

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ МЕТОДОМ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, iipt@iipt.com.ua

**Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бул. акад. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

Введение

В настоящее время традиционные триботехнические материалы в известной мере достигли предела своих эксплуатационных возможностей, поэтому разработка новых материалов, обеспечивающих комплекс повышенных служебных свойств, в том числе износостойкости и снижения трения, является актуальной задачей. Нанокристаллические материалы, содержащие фуллерены, уже используются в качестве антифрикционных покрытий, твердых смазок и присадок к промышленным маслам [1–3]. Но необходимо признать, что на данный момент сведения о влиянии нанокристаллических добавок очень ограниченные, и в первую очередь они относятся к влиянию фуллеренов C_{60} . Кроме того, остаются совсем не выясненными механизмы влияния нанокристаллических материалов на трибологические характеристики и структурно-фазовые превращения в зоне взаимодействия пар трения. Отсутствие достоверных сведений об особенностях взаимодействия углеродных наночастиц с материалами, участвующими в процессе трения, не позволяет осуществлять обоснованный выбор типа модификаторов трения, их концентрации и материала трения, обеспечивающий высокие износостойкость и антифрикционные свойства.

Цель работы – исследование влияния нанокристаллических материалов, полученных электроразрядными методами, на трибологические свойства промышленного масла и структурно-фазовые превращения в зоне взаимодействия пар трения.

Получение нанокристаллических материалов

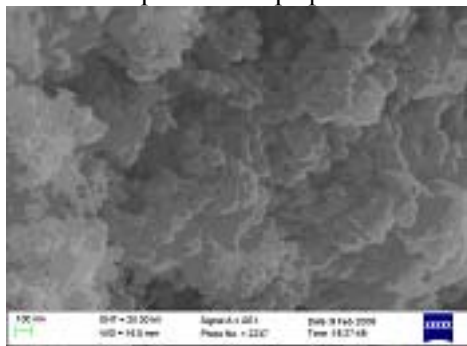
Получение наноматериалов возможно только при воздействии на исходный материал концентрированных потоков энергии. Результаты исследований, проведенных в Институте импульсных процессов и технологий (ИИПТ) НАН Украины и Институте металлофизики (ИМФ) НАН Украины, показали, что применение высокоэнергетических режимов электроразрядной обработки углеродсодержащих материалов позволяет получать продукты взрыва, в состав которых входят алмазо-, фуллереноподобные и другие наноструктуры, наличие которых подтверждено методами рентгенофазового анализа [4–7].

В Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины разработано и изготовлено электроразрядное оборудование (запасаемая энергия конденсаторной батареи – до 45 кДж, ток – до 1,0 МА) для получения нанокристаллических материалов из твердых и жидких углеродсодержащих веществ. Предложен новый электроразрядный метод получения нанокристаллических материалов при обработке органических жидкостей. Определены эффективные режимы получения электроразрядными методами новых перспективных углеродных порошков, в состав которых входят алмазоподобные наночастицы, нанотрубки и нановолокна [8]. Нанокристаллические материалы, получаемые высокопроизводительным методом электроразрядной обработки жидких углеводородов, имеют низкую себестоимость, поэтому могут оказаться перспективными триботехническими материалами.

Спектр синтезируемых в процессе электрического взрыва графитовых проводников и электрического разряда в органических жидкостях структур углерода очень разнообразен – от элементарных наноструктур (фуллеренов, графенов и углеродных нанотрубок) до ультрадисперсных аморфно-кристаллических частиц и кристаллитов, содержащих большинство известных аллотропных форм углерода (графит, алмаз и фуллерит). Электронно-микроскопические изображения полученных порошков и условные размеры d частиц порошка приведены в табл. 1.

Таблица 1. Изображения материалов, полученных при электровзрывной и электроразрядной обработках углеродных веществ

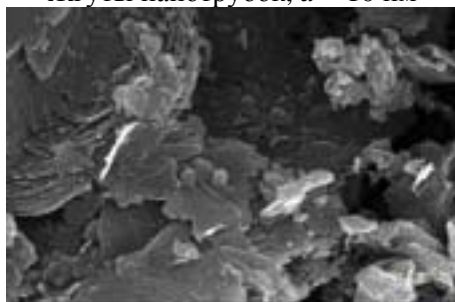
Материалы, полученные электровзрывной обработкой графита



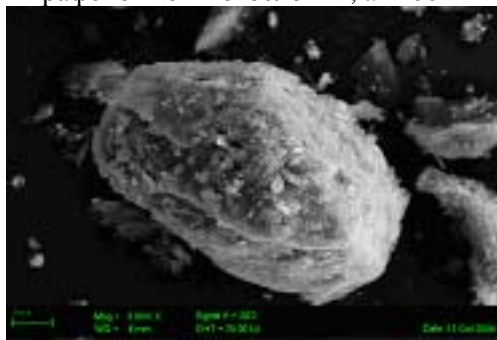
Скопления частиц, $d = 100$ нм



Жгуты нанотрубок, $d = 10$ нм

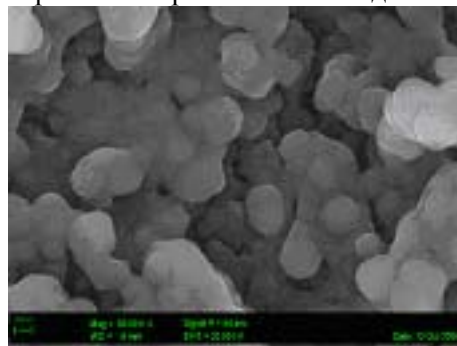


Графеновые многослойки, $d < 100$ нм

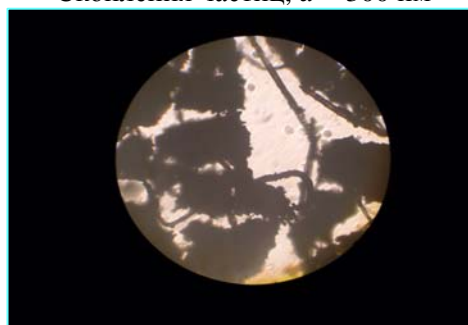


Эквивалентные каркасы порошков, $d \approx 100$ мкм

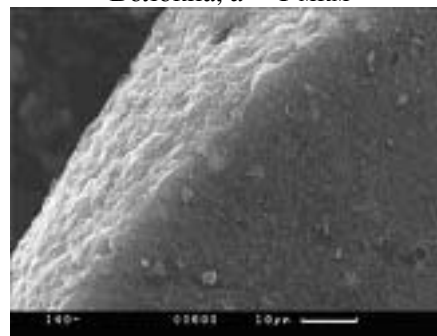
Материалы, полученные электроразрядной обработкой органических жидкостей



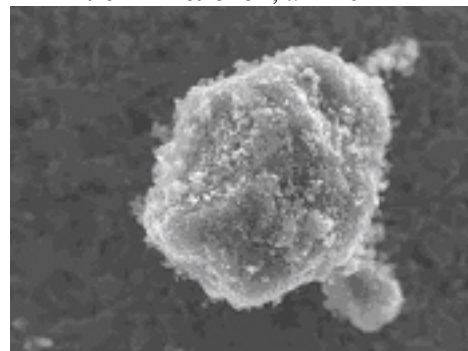
Скопления частиц, $d = 300$ нм



Волокна, $d = 1$ мкм



Пленки волокон, $d = 20$ мкм



Эквивалентные каркасы порошков, $d \approx 200$ мкм

Методика исследования триботехнических характеристик

В качестве материалов для пар трения были выбраны стали 120X15, 120X15Д15 и 20X13 ГОСТ 5632- 72. Их выбор обусловлен тем, что эти высокохромистые стали применяются для изготовления узлов трения насосного оборудования энергетической, нефтедобывающей и горно-обогатительной отраслей хозяйства.

Испытания материалов на трение проводились на стандартной машине трения 2070СМТ-1 в условиях трения скольжения при нормальной нагрузке $5 \cdot 10^6$ Н/м² и скорости скольжения 1 м/с по схеме колодка – диск. Применялись две контактные пары трения:

- сталь 120X15 (колодка) - сталь 20X13 (диск);
- сталь 120X15Д15 (колодка) - сталь 20X13 (диск).

Испытание проводили на воздухе, в воде, индустриальном масле И 20А ГОСТ 20799-88 и индустриальном масле И 20А с добавкой наноуглеродного материала. Весовая частица наноуглерода в масле составляла 2%. Среднеквадратичные погрешности измерений весового износа сталей не превышали $5 \cdot 10^{-6}$ г/м при трении на воздухе и в воде, $2 \cdot 10^{-6}$ г/м – при трении в масле и в масле с наноуглеродом.

Для исследования изменения химического состава и структурных превращений материала контактной зоны трения сталей в работе применяли методы локального рентгеноспектрального анализа и оптической микроскопии.

Локальные рентгеноспектральные исследования проводили с помощью рентгеновского микронзонда MS-46. Количественный анализ химического состава делали на косых шлифах по точкам при режиме зонда 20 кВ, 13 нА. Для расчета концентраций применяли программу ZOND. Суммарная погрешность расчета концентраций металлических компонентов в исследуемых соединениях не превышала 0,5 масс. %.

Металлографические исследования зон трения проводили на оптическом микроскопе Neophot-30. Микромеханические испытания материала контактной зоны трения проводили на твердомере ПМТ-3, максимальную нагрузку на индентор избирали равной 0,5 Н.

Механические испытания на трение

Результаты механических испытаний на трение контактных пар сталь 120X15 (колодка) - сталь 20X13 (диск) и сталь 120X15Д15 (колодка) – сталь 20X13 (диск) приведены на рис. 1–4.

Для пары трения сталь 120X15 (колодка) – сталь 20X13 (диск) применение масла приводит к существенному уменьшению суммарного износа и коэффициента трения. Но износ диска при переходе от воды к маслу без фуллеренов даже увеличивается. Существенная разница в износе тел контактной пары вредит нормальной работе узлов трения машин и механизмов. Поэтому индустриальное масло И 20А в условиях данного эксперимента не может обеспечить оптимальный режим работы пары трения. Введение в масло наноуглерода почти не изменяет суммарный износ и коэффициент трения f контактной пары, но при этом триботехнические характеристики трущихся тел становятся одинаковыми. Это переводит пару трения в оптимальный режим работы и позволяет использовать индустриальное масло И 20А в качестве смазки.

Для пары трения сталь 120X15Д15 (колодка) – сталь 20X13 (диск) применение вместо воды масла без наноуглерода уменьшает коэффициент трения, но значительный рост износа диска приводит к тому, что суммарный износ пары трения даже увеличивается. Следует отметить, что при работе этой контактной пары на воздухе, в воде и в масле без наноуглерода наблюдается большая разница в износе трущихся тел, а это, как отмечалось выше, ухудшает триботехнические характеристики узлов трения. Введение в масло наноуглеродного материала значительно уменьшает суммарный износ пары трения, при этом, как и в предыдущем случае, износ обоих тел контактной пары становится почти равным.

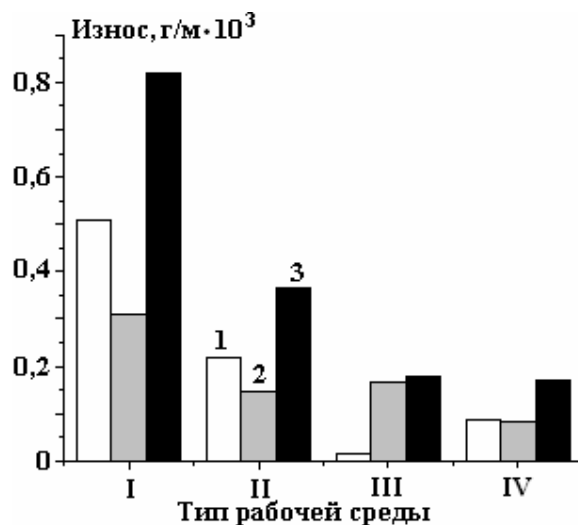


Рис. 1. Зависимость весового износа сталей 120X15 и 20X13 от типа рабочей среды (испытания проводились на воздухе (I), в воде (II), индустриальном масле И 20А (III) и в индустриальном масле И 20А с добавкой наноуглерода (IV)). 1 – сталь 120X15; 2 – 20X13; 3 – суммарный износ сталей

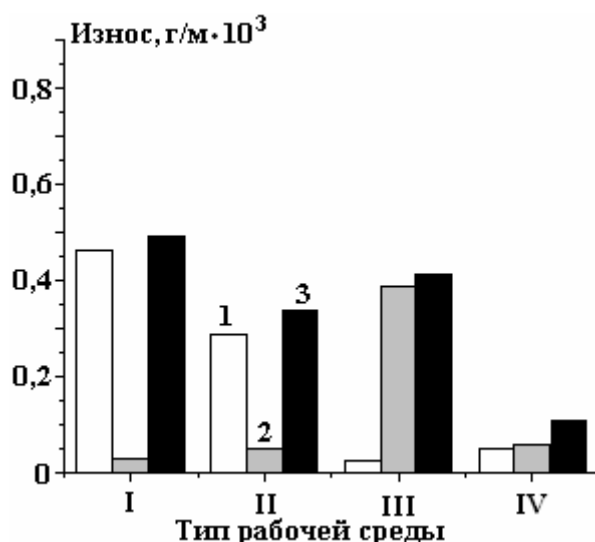


Рис. 2. Зависимость весового износа сталей 120X15Д15 и 20X13 от типа рабочей среды (испытания проводились на воздухе (I), в воде (II), индустриальном масле И 20А (III) и в индустриальном масле И 20А с добавкой нанюглерода (IV)). 1 – сталь 120X15Д15; 2 – 20X13; 3 – суммарный износ сталей

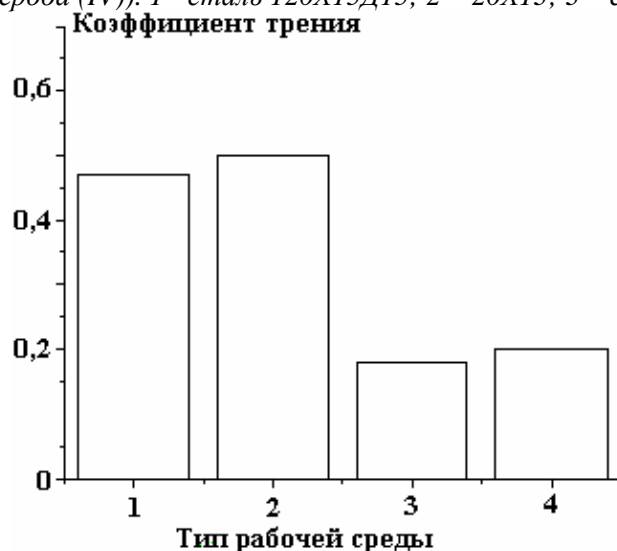


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения контактной пары сталь 120X15 - сталь 20X13 от типа рабочей среды (испытания проводились на воздухе (1), в воде (2), индустриальном масле И 20А (3) и в индустриальном масле И 20А с добавкой нанюглерода (4))

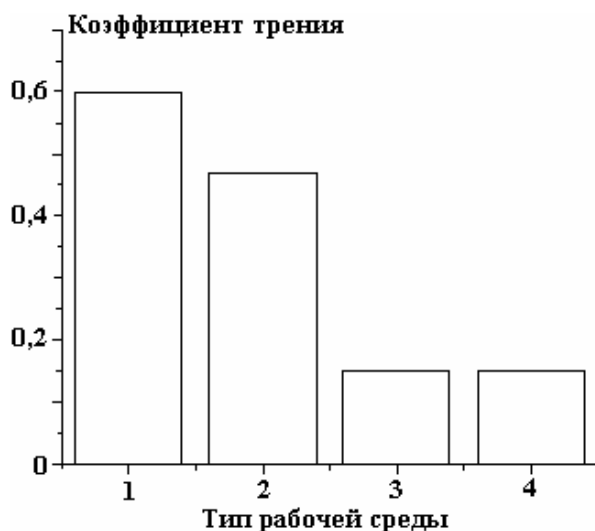


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения контактной пары сталь 120X15Д15 - сталь 20X13 от типа рабочей среды (испытания проводились на воздухе (1), в воде (2), индустриальном масле И 20 А (3) и в индустриальном масле И 20 А с добавкой нанюглерода (4))

Коэффициенты трения в случаях работы контактной пары в простом масле и масле с наночастицами углерода почти не отличаются.

Структурные превращения в зоне контактного взаимодействия пары трения

Падение величин коэффициента трения и износа и переход системы к стационарному режиму работы связаны с формированием на рабочих поверхностях обоих тел слоев трения. Эти слои образуются в результате физико-химических процессов, которые имеют место в приповерхностной зоне контактирующих тел в начальный период трения. Как видно на рис. 5–8, слои трения (зоны А) расположены поверх деформированного исходного металла, имеют с ним четкую границу и отличаются большой твердостью (табл. 2) и степенью травления. Эти зоны состоят из отдельных слоев, которые имеют после соответствующего травления разный цвет. Общее количество слоев в пределах зон А и их взаимное расположение могут меняться вдоль поверхности трения. Буквами В и С на рис. 5–8 обозначены зоны, отвечающие деформированному и недеформированному исходным металлам соответствующих сталей.



Рис. 5. Структура контактной зоны трения стали 120X15 после работы в индустриальном масле II 20А. Косой шлиф x250



Рис. 6. Структура контактной зоны трения стали 120X15 после работы в индустриальном масле II 20А с наночастицами углерода. Косой шлиф x750

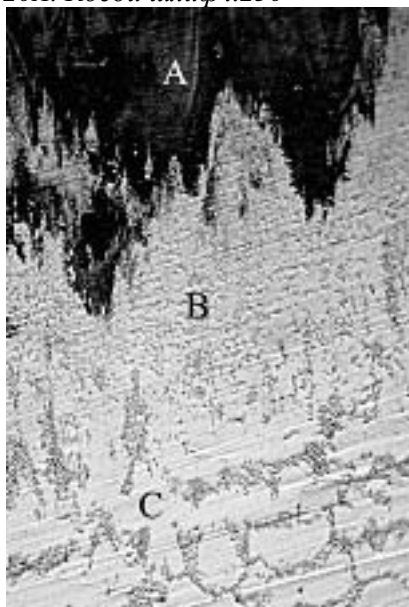


Рис. 7. Структура контактной зоны трения стали 120X15Д15 после работы в индустриальном масле II 20А. Косой шлиф x50



Рис. 8. Структура контактной зоны трения стали 120X15Д15 после работы в индустриальном масле II 20А с наночастицами углерода. Косой шлиф x500

Таблица 2. Средняя микротвердость H_d поверхностных слоев трения и расположенных под ними деформированного (зона В) и недеформированного (зона С) исходных металлов стали 120Х15, что терлась в чистом индустриальном масле и индустриальном масле с нанокремнеземом

	Вода			Индустриальное масло И 20А			
	Исходный металл	Деформ. металл	Слой трения	Без нанокремнезема		С нанокремнеземом	
				Деформ. металл	Слой трения	Деформ. металл	Деформ. металл
Средняя микротвердость H_d , ГПа	4,0	6,1	8,9	5,6	8,4	5,3	8,7

Детально механизм формирования и природа этих поверхностных слоев трения исследованы в работах [9, 10]. Авторами этих работ развита новая концепция структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях металлов при трении в активных средах, в основе которой лежит тот факт, что при высокоэнергетических импульсных воздействиях в зоне контакта формируется новый наноструктурный сплав металла с кислородом и другими активными элементами рабочей среды. Этот сплав формируется при локальных термомеханических импульсных воздействиях, мощность которых превышает критическую. Эти воздействия обеспечивают при соответствующем соотношении элементов контактирующих тел и рабочей среды образования в поверхностном слое соответствующих дисперсных систем и переход их микрообъемов в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором возможно их гидродинамическое течение без потери цельности при малых напряжениях сдвига.

Было показано, что интенсивность термомеханических воздействий на материал при трении в активном взаимодействии металлических поверхностей достигается определенной степенью локализации пластической деформации в микрообъемах металла в пятнах контакта и скоростью скольжения, которые обуславливают величину нормальных нагрузок, относительные скорости сдвига и вспышки температур в пятнах контакта. Интенсивность необходима для образования наноструктурных поверхностных слоев трения и определяется энергией перехода дисперсных систем, образующихся в поверхностных слоях металла, в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние с малым напряжением сдвига.

Наноструктурные поверхностные слои, формирующиеся при трении, являются продуктом быстрого закала дисперсных систем из квазижидкого структурно-неустойчивого состояния и представляют собой совокупность микрокристаллов с решетками исходного металла, расположенными в квазиаморфной фазе. Строение квазиаморфной фазы адекватно описывается моделью совокупности малых кластеров Me-O, погруженных в матрицу из атомов основного металла – Me с неупорядоченным строением.

Все это показывает, что процессы структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях металлов при интенсивных внешних воздействиях в корне отличаются от традиционных механизмов физико-химических взаимодействий металлов в условиях, близких к равновесным.

Микрообъемы дисперсных систем, образующихся в поверхностном слое стали 20Х13 в условиях сильных адгезионных связей, вызывающих большие напряжения сдвига и локальные вспышки температуры, легче, по сравнению с дисперсными системами сталей 120Х15 и 120Х15Д15, переходят в квазижидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором возможно их гидродинамическое течение без потери цельности при малых напряжениях сдвига. Поэтому именно они преимущественно наслаиваются на поверхности контакта, образуя поверхностные слои трения (зоны А, рис. 5, 7). Это приводит к тому, что при работе контактных пар в чистом индустриальном масле преимущественно изнашивается колодка, что снижает эксплуатационные характеристики данных узлов трения. Толщина отдельных слоев, формирующих зоны А, изменяется вдоль поверхности трения и может достигать в данном случае 1,5 мкм. Общая толщина поверхностных слоев трения (зона А, рис. 5–8) достигает в отдельных участках 20 мкм.

Когда в качестве рабочей среды применяется индустриальное масло с добавками нанокремнезема, последний экранирует контактирующие поверхности, снижая площадь непосредственного кон-

такта металлов, что существенно снижает величину адгезионных связей. Пластическая деформация в этом случае локализована в меньших объемах, при этом значительно снижается средняя температура поверхностей трения. Локализация пластической деформации дисперсных систем, образующихся в поверхностных слоях контактирующих тел в период приработки, приводит к тому, что они одновременно переходят в структурно-неустойчивое состояние, при котором происходит их гидродинамическое течение, следствием чего является формирование на поверхностях контакта слоев трения (зона А, рис. 6, 8), образованных из материала обоих тел контактной пары.

Это должно приводить к равномерному износу обоих тел узлов трения, что и наблюдалось в эксперименте (рис. 3–4). Толщина отдельных слоев, формирующих зоны А, изменяется вдоль поверхности трения и может достигать в этом случае лишь 0,5 мкм. Общая толщина поверхностных слоев трения (зона А, рис. 5–7) не превышает 7 мкм. Это также свидетельствует о существенной локализации процессов пластической деформации металлов в поверхностных слоях, прилегающих к пятнам контакта.

Заключение

Установлено, что при испытаниях контактных пар сталь 120Х15 – сталь 20Х13 и сталь 120Х15Д15 – сталь 20Х13 в воде, чистом индустриальном масле и индустриальном масле с наноглеродным порошком переход систем трения в стационарный режим работы с минимальными износом и коэффициентом трения происходит лишь после формирования на поверхности контакта износостойких слоев, образованных из химических элементов исходных металлов и активных элементов рабочей среды, которые имеют многослойную структуру и четкую границу с деформированным исходным металлом и отличаются большой твердостью.

При применении чистого индустриального масла износостойкие поверхностные слои обеих пар трения формируются преимущественно из материала стали 20Х13. Чистое индустриальное масло в условиях данной работы не может обеспечить химическую модификацию поверхностей трения, что приводит к возникновению сильных адгезионных связей и наслоения на поверхности контакта микрообъемов дисперсных систем стали 20Х13, они в этих условиях первыми переходят в квазиджидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором возможно их гидродинамическое течение без потери цельности при малых напряжениях сдвига. Это приводит к неравномерному износу тел контактных пар, что снижает их эксплуатационные характеристики.

При применении индустриального масла с добавками наноглерода в формировании поверхностных слоев обеих пар трения принимают участие в равной степени оба контактирующих тела. Наноглеродные частицы экранируют поверхности контакта и локализуют пластическую деформацию в участках контакта в тонком поверхностном слое. Локализация пластической деформации дисперсных систем, образующихся в поверхностных слоях контактирующих тел в период приработки, приводит к тому, что они одновременно переходят в структурно-неустойчивое состояние, при котором происходит их гидродинамическое течение, следствием чего является формирование на поверхностях контакта слоев трения, образованных из материала обоих тел контактной пары. Это приводит к равномерному износу обоих тел пар трения и повышению их эксплуатационных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург Б.М., Киреенко О.Ф., Байдакова М.В. и др. Образование защитной пленки на поверхности трения меди в присутствии фуллерена C_{60} // Журн. технич. физики. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 113–120.
2. Гинзбург Б.М., Байдакова М.В., Киреенко О.Ф. и др. Влияние фуллерена C_{60} , фуллереновых саж и других материалов на граничное трение скольжения металлов // Журн. технич. физики. 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 87–97.
3. Кускова Н.И. Триботехнические характеристики наноглеродных материалов // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 50–56.
4. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н. и др. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 6. С. 833–847.
5. Патент 45181 Украина, МКИ 7 С01 В 31/02. Способ получения фуллеренов / Л. З. Богуславский, Н. И. Кускова, В. А. Дюпин и др.; Оpubл. 15.07.2004, Бюл. № 7.
6. Патент 6747 Украина, МКИ 7 С01 В 31/02. Способ получения углеродных наноструктур / А.П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь и др.; Оpubл. 16.05.2005, Бюл. № 5.
7. Патент 77370 Украина, МКИ С01 В31/06. Способ получения порошка синтетического ультрадисперсного алмаза / А. И. Вовченко, В. И. Городян, Н. И. Кускова и др.; Оpubл. 15.11.2006, Бюл. № 11.
8. Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение наноглерода методом

электроэрозивной обработки органических жидкостей // Электронная обработка материалов. 2007. № 4. С. 46–52.

9. Немошкаленко В.В., Горский В.В., Тихонович В.В., Якубов И.А. Электронно-микроскопическое исследование поверхностных слоев трения / // Металлофизика. 1984. Т. 6. № 6. С. 93–97.

10. Gorsky V.V., Gripachevsky A.H., Nemoshkalenko V.V. et al. The nature of nanostructured Cu-Fe-0 alloys produced by copper – steel eliding. Part 1. Experimental data. Part 2. Theoretical analysis // Nanostructured Materials. 1995. Vol. 5. N 6. P. 123–139.

Поступила 12.01.09

Summary

A new electrodischarge method of nanocarbon materials' producing at treatment of organic liquids is offered. The effective modes of new perspective carbon powders' producing by the electrodischarge methods. Nanocarbon powders includes nanoparticles similar to the diamond, nanotubes and nanofibres. Tribologic properties of these powders are explored. It is shown that application of nanocarbon powders in the contact area of friction of surfaces allows to reduce a wear and promote their operating descriptions.
