



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003590

(51) **C10M 125/00**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00210 (22) 15/05/2020
(45) 25/04/2024 433 (43) 25/11/2021 404
(73) Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh (VN)
244 Điện Biên Phủ, Phường 7, Quận 3, Thành Phố Hồ Chí Minh, Việt Nam
(72) PHÙNG XUÂN THỊNH (VN); NGÔ MINH TIỀN (VN).

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE GRAPHENE/SILICON
NITRIDE (GNS-5) VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT MỠ BÔI TRON SỬ DỤNG VẬT
LIỆU NÀY LÀM PHỤ GIA**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu sản xuất nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) và phương pháp để đưa GNS-5 như một phụ gia vào trong mỡ bôi trơn gốc xà phòng lithi để tận dụng đặc tính bôi trơn hiệu quả của loại vật liệu này. Vật liệu GNS-5 theo giải pháp hữu ích có diện tích bề mặt riêng đạt 500 m²/g, kích thước trung bình của hạt nano không lớn hơn 90 nm, góc tiếp xúc giọt nước không nhỏ hơn 105°. Khi sử dụng phụ gia GNS-5 với tỷ lệ 1% khối lượng mỡ, kết quả đo đường kính vết mài mòn trên thiết bị 4 bị giảm mạnh ($\leq 0,5$ mm) so với mỡ bôi trơn không chứa phụ gia GNS-5. Nhờ sử dụng chất phụ gia GNS-5 của giải pháp hữu ích trong các loại mỡ bôi trơn gốc xà phòng kim loại thông dụng, sự mài mòn do ma sát có thể được ngăn chặn hiệu quả, giúp duy trì và cải thiện đặc tính trượt giữa các chi tiết máy ngay cả trong trường hợp các chi tiết làm việc ở nhiệt độ cao hoặc/ và chịu tải trọng cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) sử dụng làm phụ gia trong sản xuất mỡ bôi trơn.

Giải pháp hữu ích cũng đề cập đến cấu trúc hình thái học và tính chất của vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) được chế tạo trong phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Graphen (hay graphene) là tấm phẳng dày bằng một lớp nguyên tử của các nguyên tử carbon với liên kết sp^2 tạo thành dàn tinh thể hình tổ ong. Từ khi được phát hiện, nhờ các đặc tính vượt trội, Graphene đã được coi như một vật liệu tiềm năng trong nhiều lĩnh vực. Trong lĩnh vực bôi trơn, với tư cách là vật liệu cơ sở của graphit - vốn đã được sử dụng từ lâu trong công nghiệp bôi trơn - lại sở hữu các tính chất mà graphit không có (diện tích bề mặt riêng lớn lên đến $2600 \text{ m}^2/\text{g}$, tỷ trọng nhẹ, mô đun đàn hồi lên đến 1 TPa, độ bền đến 400 GPa, độ bền nhiệt lớn đến 900°C , khả năng dẫn nhiệt đến 5300 W/mK , khả năng trượt tách lớp lớn) thì graphene hứa hẹn sẽ là một sự thay thế hoàn hảo cho graphit và mang lại hiệu quả rất cao khi sử dụng làm phụ gia trong các chất bôi trơn.

Các nano gốm (nano ceramics) như Si_3N_4 với đặc trưng diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền nhiệt, độ cứng rất cao có thể được sử dụng như một lớp vi bi (kích thước cỡ nanomet) để ngăn cách sự tiếp xúc trực tiếp giữa các bề mặt truyền động, giảm ma sát giữa hai bề mặt làm việc. Thực tế, các hạt nano gốm gần đây đã được nhiều hãng trên thế giới dùng như là một chất phụ gia an toàn và thân thiện môi trường (với hàm lượng từ 5-10%) trong một số dầu nhớt, mỡ đặc biệt nhằm giúp cải thiện các đặc tính của dầu, mỡ gốc như nâng cao nhiệt độ làm việc, giảm ma sát; tăng hiệu quả tản nhiệt bề mặt. Với tên gọi thương phẩm “hợp chất Xado”, tập đoàn Xado (<http://xado.com>) đã sử dụng các hạt gốm kim loại ở kích cỡ nano trong các sản phẩm để phục hồi các bề mặt chi tiết máy mà không cần gia công. Trong trường hợp này, các hạt vi gốm sẽ đóng vai trò như những viên bi mài cỡ nanomet để xóa các vết xước, các nhấp nhô bề mặt chi

tiết máy (thường xuất hiện sau một thời gian sử dụng), giúp đánh bóng, phục hồi chất lượng bề mặt, giảm ma sát giữa 2 bề mặt làm việc.

Đối với việc kết hợp graphene và nano gồm trong chất bôi trơn, Diana Berman và các đồng tác giả đã mô hình hoá và tính toán lý thuyết hệ bôi trơn gồm 2 cấu tử: một vật liệu có độ bền, độ cứng cao ở kích thước nano đóng vai trò tạo lớp đệm kích thước nano ngăn cách tiếp xúc trực tiếp các bề mặt làm việc, thành phần còn lại và vật liệu đảm nhiệm chức năng bôi trơn giữa bề mặt các viên bi nano và 2 bên bề mặt làm việc của chi tiết được bảo vệ (gọi là các “nanoscroll”). Các kết quả thử nghiệm, mô phỏng và tính toán cho thấy rằng hệ bôi trơn này đem lại hiệu quả bôi trơn gấp hàng trăm (thậm chí hàng nghìn lần) so với các hệ bôi trơn đã khảo sát từ trước đến nay (Diana Berman et al., Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation, Science Express, 2015 (DOI:10.1126/science.126202)).

Qi Zhou và cộng sự đã chỉ ra chỉ với 0,06% hạt nanocomposite $\text{ZrO}_2/\text{graphene}$ trong dầu gốc đã giúp hệ số ma sát giảm từ 0,3 xuống 0,12, tỷ lệ mài mòn trên đĩa thép (wear rates on discs) giảm từ $33,70 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$ xuống $2,15 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$ (Qi Zhou, et al., Preparation of a graphene oxide dạng khử/zirconia nanocomposite and its application as a novel lubricant oil additive, RSC Adv., 5 (2015), 91802 - 91812). Pavol Hvizdos và cộng sự khi nghiên cứu tính chất ma sát học của hệ nanocomposite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{graphene}$ đã chứng minh chỉ với 3% graphene trong Si_3N_4 giúp làm giảm tỷ lệ mài mòn đến 60% so với trường hợp Si_3N_4 không có graphene (Pavol Hvizdo, et al., Tribological properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{graphene}$ nanocomposites, Journal of the European Ceramic Society, 33 (2013), 2359-2364). Như vậy, vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride là một dạng mô hình “nanoscroll”, giúp tăng hiệu quả bôi trơn khi được sử dụng làm phụ gia trong các chất bôi trơn.

Đối với phương pháp tổng hợp vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride và ứng dụng của nó, C. Ramirez và các đồng tác giả đã mô tả phương pháp tổng hợp vật liệu composite graphene/ Si_3N_4 (với tỷ lệ khối lượng graphene oxide dạng khử là 4% và 7%), thu được sản phẩm có độ đồng đều cao và đặc tính dẫn điện tốt bằng cách khử kết hợp thiêu kết hỗn hợp graphene oxide/ Si_3N_4 dưới tác dụng của ngọn lửa plasma ở nhiệt độ 1625°C , áp suất 50 Mpa (C. Ramirez và cộng sự, Carbon 57 (2013) 425 - 432). Cũng bằng cách thiêu kết hỗn hợp graphene oxide và Si_3N_4 dưới ngọn lửa plasma, Belmonte và cộng sự chế tạo vật liệu

graphene/Si₃N₄ chứa 3% khối lượng graphene làm tăng hiệu quả chống mài mòn đến 56% (M. Belmonte et al. Carbon 61, 431-435 (2013)). Với phương pháp ép nóng đẳng tĩnh (HIP), Pavol Hvizdos và cộng sự chế tạo vật liệu graphene/Si₃N₄ chứa 3% khối lượng graphene giúp tăng hiệu quả chống mài mòn đến 60% (Hvizdos, P., Dusza, J. & Balázs, C. S. Tribological properties of Si₃N₄-graphene nanocomposites. J. Eur. Ceram. Soc. 33, 2359–2364 (2013)). Hay O. Tapasztó và cộng sự sử dụng phương pháp nghiền bi để phối trộn nguyên liệu graphene và Si₃N₄ trước khi thiêu kết với ngọn lửa plasma ở 1700 °C trong chân không, thời gian 10 phút để chế tạo vật liệu Graphene/Si₃N₄ chứa 5% nanoplatelet graphene ít lớp, giúp giảm 50% hệ số ma sát giữa 2 bề mặt làm việc được thử nghiệm (O. Tapasztó et al. Sci Rep 7, 10087 (2017)).

Các phương pháp này chủ yếu nhằm chế tạo vật liệu composite mà Si₃N₄ là vật liệu nền, graphene đóng vai trò chất độn và cần sử dụng quá trình thiêu kết bằng ngọn lửa plasma hoặc ép nóng đẳng tĩnh. Đối với việc tổng hợp và sử dụng vật liệu composite của graphene với hạt nano gồm trong đó bao gồm vật liệu graphene/silicon nitride làm phụ gia bôi trơn, một số công bố chủ yếu nghiên cứu trên mô hình màng khô được lắng đọng hoặc phun nhiệt trên bề mặt nghiên cứu, chưa có sản phẩm vật liệu thương mại trên thị trường.

Đã có nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride, tuy nhiên các phương pháp này thường được phát triển để tổng hợp vật liệu cho các mục đích khác, cần thiết bị phức tạp như lò thiêu kết plasma hay các quy trình phản ứng qua nhiều giai đoạn. Với nhu cầu thực tiễn trong việc ứng dụng vật liệu này trong lĩnh vực công nghiệp bôi trơn, việc tìm ra phương pháp mới để sản xuất vật liệu GNS-5 sử dụng làm phụ gia bôi trơn một cách hiệu quả trong thời gian ngắn, không đòi hỏi các điều kiện phản ứng phức tạp là vấn đề có tính khoa học và tính thực tiễn.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đưa ra phương pháp sản xuất vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) dựa vào sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt, đồng thời đề xuất phương pháp để đưa GNS-5 như một phụ gia vào trong mỡ bôi trơn để tận dụng đặc tính bôi trơn hiệu quả của loại vật liệu này.

Giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị hỗn hợp dung dịch chất hoạt động bề mặt cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) nồng độ 3mM trong nước cất ở khoảng giá trị pH từ 5 đến 5,5;

(ii) cho hỗn hợp dung dịch phản ứng thu được trong bước (i) vào cốc thủy tinh, khuấy đều trong 30 phút ở nhiệt độ phòng;

(iii) cho 50 mg hạt nano silicon nitride (Si_3N_4 , cỡ hạt 15-30 nm, dạng hình cầu) vào 100ml dung dịch đã chuẩn bị ở bước (ii), khuấy đều và tiếp tục phân tán trong điều kiện siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50W trong 15 phút ở nhiệt độ 25 °C;

(iv) cho 950 mg graphene oxide dạng khử (RGO, diện tích bề mặt riêng $\geq 300 \text{ g/m}^2$) vào 900 ml dung dịch đã chuẩn bị ở bước (ii), khuấy đều và tiếp tục phân tán trong điều kiện có sự hỗ trợ của siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 45 phút, ở nhiệt độ 25 °C;

(v) cho từ từ hỗn hợp dung dịch phản ứng thu được ở bước (iii) vào cốc thủy tinh chứa dung dịch ở bước (iv), khuấy đều và phản ứng ở điều kiện siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 2 giờ, ở nhiệt độ 80 °C;

(vi) lọc tách sản phẩm thu được, tiến hành lọc rửa 2 lần bằng nước cất;

(vii) sản phẩm thu được trong bước (vi) được đem sấy ở 80 °C trong 24 giờ, thu được sản phẩm là chất rắn màu nâu đen;

(viii) sản phẩm thu được trong bước (vii) được đem nghiền bằng thiết bị nghiền hành tinh trong 3 giờ để đồng nhất, thu được sản phẩm vật liệu GNS-5 là chất bột màu nâu đen.

Giải pháp hữu ích cũng đề xuất phương pháp đưa chất phụ gia GNS-5 vào mỡ bôi trơn gốc xà phòng kim loại (ở đây ví dụ mỡ xà phòng lithi) trong quá trình sản xuất loại mỡ này, bao gồm các bước:

(i) phân tán axit stearic vào dầu gốc: cho lượng axit stearic ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$) vào lượng dầu gốc (ví dụ SN500) theo tỷ lệ đã được tính toán, gia nhiệt hỗn hợp cho đến khi axit stearic nóng chảy hoàn toàn trong dầu, duy trì nhiệt độ và tốc độ khuấy của hỗn hợp theo quy trình sản xuất đã được xác định;

(ii) chuẩn bị dung dịch LiOH với nồng độ đã xác định trong nước cất, khuấy hoà tan ở nhiệt độ phòng;

(iii) bổ sung từ từ dung dịch đã chuẩn bị ở bước (ii) vào hỗn hợp ở bước (i), thực hiện quá trình phản ứng xà phòng hóa ở nhiệt độ và thời gian đã xác định sau đó rửa hỗn hợp thu được bằng nước nóng để loại bỏ lượng LiOH dư;

(iv) nâng nhiệt độ hỗn hợp thu được ở bước (iii) kết hợp duy trì tốc độ khuấy liên tục đến khi nước bay hơi hết;

(v) thêm một lượng dầu gốc đã được tính toán vào hỗn hợp ở bước (iv), nâng nhiệt độ kết hợp khuấy, sau đó bổ sung hết lượng dầu còn lại, duy trì nhiệt độ và khuấy trong thời gian đã xác định;

(vi) sau đó nâng nhiệt độ đến 250 °C (nhiệt độ cuối quá trình nấu mỡ bôi trơn gốc xà phòng Lithi) kết hợp tăng tốc độ khuấy theo quy trình tính toán, sau đó giảm nhiệt độ đến 150 °C rồi bổ sung từ từ lượng xác định tương đương 1% khối lượng phụ gia GNS-5 thu được theo quy trình của giải pháp hữu ích nêu trên vào hỗn hợp, duy trì điều kiện này trong thời gian 20 phút;

(vi) giảm nhiệt độ hỗn hợp (vi) xuống đến 100 °C, bổ sung lần lượt các phụ gia khác vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy trong vòng 15 phút để phụ gia phân tán hoàn toàn vào trong mỡ;

(vii) lấy hỗn hợp ở bước (vi) ra khay chuyên dụng dạng lớp mỏng khoảng 0,2 - 0,5 cm, làm nguội nhanh bằng quạt hoặc bằng thiết bị làm lạnh chuyên dụng đến khi nhiệt độ của mỡ cân bằng với nhiệt độ phòng;

(viii) cho hỗn hợp ở bước (vii) vào thiết bị đồng nhất mỡ, nghiền mỡ khoảng thời gian đã định, sau đó đưa mỡ vào thùng, bình chứa duy trì mỡ ổn định trong khoảng thời gian đã xác định trong quy trình thu được sản phẩm mỡ bôi trơn chứa phụ gia GNS-5.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5).

Hình 2: Ảnh TEM của vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5).

Hình 3: Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) theo phương pháp BET.

Hình 4: Ảnh góc tiếp xúc giọt nước của nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5).

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Để tổng hợp nanocomposite graphene/silicon nitride các công trình và các patent đã công bố thường lựa chọn phương pháp thiêu kết hỗn hợp graphene oxide/ Si_3N_4 ở nhiệt độ cao dưới tác dụng của ngọn lửa plasma, các phương pháp này tạo liên kết bền vững giữa graphene và silicon nitride nanocomposite, thường được định hướng cho các ứng dụng như vật liệu dẫn, vật liệu xúc tác,tuy nhiên quy trình phản ứng phức tạp, đòi hỏi các thiết bị chuyên dụng đắt tiền.

Với mục đích chế tạo vật liệu composite dùng làm phụ gia sản xuất mỡ bôi trơn thì các yêu cầu cơ bản cần đạt được là: sản phẩm có diện tích bề mặt riêng lớn, các hạt nano Si_3N_4 phân tán đều trong các lớp vật liệu graphen, có tính ưa dầu để có thể dễ dàng phân tán trong mỡ nền. Phương pháp sản xuất vật liệu không đòi hỏi trang thiết bị phức tạp, đắt tiền, dễ thực hiện trong điều kiện Việt Nam.

Từ thông tin của các sách, bài báo, patent đã công bố thấy rằng graphene và các hạt nano có thể đạt trạng thái phân tán tương đối ổn định trong môi trường dung dịch chứa chất hoạt động bề mặt ở nồng độ thích hợp. Với quá trình trợ giúp phân tán hỗn hợp chứa cả 2 tiền chất graphene và nano Si_3N_4 bằng siêu âm ở nhiệt độ thích hợp có thể thúc đẩy việc hình thành các liên kết tĩnh điện giữa graphene và hạt Si_3N_4 qua trung gian của tác nhân hoạt động bề mặt CTAB và do đó có thể hình thành nanocomposite graphene/silicon nitride với tỷ lệ Si_3N_4 hợp lý dùng làm phụ gia bôi trơn.

Với các thông tin trên, kết hợp với thí nghiệm thực tế, quy trình các bước sản xuất vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) sử dụng làm phụ gia trong sản xuất mỡ bôi trơn đề xuất trong giải pháp hữu ích này bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị hỗn hợp dung dịch chất hoạt động bề mặt bao gồm: cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) nồng độ 3 mM trong nước cất; điều chỉnh pH dung dịch về giá trị 5 đến 5,5 bằng axit nitric (HNO_3); mục đích tạo pha trung gian có thể phân tán tốt cả graphene và Si_3N_4 ;

(ii) cho hỗn hợp dung dịch phản ứng thu được trong bước (i) vào cốc thủy tinh, khuấy đều trong 30 phút ở nhiệt độ phòng để đạt được dung dịch chất hoạt động bề mặt đồng nhất;

(iii) cho 50 mg hạt nano silicon nitride (Si_3N_4 , cỡ hạt 15-30 nm, dạng hình cầu) vào 100 ml dung dịch đã chuẩn bị ở bước (ii), khuấy đều và sau đó tiếp tục phân tán trong điều kiện siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 15 phút, nhiệt độ 25 °C, mục đích của bước này là phân tán Si_3N_4 trong dung dịch với sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt CTAB tạo thành các micell, hạn chế sự lắng đọng và kết tụ của các hạt nano trong nước;

(iv) cho 950 mg graphene oxide dạng khử (RGO, diện tích bề mặt riêng $\geq 300 \text{ g/m}^2$) vào 900 ml dung dịch đã chuẩn bị ở bước (ii), khuấy đều và tiếp tục phân tán trong điều kiện siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 45 phút, nhiệt độ 25 °C: mục đích của bước này cũng làm cho graphene phân tán tốt trong dung dịch với sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt CTAB;

(v) cho từ từ hỗn hợp dung dịch phản ứng thu được ở bước (iii) vào cốc thủy tinh chứa dung dịch ở bước (iv), phản ứng tạo liên kết ở điều kiện siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 2 giờ, nhiệt độ 80 °C: ở nhiệt độ cao hơn, năng lượng bề mặt giảm tạo điều kiện cho graphene và các hạt Si_3N_4 tiếp xúc với nhau qua các đảo micell, sau đó liên kết với nhau bằng các lực tương tác tĩnh điện tạo thành nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5);

(vi) lọc tách sản phẩm thu được, tiến hành lọc rửa 2 lần bằng nước cất nhằm loại bỏ lượng axit dư cũng như lượng CTAB còn dư trong hỗn hợp;

(vii) sản phẩm thu được trong bước (vi) được đem sấy ở 80 °C trong 24 giờ, thu được sản phẩm là chất rắn màu nâu đen;

(viii) sản phẩm thu được trong bước (vii) được đem nghiền bằng thiết bị nghiền hành tinh trong 3 giờ để tạo vật liệu có độ đồng nhất cao, thu được sản phẩm vật liệu GNS-5 là chất bột màu nâu đen.

Trong phương pháp của giải pháp hữu ích, nhằm đạt hiệu quả cải thiện bôi trơn cao nhất, nguyên liệu graphene được yêu cầu là graphene oxide dạng khử có diện tích bề mặt riêng $\geq 300 \text{ g/m}^2$, Si_3N_4 nguyên liệu là hạt dạng hình cầu có cỡ hạt 15-30 nm; quá trình phân tán Si_3N_4 và graphene vào trong dung dịch cũng như quá trình tạo composite được thực hiện với sự trợ giúp của thiết bị siêu âm, giúp nâng cao hiệu quả phân tán và rút ngắn thời gian thực hiện. Đây có thể được coi là một ưu điểm của giải pháp theo giải pháp hữu ích.

Giải pháp hữu ích cũng đề xuất phương pháp đưa chất phụ gia GNS-5 vào mỡ bôi trơn gốc xà phòng kim loại trong quá trình sản xuất loại mỡ này. Với hiệu ứng giảm ma sát hiệu quả của mô hình bôi trơn “nanoscroll”, một lượng nhỏ phụ gia GNS-5 có thể giúp làm tăng khả năng chống mài mòn đến 50%, giảm hệ số ma sát giữa hai bề mặt làm việc đến 2 lần. Quy trình sản xuất mỡ bôi trơn cơ sở chất làm đặc xà phòng kim loại đã được ứng dụng vào trong sản xuất thương mại từ nhiều năm, tùy từng loại sản phẩm cụ thể và từng nhà sản xuất khác nhau mà công thức và quy trình được điều chỉnh cho phù hợp nhưng thường bao gồm các giai đoạn:

- Giai đoạn 1: xà phòng hóa trong môi trường dầu;
- Giai đoạn 2: bay hơi nước;
- Giai đoạn 3: ổn định cấu trúc mỡ;
- Giai đoạn 4: bổ sung các thành phần phụ gia, đồng nhất mỡ bôi trơn;
- Giai đoạn 5: làm nguội, nghiền mỡ.

Các giai đoạn này được thực hiện liên hoàn trong quá trình sản xuất và thường được thể hiện qua các bước như trong phần Bản chất kỹ thuật đã trình bày. Giải pháp hữu ích chỉ tập trung đề cập đến quá trình bổ sung chất phụ gia GNS-5 vào mỡ môi trơn, theo đó quá trình này được thực hiện sau khi đã hoàn thành giai đoạn xà phòng hoá và đã nạp hết lượng dầu còn lại vào hỗn hợp để chuyển sang giai đoạn ổn định cấu trúc mỡ. Phương pháp đưa phụ gia GNS-5 vào mỡ bôi trơn bao gồm các bước sau:

(i) nâng nhiệt độ hỗn hợp mỡ bôi trơn đến 250 °C (nhiệt độ cuối quá trình nấu mỡ bôi trơn gốc xà phòng Lithi) kết hợp tăng tốc độ khuấy theo quy trình tính toán, sau đó giảm nhiệt độ đến 150 °C rồi bổ sung từ từ lượng xác định tương đương 1% khối lượng phụ gia GNS-5 theo điểm 1 vào hỗn hợp, duy trì điều kiện này trong thời gian 20 phút;

(ii) giảm nhiệt độ hỗn hợp (i) xuống đến 100 °C, bổ sung lần lượt các phụ gia khác vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy trong vòng 15 phút để phụ gia phân tán hoàn toàn vào trong mỡ.

Các tác giả giải pháp hữu ích đã tiến hành nhiều thực nghiệm bổ sung phụ gia GNS-5 ở các giai đoạn khác nhau trong quá trình sản xuất mỡ bôi trơn gốc xà phòng lithi, kết quả cho thấy sự phân tán phụ gia vào mỡ đạt được hiệu quả tốt nhất khi thực hiện ở cuối giai đoạn nâng nhiệt ổn định cấu trúc mỡ và trước khi bổ sung các phụ gia khác.

Bước bổ sung phụ gia GNS-5 vào mỡ được đề xuất thực hiện đầu tiên và ở nhiệt độ 150 °C, cao hơn nhiệt độ bổ sung các phụ gia khác nhằm làm tăng khả năng phân tán hoàn toàn phụ gia vào mỡ. Ở giai đoạn này và trong khoảng nhiệt độ này, độ nhớt của hỗn hợp tương đối thấp, kết hợp tốc độ khuấy cao và thời gian đủ dài (20 phút) tạo điều kiện cho phụ gia GNS-5 được phân tán hoàn toàn vào trong cấu trúc mỡ.

Sau khi kết thúc các bước của quy trình bổ sung phụ gia GNS-5 và các phụ gia khác vào mỡ bôi trơn, giai đoạn làm nguội và nghiền mỡ được thực hiện theo quy trình đã được thiết kế trong sản xuất (không thay đổi phương pháp hay quy trình sản xuất).

Giải pháp hữu ích sẽ được minh họa một cách chi tiết hơn dựa vào ví dụ dưới đây.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: Sản xuất vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5)

(i) chuẩn bị hỗn hợp dung dịch gồm: 1 mg axit nitric (HNO_3); 1,08 g cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), cho lần lượt vào cốc thủy tinh chứa 1 lít nước cất, khuấy đều trong 30 phút ở nhiệt độ phòng;

(ii) cho 50 mg hạt nano silicon nitride (Si_3N_4 , cỡ hạt 15-30 nm, dạng hình cầu) vào cốc thủy tinh chứa 100 ml dung dịch đã chuẩn bị ở bước (i), khuấy bằng máy khuấy từ trong 10 phút, sau đó tiếp tục khuấy siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 15 phút, nhiệt độ phòng;

(iii) cho 950 mg graphene oxide dạng khử (RGO, diện tích bề mặt riêng $\geq 300 \text{ g/m}^2$) vào cốc thủy tinh chứa 900 ml dung dịch đã chuẩn bị ở bước (i), khuấy bằng máy khuấy từ trong 10 phút, sau đó tiếp tục khuấy siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 45 phút ở nhiệt độ phòng;

(iv) cho từ từ hỗn hợp dung dịch phản ứng thu được ở bước (ii) vào cốc thủy tinh chứa dung dịch ở bước (iii), tiếp tục duy trì điều kiện siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 2 giờ, nhiệt độ 80°C;

(v) để dung dịch ở bước (iv) nguội về nhiệt độ phòng, sau đó tiến hành lọc tách sản phẩm, rửa 2 lần bằng nước cất; sản phẩm thu được đem sấy ở 80 °C trong 24 giờ, thu được sản phẩm là chất rắn màu nâu đen;

(vi) nghiền sản phẩm thu được ở bước (v) bằng thiết bị nghiền hành tinh trong 3 giờ, thu được sản phẩm vật liệu GNS-5 là chất bột màu nâu đen. Hiệu suất đạt được là 85%.

Các chỉ tiêu kỹ thuật chính của vật liệu GNS-5 là:

- Tỷ lệ Si_3N_4 : 5% khối lượng;
- Diện tích bề mặt riêng (theo phương pháp BET): $542 \text{ m}^2/\text{g}$;
- Kích thước cỡ hạt kết khối: $0,72 \mu\text{m}$;
- Góc tiếp xúc giọt nước: $119,5^\circ$.

Góc tiếp xúc giọt nước của GNS-5 có giá trị lớn thể hiện đặc tính ưa dầu của vật liệu, điều này có thể do vai trò của chất hoạt động bề mặt trong hỗn hợp, giúp quá trình phân tán phụ gia trong mỡ bôi trơn được thuận lợi. Điều này đã cho thấy ưu điểm về cải thiện tính ưa dầu của composite graphene của phương pháp sản xuất vật liệu GNS-5 theo giải pháp hữu ích so với các phương pháp đã biết.

Ví dụ 2: Sản xuất mỡ bôi trơn gốc xà phòng Lithi chứa phụ gia GNS-5

Giai đoạn 1: Cho 22 g axit stearic vào 60 g dầu SN500 (30% tổng khối lượng dầu) vào thiết bị nấu mỡ, gia nhiệt hỗn hợp cho đến khi các axit béo nóng chảy hoàn toàn trong dầu, duy trì nhiệt độ của hỗn hợp khoảng $80-90^\circ\text{C}$, tốc độ khuấy 50-60 vòng/phút. Lấy 2,5 g Lithi hydroxyt (LiOH) hoà tan trong 120 ml nước ở nhiệt độ phòng. Sau đó, bổ sung dần dần dung dịch LiOH này vào hỗn hợp axit stearic - dầu đã nóng chảy, thực hiện quá trình phản ứng xà phòng hóa ở nhiệt độ $80-90^\circ\text{C}$, thời gian 1,5 giờ, lượng hydroxyt kim loại dư được rửa bằng nước nóng.

Giai đoạn 2: Nâng nhiệt độ hỗn hợp tới $100-110^\circ\text{C}$, duy trì tốc độ khuấy 50-60 vòng/phút liên tục trong khoảng 1,0 - 1,5 giờ để nước bay hơi hết.

Giai đoạn 3: Khi nước bay hơi hết, thêm 100 g dầu SN500 vào hỗn hợp, nâng nhiệt độ tới $120 - 130^\circ\text{C}$, duy trì tốc độ khuấy 50-60 vòng/phút. Sau đó bổ sung hết 40 g dầu SN500 (khoảng 20% lượng dầu còn lại), duy trì trong 30 – 40 phút.

Giai đoạn 4: Sau khi kết thúc giai đoạn 3, nâng nhiệt độ từ từ đến 250°C , tốc độ khuấy 80-90 vòng/phút, duy trì trong 10 - 15 phút sau đó hạ nhiệt độ đến 150°C và bổ sung từ từ lượng 2,3 g GNS-5 (theo ví dụ 1) vào hỗn hợp, duy trì tốc độ khuấy 80-90 vòng/phút trong 20 phút rồi giảm nhiệt độ tới 100°C , bổ sung các phụ gia khác bao gồm: 1 g diphenylamine;

3,5 g phụ gia P89 và 3,7 g crep vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy trong vòng 15 phút để phụ gia phân tán vào trong mỡ.

Giai đoạn 5: Mỡ sau khi kết thúc giai đoạn 4, mỡ được đưa ra khay chuyên dụng thành lớp mỏng 0,2 - 0,5 cm, làm nguội nhanh bằng quạt hoặc bằng thiết bị làm lạnh chuyên dụng, khi nhiệt độ của mỡ cân bằng với nhiệt độ phòng, cho mỡ vào thiết bị nghiền chuyên dụng (đồng nhất mỡ), nghiền mỡ khoảng 1 giờ, sau đó đưa mỡ vào bình chứa giữ ổn định trong 48 giờ và thu được 230 g thành phẩm màu nâu đen.

Ví dụ 3: Thử nghiệm về đặc tính giảm ma sát, chống mài mòn của mỡ bôi trơn chứa phụ gia GNS-5

Bảng 1: Kết quả xác định đường kính vết mài mòn (ASTM D2266-020 của các mẫu mỡ trên cơ sở chất làm đặc xà phòng lithi có thêm các lượng phụ gia GNS-5 với tỷ lệ 0%, 0,3%; 0,5% và 1% khối lượng GNS-5

Tên mẫu	MLGS-0	MLGS-0,3	MLGS-0,5	MLGS-1 (MLGR)
% khối lượng GNS-5 (%)	0	0,3	0,5	1
Đường kính vết mài mòn trên thiết bị 4 bi (mm)	0,9	0,7	0,7	0,4

Hiệu quả của giải pháp hữu ích

Hiệu quả của phương pháp sản xuất vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) sử dụng làm phụ gia trong sản xuất mỡ bôi trơn như sau:

- Phương pháp sản xuất vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) có thể thực hiện với các trang thiết bị cơ bản, không đòi hỏi trang thiết bị chuyên dụng đắt tiền, thời gian sản xuất ngắn (4-5 giờ, không kể thời gian sấy khô và nghiền đồng nhất);
- Có thể sản xuất được lượng lớn trong một mẻ, hiệu suất của phương pháp cao (85%);
- Vật liệu GNS-5 thu được có độ đồng nhất cao bao gồm các hạt nano Si_3N_4 được gắn trên bề mặt graphene có khả năng tạo hiệu ứng nanoscroll, có diện tích bề mặt riêng lớn, có tính ưa dầu, do đó có khả năng phân tán vào mỡ bôi trơn và tạo hiệu ứng nanoscroll trượt giữa các lớp làm giảm ma sát giữa hai bề mặt làm việc;

- Vật liệu GNS-5 chỉ cần sử dụng lượng nhỏ đưa vào mỡ bôi trơn như một phụ gia có thể làm tăng hiệu quả giảm ma sát, chống mài mòn đến 2 lần;
- Quá trình đưa phụ gia GNS-5 vào mỡ bôi trơn đơn giản, không ảnh hưởng nhiều đến các bước trong quy trình sản xuất đã có sẵn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị hỗn hợp dung dịch chất hoạt động bề mặt cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) nồng độ 3 mM trong nước cất ở pH5;

(ii) cho hỗn hợp dung dịch phản ứng thu được trong bước (i) vào cốc thủy tinh, khuấy đều trong 30 phút ở nhiệt độ phòng;

(iii) cho 50 mg hạt nano silicon nitride (Si_3N_4 , cỡ hạt 15-30 nm, dạng hình cầu) vào 100 ml dung dịch đã chuẩn bị ở bước (ii), khuấy đều và tiếp tục phân tán trong điều kiện siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 15 phút, nhiệt độ 25 °C;

(iv) cho 950 mg graphene oxide dạng khử (RGO, diện tích bề mặt riêng $\geq 500 \text{ g/m}^2$) vào 900 ml dung dịch đã chuẩn bị ở bước (ii), khuấy đều và tiếp tục phân tán trong điều kiện trợ giúp của siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 45 phút, nhiệt độ 25 °C;

(v) cho từ từ hỗn hợp dung dịch phản ứng thu được ở bước (iii) vào cốc thủy tinh chứa dung dịch ở bước (iv), khuấy đều và phản ứng ở điều kiện siêu âm ở tần số 20 kHz, công suất 50 W trong 2 giờ, nhiệt độ 80 °C;

(vi) lọc tách sản phẩm thu được, tiến hành lọc rửa 2 lần bằng nước cất;

(vii) sản phẩm thu được trong bước (vi) được đem sấy ở 80 °C trong 24 giờ, thu được sản phẩm là chất rắn màu nâu đen;

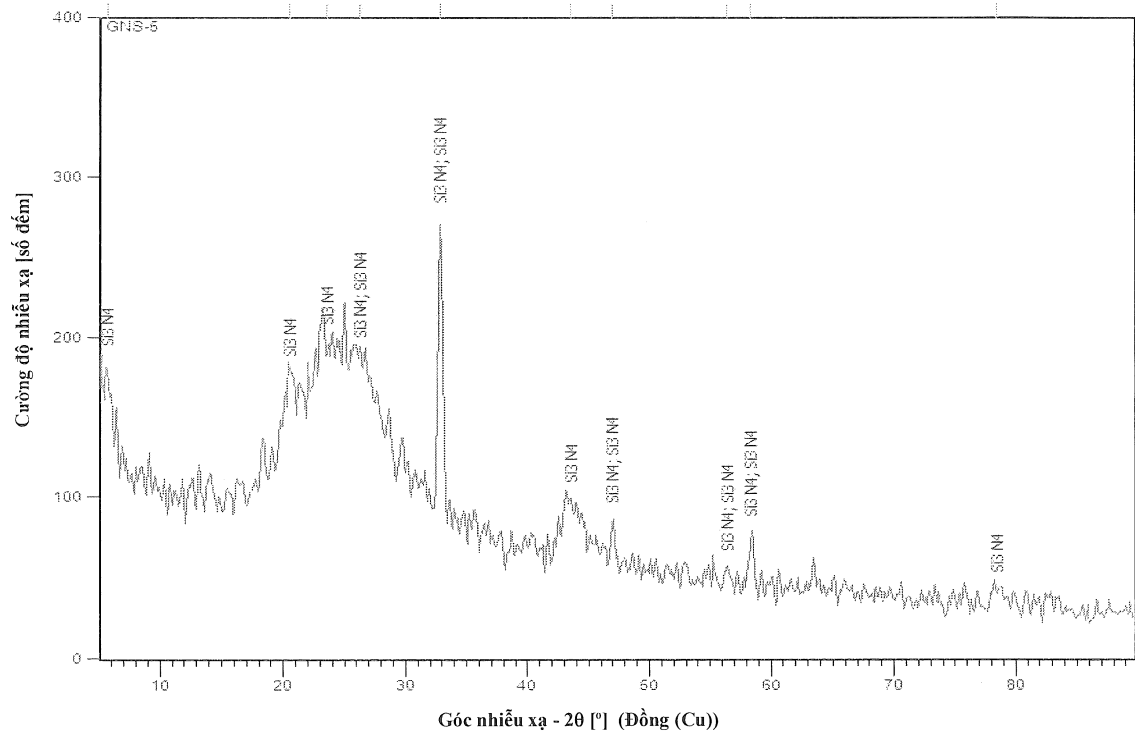
(viii) sản phẩm thu được trong bước (vii) được đem nghiền bằng thiết bị nghiền hành tinh trong 3 giờ để đồng nhất, thu được sản phẩm vật liệu GNS-5 là chất bột màu nâu đen.

2. Phương pháp sản xuất mỡ bôi trơn gốc xà phòng lithi chứa phụ gia GNS-5 bao gồm các bước:

(i) gia nhiệt hỗn hợp mỡ bôi trơn gốc xà phòng lithi đến 250 °C, tốc độ khuấy 80-90 vòng/phút, duy trì trong 10 - 15 phút, sau đó giảm nhiệt độ đến 150 °C rồi bổ sung từ từ 1% khối lượng phụ gia GNS-5 theo điểm 1 vào hỗn hợp, duy trì điều kiện này trong thời gian 20 phút;

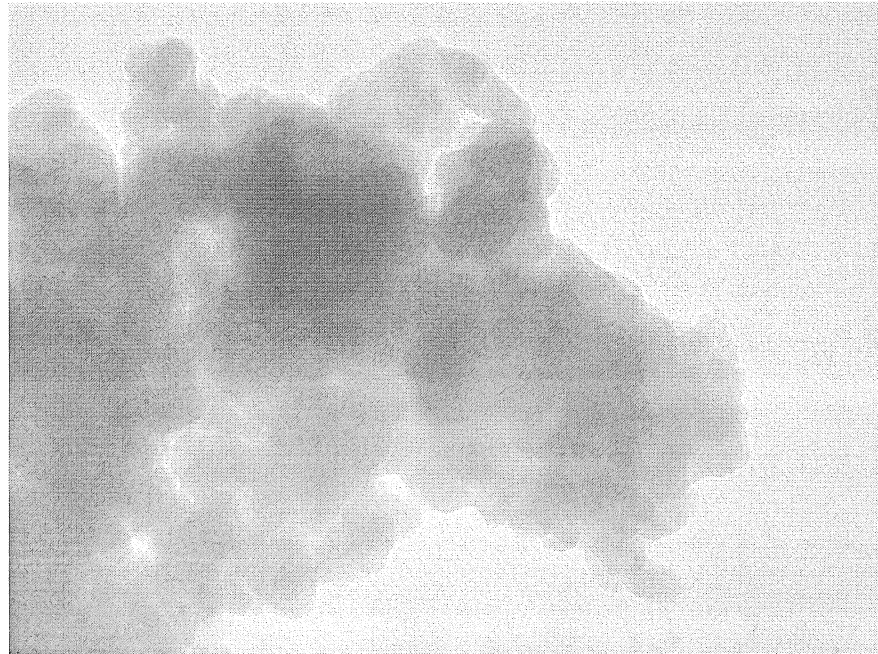
(ii) giảm nhiệt độ hỗn hợp thu được ở bước (i) xuống đến 100 °C, bổ sung lần lượt các phụ gia khác vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy trong vòng 15 phút để phụ gia phân tán hoàn toàn vào trong mỡ.

Hình 1. Giải đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5)



2/4

Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5)



GNS-5005

Print Mag: 125000x @ 51 mm

9:44:46 a 04/27/20

TEM Mode: Imaging

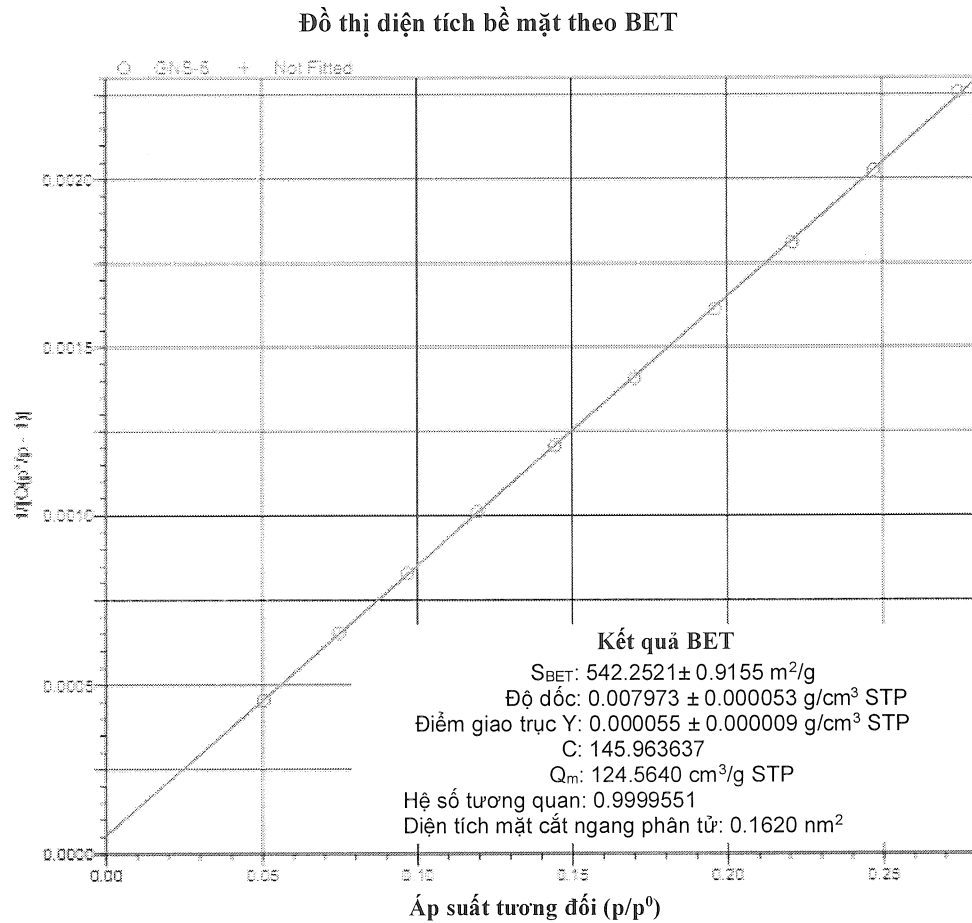
100 nm

HV=80.0kV

Direct Mag: 60000x

EMLab-NIHE

Hình 3. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của vật liệu nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5) theo phương pháp BET (diện tích bề mặt riêng theo BET, $S_{\text{BET}} = (542,2521 \pm 0,9155) \text{ m}^2/\text{g}$)



Hình 4. Ảnh góc tiếp xúc giọt nước của nanocomposite graphene/silicon nitride (GNS-5)

