Whitehouse, D. Nandan, C.A. Whitehurst, *ASLE Trans*, 13, 159 (1970).
64. W.O. Winer, *Wear*, 10, 422 (1967).
65. А.Р. Уббеллоде, Ф.А. Льюис, Графит и его кристаллические соединения (Мир, Москва, 1965).
66. В.С. Веселовский, Угольные и графитные конструкционные материалы (Наука, Москва, 1966).
67. П.П. Смолин БСЭ (М.: Сов. Энциклопедия, Москва, 1976).
68. П.П. Смолин БСЭ (М.: Сов. Энциклопедия, Москва, 1970).
69. M. Amelia, C. Lincheneau, S. Silvi, A. Credi, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5728 (2012).
70. T.E. Norman, *Metal Progres.*, 50, 314 (1945).
71. C.R. Hoagland, *Amer. Machinist*. – T. 92, N 25. – 1948. – P. 78.
72. P.H. Pinchbeck, *Wear*, 5 (85), (1962).
73. G.W. Rove, *London: Research*, 14 (4), 137 (1961).
74. H.P. Jost, *Mech. World*, 135, 489 (1955).
75. H.P. Jost, *Alloy Metals Rev.*, 9 (88), 2 (1958).
76. DiSapio, *Prod. Engl.*, 31 (36), 48 (1960).
77. R.E. Crump, *Plant. Engl.*, 12 (12), 90 (1958).
78. G.J.C. Vineall *Iron Steel (Iron Steel, London, March, 1962)*, p. 100.
79. H.E. Sliney, *Space Aeron*, 35 (3), 91 (1961).
80. T.D. Witherly, *Solid Lubrication Conference (Chicago, Illinois. – October, 1961)*.
81. H.P. Jost, *Iron Coal Trades Rev.*, 173, 1063 (1956).
82. H.P. Jost, *Iron Steel (London)*, 34 (1), 24 (1961).
83. H.P. Jost, *Sheet Metal Ind.*, 33, 679 (1956).
84. E.J. Duwell, W.J. Mc.Donald, *Wear*, 4, 384 (1961).
85. H.P. Jost, H.J. Winch, *Sci. Lubric.*, 11(11), 72,80 (1959).
86. A.M. Sabroff, P.D. Frost, *ASLE/ASME Lubrication Conference (New York, October, 1959)*.
87. L.C. Crewe, E.J. Crum, *Tool Manuf. Engl.*, 48 (2), 67(1962).
88. W.A. Smigel, R.H. Miller, *Wire Prod.*, 37, 331,404 (1962).
89. P.M. Magie, *Wire Ing.*, 29, 261 (1962).
90. C.C. Richards, *Marine Engl. Naval Architect.*, 81, 94 (1958).
91. V.C. Fitz Simmons, W.A. Zisman (Naval Research Laboratory Report, 1956), p. 4753.
92. M.J. Devine, E.R. Lamson, J.H. Bowen, *ASME Lubrication Symposium (Miami, Florida, May, 1961)*.
93. J.H. Hood, M.E. Campbell, *Air Force-Navy-Industry Lubricants, Conference, (Dayton, Ohio, 1959)*.
94. F.J. Williams, *Lubric. Eng.*, 18, 30-38 (1962).
95. G.F. Tanza, *Advan. Cryog. Eng.*, 2, 145 (1960).
96. M.H. Weisman, *Air Force-Navy-Industry Conference on Lubricants (San Antonio, Texas, 1956)*.
97. A. Hegarty, *Sci. Lubric.*, 10 (2), 12, 13, 34 (1958).
98. F. Macks, *WADC Technical Report 58-638, vol. 1, Part 1 (1959)*.
99. H.E. Sliney, *Space Aeron.*, 35 (3), 91, 92, 94, 96, 98, 100 (1961).
100. T.D. Witherly, *ASME/ASLE Lubrication Conference (Chicago, Illinois, October, 1961)*.
101. R.N. Fracalossi, *Southern Power Ind.*, 72 (11), 70,100,102 (1954).
102. Anon, *Railway Age*, 145 (19), 20 (1958).
103. S.L. Cosgrove, R.L. Jentgen, *Batelle Tech. Rev.*, 10 (4), 9 (1961).
104. R.I. Potter, E.J. Schanilec, C.L. Knighton, *SAE National West Coast Meeting (Los Angeles, California, 13-16.08, 1962)*.
105. H. Simon, *Steel*, 41 (27), 68 (1957).
106. A.J. Marles, *Sci. Lubrication Suppl. Issue*, 33 (1958).

107. Annon, *Engineer*, 209, 32 (1960).
108. D.W. Sawyer, D.A. Paull, *Lubric. Eng.*, 16, 406 (1960).
109. M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald and L.E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41, 477 (1990).
110. A.P. Alivisatos, *Science*, 271, 933 (1996).
111. A.L. Efros and M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 475 (2000).
112. A.D. Yoffe, *Adv. Phys.*, 50, 1 (2001).
113. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M.A. El-Sayed, *Chem Rev.*, 105, 1025 (2005).
114. A.M. Smith and S. Nie, *Acc. Chem. Res.*, 43, 190 (2010).
115. A.L. Rogach, *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*, (Springer, Wien, Austria, 2008).
116. X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J.Li.G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir and S. Weiss, *Science*, 307, 538 (2005).
117. U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke and T. Nann, *Nat. Methods*, 5, 763 (2008).
118. C.B. Murray, D.J. Norris and M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8706 (1993).
119. X.G. Peng, L. Manna, W.D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A.P. Alivisatos, *Nature*, 404, 59 (2000).
120. J.J. Li, Y.A. Wang, W.Z. Guo, J.C. Keay, T.D. Mishima, M.B. Johnson and X.G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 12567 (2003).
121. C.B. Murray, C.R. Kagan and M.G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 545 (2000).
122. P.D. Cozzoli, T. Pellegrino and L. Manna, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1195 (2006)
123. J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang and T. Hyeon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 4630 (2007).
124. C. de Mello Donega, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 1512 (2011).
125. M. Green, *J. Mater. Chem.*, 20, 5747 (2010).
126. J.F. Callan, A.P. de Silva, R.C. Mulrooney and B. McCaughan, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 58, 257 (2007).
127. F.M. Raymo and I. Yildiz, *Rhys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 2036 (2007).
128. I.L. Medintz and H. Mattoussi, *Phys. Chem. Chem Phys.*, 11, 17 (2009).
129. A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher and T.E. Rice, *Chem. Rev.*, 97, 1515 (1997).
130. V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *Molecular Devices and Machines - Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
131. I. Yildiz, M. Tomasulo and F.M. Raymo, *J. Mater. Chem.*, 18, 5577 (2008).
132. M. Amelia, T. Avellini, M. Semeraro, S. Silvi and A. Credi, *Curr. Phys. Chem.*, 1, 181 (2011).
133. V. Balzani, *Electron transfer in Chemistry* (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
134. A.E. Kaifer and M. Gomez-Kaifer, *Supramolecular Electrochemistry* (Wiley-VCH, Weinheim, 1999).
135. P. Ceroni, A. Credi and M. Venturi, *Electrochemistry of Functional Supramolecular Systems* (John Wiley, New York, 2010).
136. R.C. Somers, M.G. Bawendi and D.G. Nocera, *Chem. Soc. Rev.*, 36, 579 (2007).
137. P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, 112, 18737 (2008).
138. R. Gill, M. Zayats and I. Willner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 7602 (2008).
139. I. Yildiz, E. Deniz and F.M. Raymo, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1859 (2009).
140. D.V. Talapin, J.S. Lee, M.V. Kovalenko and E.V. Shevchenko, *Chem. Rev.*, 110, 389 (2010).
141. N. Erathodiyil and J.Y. Yine, *Acc. Chem. Res.*, 44, 925 (2011).
142. N. Hildebrandt, *ACS Nano.*, 5, 5286 (2011).
143. A.J. Bard, Z. Ding and N. Myung, *Struct. Bonding*, 118, 1 (2005).
144. E. Kucur, W. Bücking and T. Nann, *Microchim. Acta*, 160, 299 (2008).
145. H.T. Grahn, *Introduction to Semiconductor Physics* (World Scientific Publishing, Singapore, 1999).
146. D.J. Norris, A.L. Efros, M. Rosen and M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B*, 53, 16347 (1996).
147. A. Franceschetti and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 62, 2614 (2000).
148. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (Wiley, New York, 2nd edn, 2000).
149. P. Liljeroth, L. Jdira, K. Overgaard, B. Grandidier, S. Speller and D. Vabmaekelbergh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 3845 (2006).
150. G.A. Grinbom, M. Saraf, C. Saguy, A.C. Bartnik, F. Wise and E. Lifshitz, *Phys. Rev. B.*, 81, 245301 (2010).
151. A.S. Karakoti, S. Sanghavi, P. Nachimuthu, P. Yang and S. Thevuthasan, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2925 (2011).
152. E. Kucur, W. Bücking, R. Gienoth and T. Nann, *J. Phys. Chem. B*, 109, 20355 (2005).
153. M.R. Hummon, A.J. Stollenwerk, V. Narayanamurti, P.O. Anikeeva, M.J. Panzer, V. Wood and V. Bulovic, *Phys. Rev. B*, 81, 115439 (2010).

154. P. Guyot-Sionnest and C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 107, 7355 (2003).
155. S.N. Inamdar, P.P. Ingole and S.K. Haram, *ChemPhysChem*, 9, 2574 (2008).
156. A.J. Bard, *Electrogenerated Chemiluminescence* (Marcel Dekker, New York, 2004).
157. W. Kaim and A. Klein, *Spectroelectrochemistry* (RSC Publishing, Cambridge, 2008).
158. W. Kaim and J. Fiedler, *Chem Soc. Rev.*, 38, 3373 (2009).
159. Z.A. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1389 (2001).
160. L.H. Qu and X.G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 2049 (2002).
161. W.V. Yu and X.G. Peng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2368 (2002).
162. X.Y. Wang, L.H. Qu, J.Y. Zhang, X.G. Peng and M. Xiao, *Nano Lett.*, 3, 1103 (2003).
163. W.Z. Guo and X.G. Peng, *Chem Mater.*, 15, 2854 (2003).
164. E. Kugur, J. Riegler, G.A. Urban and T. Nann, *J. Chem. Phys.*, 119, 2333 (2003).
165. C. Querner, P. Reiss, S. Sadki, M. Zagorskab and A. Pron, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3204 (2005).
166. L.W. Wang and A. Zunger, *Phys. Rev B*, 53, 9579 (1996).
167. S. Impellizzeri, S. Monaco, J. Yildiz, M. Amelia, A. Credi and F.M. Raymo, *J. Phys. Chem. C*, 114, 7007 (2010).
168. M. Amelia, T. Avellini, S. Monaco, S. Impellizzeri, I. Yildiz, F.M. Raymo and A. Credi, *Pure Appl. Chem.*, 83, 1 (2011).
169. M. Amelia, S. Impellizzeri, S. Monaco, I. Yildiz, S. Silvi, F.M. Raymo and A. Credi, *ChemPhysChem*, 12, 2280 (2011).
170. C.D. Donega, P. Liljeroth and D. Vanmaekelbergh, *Small*, 1, 1153 (2005).
171. A.L. Rogach, D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller, *Adv. Fund. Mater.*, 12, 653 (2002).
172. C. Wang, S. Shim and P. Guyot-Sionnest, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 4 (2002).
173. B.L. Wehrenberg and P. Guyot-Sionnest, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 7806 (2003).
174. A.J. Houtepen and D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Chem. B*, 109, 19634 (2005).
175. V. Matyilitsky, L. Tworak, V. Breus, T. Basche and J. Wachtveitl, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2424 (2009).
176. A.K. Gooding, D.E. Gomez and P. Mulvaney, *ACS Nano*, 2, 669 (2008).
177. M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.*, 100, 468 (1996).
178. B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen and M.G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9463 (1997).
179. P. Reiss, M. Protiere and L. Li, *Small*, 5, 154 (2009).
180. N. Myung, Z. Ding and A.J. Bard, *Nano Lett.*, 2, 1315 (2002).
181. J. Zhou, J. Zhu, J. Brzezinski and Z. Ding, *Can. J. Chem.*, 87, 386 (2009).
182. N. Myung, Y. Bae and A.J. Bard, *Nano Lett.*, 3, 1053 (2003).
183. S.K. Poznyak, D.V. Talapin, E.V. Shevchenko and H. Weller, *Nano Lett.*, 4, 693 (2004).
184. M.M. Richter, *Chem. Rev.*, 104, 3003 (2004).
185. V. Wang, M. Shim and P. Guyot-Sionnest, *Science*, 291, 2390 (2001).
186. S.R. Cordero, P.J. Carson, R.A. Estabrook, G.F. Strouse and S.K. Buratto, *J. Phys. Chem. B*, 104, 12137 (2000).
187. W.E. Moerner and M. Orrit, *Science*, 283, 1670 (1999).
188. M. Nirmal, B.O. Dabboussi, M.G. Bawendi, K.K. Mackin, J.K. Trautman, T.D. Harris and L.E. Brus, *Nature*, 383, 802 (1996).
189. C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J.A. Hollingsworth, V.I. Klimov and H. Htoon, *Nature*, 479, 203 (2011).
190. P.P. Jha and P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. C*, 114, 21138-21141 (2010).
191. V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale and M.G. Bawendi, *Science*, 287, 1011 (2000).
192. P.P. Jha and P. Guyot-Sionnest, *ACS Nano*, 3, 1011 (2009).
193. W. Qin, R.A. Shah and P. Guyot-Sionnest, *ACS Nano*, 6, 912-918 (2012).
194. Y. Bae, N. Myung and A.J. Bard, *Nano Lett.*, 4, 1153 (2004).
195. S.K. Poznyak, N.P. Osipovich, A. Shavel, D.V. Talapin, M. Gao, A. Eychmüller and N. Gaponik, *J. Phys. Chem. B*, 109, 1094 (2005).
196. H. Borchert, D.V. Talapin, N. Gaponik, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, T. Möller and H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 107, 9662 (2003).
197. S.K. Haram, B.M. Quinn and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8860 (2001).
198. S.K. Haram, A. Kshirsagar, Y.D. Gujarathi, P.P. Ingole, O.A. Nene, G.B. Markad and S.P. Nanavati, *J. Phys. Chem. C*, 115, 6243 (2011).
199. Y. Li, H. Zhong, R. Li, Y. Zhou, C. Yang and Y. Li, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1705 (2006).
200. J. Völker, X. Zhou, X. Ma, S. Flessau, H. Lin, M. Schmittel and A. Mews, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 6865 (2010).



201. D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller, *Nano Lett.*, 1, 207 (2001).
202. S.F. Wuister, C.D. Donega and A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B*, 108, 17393 (2004).
203. J.-H. Wang, H.-Q. Wang, H.-L. Zhang, X.-Q. Li, X.-F. Hua, Z.-L. Huang and Y.-D. Zhao, *Colloids Surf. A*, 305, 48 (2007).
204. L. Li, H. Qian, N. Fang and J. Ren, *J. Lumin.*, 116, 59 (2006).
205. I.-S. Shin, H. Kim and J.H. Bang, *J. Electroanal. Chem.*, 663, 24-29 (2011).
206. H. Han, Z. Sheng and J. Liang, *Anal. Chim. Acta*, 596, 73 (2007).
207. L. Hua, H. Han and X. Zhang, *Talanta*, 77, 1654 (2009).
208. G. Zou, G. Liang and X. Zhang, *Chem. Commun.*, 47, 10115 (2011).
209. G. Liang, L. Shen, G. Zou and X. Zhang, *Chem.-Eur. J.*, 17, 10213 (2011).
210. S.-N. Ding, B.-H. Gao, D. Shan, Y.-M. Sun and S. Cosnier, *Chem.-Eur. J.*, 18, 1595-1598 (2012).
211. X. Liu and H. Jiang, J. Lei and H. Ju, *Anal. Chem.*, 79, 8055 (2007).
212. X. Liu and H. Ju, *Anal. Chem.*, 80, 5377 (2008).
213. L. Zhang, X. Zou, E. Ying and S. Dong, *J. Phys. Chem. C*, 112, 4451 (2008).
214. L. Jin, L. Shang, J. Zhai, J. Li and S. Dong, *J. Phys. Chem. C*, 114, 803 (2010).
215. X.J. Wang, M.J. Ruedas-Rama and E.A.H. Hall, *Anal. Lett.*, 40, 1497 (2007).
216. A.P. Alivisatos, W. Gu and C. Larabell, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 7, 55 (2005).
217. P.V. Kamat, K. Tvrđy, D.R. Baker and J.G. Radich, *Chem. Rev.*, 110, 6664 (2010).
218. D. Dan, J. Ding, Y. Tao, H. Li and X. Chen, *Biosens. Bioelectron.*, 24, 863 (2008).
219. K. Pinwattana, J. Wang, C.-T. Lin, H. Wu, D. Du, Y. Lin and O. Chailapakul, *Biosens. Bioelectron.*, 26, 1109 (2010).
220. Z. Yue, W. Khalid, M. Zanella, A.Z. Abbassi, A. Pfreundt, P. River Gil, K. Schubert, F. Lisdal and W.J. Parak, *Anal. Biochem. Chem.*, 396, 1095 (2010).
221. M. George, W.J. Parak and H.E. Gaub, *Sens. Actuators, B*, 69, 266 (2000).
222. J.C. Owicki, L. Bousse, D. Hafeman, G.L. Kirk, J. D. Olson, H.G. Wada and J.W. Parce, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 23, 87 (1994).
223. D. Dan, W. Chen, W. Zhang, D. Liu, H. Li and Y. Lin, *Biosens. Bioelectron.*, 25, 1370 (2010).
224. G. Zou and H. Ju, *Anal. Chem.*, 76, 6871 (2004).
225. H. Jiang and H. Ju, *Chem. Commun.*, 404 (2007).
226. B.P. Corgjer, C.A. Marquette and L.J. Blum, *Anal. Chim. Acta*, 538, 1 (2005).
227. C.A. Marquette, A. Degiuli and L.J. Blum, *Biosens. Bioelectron.*, 19, 433 (2003).
228. C.A. Marquette and L.J. Blum, *Biosens. Bioelectron.*, 20, 197 (2004).
229. F. Jameison, R.I. Sanchez, L. Dong, J.K. Leland, D. Yost and M.T. Martin, *Anal. Chem.*, 68, 1298 (1996).
230. A.F. Martin and T.A. Nieman, *Biosens. Bioelectron.*, 12, 479 (1997).
231. H. Jiang and H. Ju, *Anal. Chem.*, 79, 6690 (2007).
232. S.-N. Ding, J.-J. Xu and H.-Y. Chen, *Chem. Commun.*, 3631 (2006).
233. C. Shi, Y. Shan, J. Xu and H. Chen, *Electrochim. Acta*, 8268 (2010).
234. Y. Li, M. Sun, F. Yang and X. Yang, *Anal. Lett.*, 43, 2837 (2010).
235. G. Jie, P. Liu, L. Wang and S. Zhang, *Electrochim. Commun.*, 12, 22 (2010).
236. G. Jie, J. Zhang, D. Wang, C. Chen, H.Y. Chen and J.J. Zhu, *Anal. Chem.*, 80, 4033 (2008).
237. G. Lie, L. Li, C. Chen, J. Xuan and J.J. Zhu, *Biosens. Bioelectron.*, 24, 3352 (2009).
238. X.F. Wang, Y. Zhou, J.J. Xu and H.Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1444 (2009).
239. G. Jie, H. Huang, X. Sun and J.J. Zhu, *Biosens. Bioelectron.*, 23, 1896 (2008).
240. S. Wang, E. Harris, J. Shi, A. Shen, S. Parajuli, X. Jing and W. Miao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 10073 (2010).
241. G. Jie, B. Liu, H. Pan, J.J. Zhu and H.Y. Chen, *Anal. Chem.*, 79, 5574 (2007).
242. M. Zhang, M. Yan, J.H. Yu, S.G. Ge, F.W. Wan and L. Ge, *Anal. Methods*, 4, 460-466 (2012).
243. L. Hua, J. Zhou and H. Han, *Electrochim. Acta*, 55, 1265 (2010).
244. R.M. Metzger, *Chem. Rev.*, 103, 3803 (2003).
245. G.P. Kissling, C. Bünzli and D.J. Fermin, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 16855 (2010).
246. I.L. Medintz, M.H. Stewart, S.A. Trammell, K. Susumu, J.B. Delehanty, B.C. Mei, J.S. Melinger, J.B. Blanco-Canosa, P.E. Dawson and H. Mattoussi, *Nat. Mater.*, 9, 676 (2010).
247. K. Yum, N. Wang and M.-F. Yu, *Small*, 6, 2109 (2010).
248. F. Chen and D. Gerion, *Nano Lett.*, 4, 1827 (2004).

Сулима Ірина Володимирівна – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії.