

## ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

### **Введение**

Решение проблемы совершенствования физико-механических свойств материалов связано с поиском методов изменения их химического состава или структуры. На практике эта задача может быть решена при использовании нетрадиционных процессов получения новых материалов или в результате их модифицирующей обработки. Уникальные физико-механические свойства наноматериалов привлекают большое внимание исследователей. Они используются для нанесения покрытий, в качестве катализаторов или служат исходным сырьем для порошковой металлургии. Получение наноматериалов возможно только при воздействии на исходный материал концентрированных потоков энергии. Обеспечение равномерного воздействия потока энергии на весь объем обрабатываемого материала вызывает при использовании электронных пучков и лазерного испарения большие технические трудности. Применение электровзрывного метода для этого позволяет реализовать однородный нагрев, испарение материала проводников и образование плазмы. Продукты электрического взрыва проводников представляют собой слабоагломерированные нанопорошки металлов и сплавов. При этом средний размер частиц лежит в области 20–100 нм при производительности до 200 г/час и затратах энергии до 5 кВт·ч [1–3].

### **Исследование продуктов электровзрыва графитовых проводников**

Поскольку графит является проводником, то существует возможность получения ультрадисперсных порошков углерода электровзрывным методом. Открытие новой фазы (фуллерены) и существование сверхтвердой фазы углерода вызывают интерес исследователей к возможности синтеза разных аллотропных форм наноуглерода в процессе электровзрыва.

Нагрев графитового проводника мощным импульсом тока длительностью до 50 мкс приводит к его испарению и образованию плазмы. После прекращения нагрева происходит неравновесный процесс конденсации газа, в котором ионизованные частицы играют роль центров конденсации, что приводит к множественному зародышеобразованию конденсирующейся фазы. Быстрое расширение парогазовой полости и дальнейшее попадание продуктов в жидкость препятствуют коагуляции зародышей и одновременно создают условия для их охлаждения – «закалки» новой фазы. Таким образом, электровзрывной метод сочетает несколько физических процессов (испарение, образование плазмы и охлаждение), позволяющих получать порошки углерода в нанодисперсном состоянии.

Теоретически и на основании анализа результатов исследования полученных ультрадисперсных продуктов электровзрыва установлены режимы нагрева графитовых проводников мощным импульсом тока и условия, необходимые для структурно-фазовых превращений графит → алмаз и графит → фуллерены. Результаты исследований, проведенных в Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины и Институте металлофизики НАН Украины, показали, что применение высокоэнергетических режимов электроразрядной обработки углеродсодержащих материалов позволяет получать продукты электровзрыва, в состав которых входят алмазо- и фуллереноподобные фазы наноуглерода, наличие которых подтверждено методами рентгенофазового анализа [4–6].

В Институте сверхтвердых материалов НАН Украины проведены исследования продуктов электровзрыва графитовых проводников, погруженных в различные органические жидкости (антраценовое и соляровое масло, гексан, этанол, толуол и др.).

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что в полученной (в результате электровзрыва графитовых проводников в антраценовом масле) порошковой пробе (рис. 1) содержатся три структурные составляющие, отличающиеся кристалломорфологией частиц и фазовым составом: наноалмаз, фуллереноподобные частицы и разупорядоченный нанougлерод.



Рис. 1. Типичное электронно-микроскопическое изображение очищенного порошкового образца

По данным рентгенофазового анализа, в исследованных нанougлеродных материалах, полученных после центрифугирования коллоидного раствора нанougлеродных продуктов электровзрыва в антраценовом масле и их очистки на установке SOXHLETT, содержится до 10% наноалмаза в виде смеси кубической и гексагональной модификаций.

Наличие на микроэлектронограммах от разупорядоченного углерода (рис. 2) отражений, отождествленных с межплоскостными расстояниями  $d = 0,71$  нм, связано с присутствием углерода в фуллереноподобной форме, так как на микроэлектронограммах от фуллеренов, претерпевающих превращение непосредственно под электронным пучком, имеются отражения со значением  $d$ , близким к указанному.

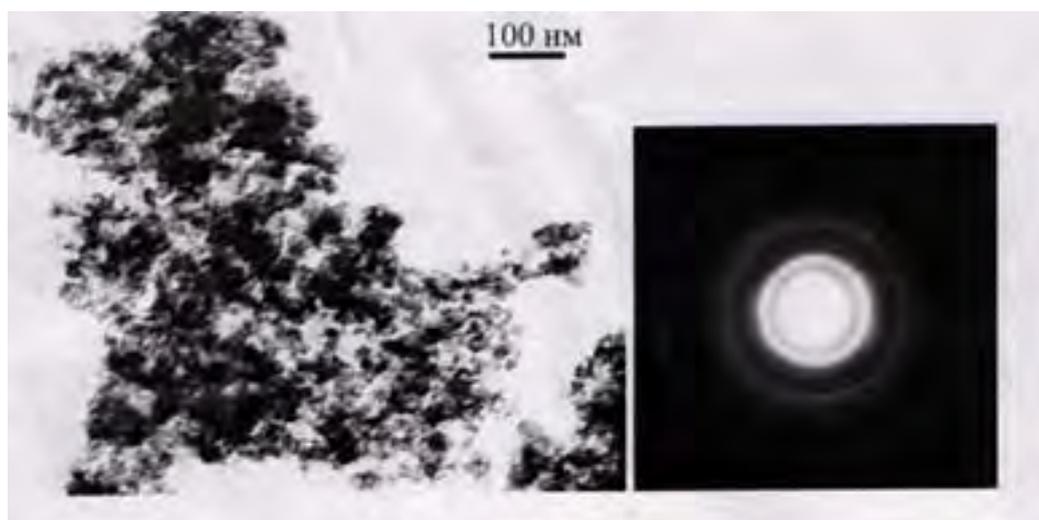


Рис. 2. Типичное электронно-микроскопическое изображение и микроэлектронограмма хлопьевидных агрегатов частиц, составляющих основную часть порошкового образца

Выявленные структурные особенности разупорядоченного углерода – пластинчатая форма наночастиц, образованных хлопьевидными агрегатами, – не являются характерными для структуры сильно фрагментированного углерода, формирующегося при деформационной обработке (при высоком давлении ударного сжатия) исходного, хорошо кристаллизованного графита. Разупорядоченный углерод указанного структурного состояния может быть образован в результате обратного превращения нанодисперсных углеродных фаз, возникающих на основе такого графита непосредственно в условиях ударного нагружения. Предположительно, что такой разупорядоченный углерод формируется в результате обратного превращения плотных фаз углерода, образованных по механизму прямого превращения из графита. В пользу такого предположения свидетельствуют исследования хлопьевидных образований разупорядоченного углерода с помощью методики темного поля.

В порошковой форме содержится также малое количество частиц пластинчатой формы графита. Такие частицы отличаются между собой структурным состоянием. Частицы первого типа – это частицы с высокой плотностью деформационных  $90^{\circ}$  двойников. Полоски двойников имеют микродоменную субструктуру, а матричная составляющая частиц является сильно фрагментированной. Частицы второго типа слабо фрагментированы. Анализ микроэлектроннограмм таких частиц позволяет заключить, что в них содержится высокая плотность базисных дефектов упаковки и следы плотных фаз углерода (наблюдается расщепление 100 узловых отражений).

В пробе присутствуют также монолитные образования, имеющие хорошо выраженную шарообразную форму (диапазон сечений от 100 до 300 нм). В таких образованиях находятся включения, состав которых не удалось идентифицировать. Содержание таких образований мало по объему. Шарообразные выделения в порошковой форме по субструктурным признакам можно отнести к онионам, которые формируются обычно на основе углерода в присутствии примесей металлов.

Учитывая изложенные результаты, можно предположить, что в исследованных условиях обработки графита наблюдается следующая последовательность структурных превращений:

а) деформационное фазовое превращение графит  $\rightarrow$  алмаз (кубический и гексагональный). Конечная фаза, полученная в таких условиях, обычно представлена тонкими пластинами (наследующими пластинчатую форму частиц графита), в которых в основном содержатся зерна нанометрического диапазона;

б) фазовое превращение алмаз  $\rightarrow$  графит. Поскольку превращение претерпевает автономно каждая разориентированная частица, то образуются также нанодисперсные частицы углерода. Такое превращение из-за положительного объемного эффекта будет способствовать преобразованию пластинчатой формы частицы исходной фазы в хлопьевидное образование конечной.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что жидкость, в которой производится электрический взрыв графитовых проводников, играет определяющую роль, связанную с процессами закалки алмазной фазы.

Предложены электровзрывные способы получения наноуглеродных материалов [7, 8].

Известно [9], что введение в смазочное масло фуллереновой присадки приводит к уменьшению коэффициента трения. Фуллерены участвуют в образовании на поверхностях трения пленки, препятствующей износу. Возможно получение смазочного масла, содержащего фуллерены, электровзрывным методом [10].

#### **Методика исследования триботехнических характеристик**

Цель исследований физико-механических свойств наноуглеродного материала, содержащего алмаз и фуллерены, – установление его эффективности в качестве добавки к автомобильным маслам и маслам узлов качения и скольжения.

Исследование физико-механических и смазочных свойств наноуглеродного композиционного материала, содержащего смесь фуллеренов (40% по массе) и наноалмаз (10% по массе), проведено в Украинском государственном химико-технологическом университете (г. Днепропетровск) на серийной машине трения МФТ-1, где реализуется схема трения двух цилиндрических образцов по торцевой плоскости.

Для проведения исследований выбраны опытные образцы материалов пары трения из стали 45 с разной твердостью. Твердость материала образца со сплошной рабочей поверхностью соответствовала HRC 18:26, а образца с неполной площадью поверхности – HRC 38:42.

Момент трения определялся магнитодинамической системой измерения машины трения МФТ-1, которая включает упругую тензобалку и самописец КСП-4. Температура вблизи зоны трения регистрировалась ХК термпарой, спай которой размещали в отверстии неподвижного образца.

Создание нагрузки в зоне трения исследуемой пары проводили пневматической резиновой диафрагмой машины трения МФТ-1. Исследование велось при скорости скольжения в паре трения  $v_k = 0,75$  м/с. Начальная шероховатость рабочей поверхности  $R$  исследуемых образцов составляла от 0,1 до 0,15 мкм. Смазку пары трения осуществляли капельным способом.

Трибологические свойства наноуглеродной присадки исследовались в следующем порядке:

– сначала проводили тарировку систем нагрузки и измерения момента трения по стандартной процедуре для МФТ-1;

– устанавливали регулятором оборотов приводного двигателя принятую скорость скольжения ( $v_k = 0,75$  м/с);

– на рабочей поверхности образцов создавали шероховатость  $R$  от 0,1 до 0,15 мкм;

– определяли вес образцов до испытания;

– устанавливали исследуемые стальные образцы пары трения в держатели машины трения до легкого соприкосновения;

– создавали необходимую нагрузку в паре трения путем регуляции необходимого давления сжатого воздуха на мембрану нагружающего устройства;

– в зону трения капельным способом подводили масло;

– приводной двигатель МФТ-1 включали через 60 с после включения автоматического потенциометра КСП-4;

– в течение четырех часов проводили сравнительные испытания смазочных и трибологических свойств базового масла и масла с наноуглеродной присадкой, а также отработанного масла с такой же присадкой, которое эксплуатировалось в двигателе с пробегом 92 тыс. км, с непрерывной регистрацией момента трения и температуры вблизи зоны контакта;

– по окончании каждого этапа испытания выключали последовательно КСП-4, приводной двигатель машины трения, а также снимали нагрузку в паре трения и образцы материалов пары трения вынимали из держателей;

– проводили промывку исследуемых образцов и их просушку с последующим определением веса образцов на аналитических весах, а также с определением шероховатости  $R$  рабочей поверхности после трения.

Сравнительные испытания смазочных свойств автомобильного масла с наноуглеродной присадкой, базового и отработанного масел проводили в три этапа и определяли:

– на I – триботехнические характеристики пары трения (коэффициент трения, температуру вблизи зоны контакта, весовой износ материалов за четыре часа работы, шероховатость рабочей поверхности) при смазке базовым маслом;

– на II – триботехнические характеристики пары трения при смазке базовым маслом с добавкой 0,1% (по массе) наноуглеродной присадки;

– на III – триботехнические характеристики пары трения при смазке отработанным базовым маслом с добавкой 0,1% (по массе) наноуглеродной присадки, которое эксплуатировалось в двигателе легкового автомобиля при пробеге 92 тыс. км.

### **Обсуждение результатов**

Результаты исследования трибологических и смазочных свойств масел в режимах работы пары трения сталь–сталь, близких к критическим, показали, что при капельной смазке базовым маслом АЗМОЛ М15/4040 “Супер” в начале исследования существенно проявлялась нестабильность работы пары трения с изменением коэффициента трения  $f$  в интервале 0,129–0,22 и стремительным ростом температуры. Длительность процесса нестабильности (приработки) составляла для этого режима 14–16 минут.

Последующая работа пары трения сравнительно стабилизировалась со средними значениями коэффициента трения  $f = 0,163$  и температуры вблизи зоны трения  $T = 473$  К. Следует отметить, что в течение испытаний этой пары (4 часа) четыре раза возникала нестабильность работы пары трения в результате процессов заедания и схватывания. Эти процессы сопровождались ростом коэффициента трения и температуры вблизи зоны контакта до величин  $f = 0,22$  и  $T = 523$  К соответственно. После окончания испытаний установлено, что износ для стальных образцов составлял:

– со сплошной поверхностью трения  $I_g = 6,20 \cdot 10^{-6}$  кг;

– с неполной ( $k_b = 0,06$ ) поверхностью трения  $I_g = 0,45 \cdot 10^{-6}$  кг.

Разница в величине износа объясняется различной твердостью исследуемых материалов.

Шероховатость рабочей поверхности материала пары трения увеличилась для минимальных значений в начале работы от 0,10 до 0,57 мкм и максимальных – от 0,15 до 0,6 мкм – после испытаний.

Экспериментально установлено, что при введении в базовое масло АЗМОЛ М15/4040 “Супер” 0,1 % (по массе) наноглеродной присадки стабильность работы пары трения растет при снижении средних значений коэффициента трения и температуры вблизи зоны контакта. Процесс приработки этой пары трения при смазке маслом с указанной присадкой уменьшался почти в два раза ( $\approx 7$  минут) при средних значениях коэффициента трения  $f$  от 0,109 до 0,148. Последующая работа пары трения характеризуется высокой стабильностью с монотонным уменьшением коэффициента трения до  $f = 0,133$ . Максимальное значение температуры  $T$  вблизи зоны контакта не превышало 490 К, что значительно меньше, чем при исследовании пары трения со смазыванием базовым маслом ( $T = 523$  К). Величина износа для стальных образцов при смазке базовым маслом с наноглеродной присадкой составляла:

- со сплошной поверхностью трения  $I_g = 1,95 \cdot 10^{-6}$  кг;
- с неполной ( $k_g = 0,06$ ) поверхностью трения  $I_g = 0,10 \cdot 10^{-6}$  кг.

#### Результаты измерения триботехнических характеристик

Смазочный материал в паре трения сталь-сталь	Триботехнические характеристики						
	Весовое отношение, $10^{-6}$ кг		Коэффициент трения $f$		Температура в зоне трения К		Шероховатость поверхности после работы $R$ , мкм
	образца со сплошной поверхностью	образца с неполной поверхностью	максимальный	минимальный	максимальная	минимальная	
Масло АЗМОЛ (базовое масло)	6,20	0,00045	0,22	0,144	523	453	$0,65 \pm \pm 0,57$
Масло АЗМОЛ + 0,1% наноглеродной присадки	1,95	0,00010	0,148	0,133	490	453	$0,30 \pm \pm 0,36$
DELPHI + 0,1% наноглеродной присадки (отработ. масло)	12,80	0,00130	0,199	0,125	469	440	$0,38 \pm \pm 0,45$

Таким образом, уменьшение весового износа стальных образцов пары трения при смазке базовым маслом с наноглеродной присадкой составляло от 3,2 до 4,5 раза по сравнению с базовым маслом.

Шероховатость рабочей поверхности образцов пары трения при смазке базовым маслом с наноглеродной присадкой составляла от 0,30 до 0,36 мкм, что почти в два раза меньше шероховатости при смазке базовым маслом.

После определения показателей износа и шероховатости материалов исследуемую пару трения ставили на испытание еще в течение четырех часов работы. В процессе этих испытаний отмечена стабильная работа пары трения со смазкой базовым маслом с наноглеродной присад-

кой при средних значениях коэффициента трения  $f$  от 0,135 до 0,139 и максимальной температуре  $T$  вблизи зоны контакта не выше 480 К. Увеличения весового износа образцов за этот период не установлено.

На третьем этапе испытаний смазочных свойств масел с нанокремниевой присадкой было взято отработанное масло из двигателя после пробега 92 тыс. км. Марка масла DELPHI 10W-40 с 0,1% (по массе) нанокремниевой присадки. Перед началом испытаний рабочая поверхность исследуемых стальных образцов была возобновлена до шероховатости от 0,1 до 0,15 мкм снятием верхнего слоя.

Проведенные испытания позволили установить, что в этом случае процесс приработки пары трения проходил при средних значениях коэффициента трения от 0,142 до 0,199 и максимальной температуре 496 К. Дальнейшая работа пары трения характеризовалась относительной стабильностью при значениях коэффициента трения от 0,127 до 0,135 и максимальной температуре от 449 до 470 К. Величина весового износа для образцов за четыре часа составляла:

- со сплошной поверхностью трения  $I_g = 12,80 \cdot 10^{-6}$  кг;
- с неполной ( $k_b = 0,06$ ) поверхностью трения  $I_g = 1,30 \cdot 10^{-6}$  кг,

что значительно превышает величину износа по сравнению с предыдущими парами. Такие результаты можно объяснить тем, что отработанное масло имеет низкую концентрацию ультрадисперсных алмазов и фуллеренов, так как большая часть из них была использована при образовании защитной пленки на рабочих поверхностях двигателя во время эксплуатации автомобиля.

Результаты испытаний смазочных свойств масла и измерения триботехнических характеристик обобщены в таблице.

#### **Заключение**

Предложен электровзрывной метод обработки графита, позволяющий получать композиционные нанокремниевые материалы, содержащие фуллерены и нанокремний.

Экспериментально установлено, что при введении в масло 0,1% (по массе) полученной электровзрывным методом нанокремниевой присадки стабильность работы пар трения растет при снижении средних значений коэффициента трения и температуры вблизи зоны контакта. Исследование трибологических свойств композиционного нанокремниевых материалов показало, что его применение в качестве присадок к маслам для узлов качения и скольжения приводит к уменьшению коэффициента трения для пары сталь–сталь на 25%, при этом износ поверхностей трения уменьшается в четыре раза, а их шероховатость – вдвое. Изменение триботехнических характеристик пар трения при использовании нанокремниевой присадки к смазочному маслу, содержащей фуллерены и нанокремний, скорее всего обусловлено образованием на поверхности металла алмазоподобной пленки.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Чуистов К.В., Шпак А.П., Перекоп А.Е., Рудь А.Д., Уваров В.Н. Малые металлические частицы: способы получения, атомная и электронная структура, магнитные свойства и практическое использование // Успехи физики металлов. 2003. Т. 4. № 5. С. 235–269.
2. Ivanov V., Kotov Yu., Samatov O. Synthesis and Dynamic Compaction of Ceramic Nanopowers by Techniques based on Electric Pulsed Power // J. Nanostructured Materials. 1995. N 6. P. 34–42.
3. Коваль С.В., Кускова Н.И., Ткаченко С.И. Исследование механизма электрического взрыва проводников и теплофизических характеристик жидких металлов // Теплофиз. высоких температур. 1997. Т. 35. № 6. С. 876–879.
4. Кускова Н.И. Фазовые превращения углерода в процессе нагрева мощным импульсом тока // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 17. С. 28–34.
5. Шпак А.П., Рудь А.Д., Перекоп А.Е., Огенко В.М., Уваров В.Н. Углеродные наноматериалы, полученные электрическим взрывом и электроискровой эрозией // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т. 27. № 7. С. 977–986.
6. Кускова Н.И., Гордиенко В.И., Разменов Е.П., Хайнацкий С.А. Исследование возможности синтеза искусственных алмазов при электровзрыве проводников в жидкости // Электронная обработка материалов. 2006. № 2. С. 64–71.

7. Пат. 45181 України. МПКТ 7 С01 В 31/02. Спосіб одержання фулеренів / Богуславський Л.З., Кускова Н.І., Дюпін В.О., Хайнацький С.О. Опубл. 15.07.2004. Бюл. № 7.
8. Пат. 6747 України. МПКТ 7 С01 В 31/02. Спосіб одержання вуглецевих наноструктур / Шпак А.П., Перекос А.Є., Рудь О.Д. Опубл. 16.05.2005. Бюл. №5.
9. Гинзбург Б.М., Байдакова М.В., Киреенко О.Ф. Влияние фуллера  $C_{60}$ , фуллереновых саж и других углеродных материалов на граничное трение скольжения металлов // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 87–97.
10. Пат. 45182 А України. МПКТ 7 С10 М 177/00. Спосіб одержання мастила / Богуславський Л.З., Вовченко О.І., Кускова Н.І. Опубл. 15.03.2002, Бюл. № 3.

*Поступила 09.08.06*

### **Summary**

The electro-explosive method of treatment of graphite is offered. Got composition nanocarbon materials, containing fulleren and nanodiamond Introduction nanocarbon additive in a lubricating butter resulted in the decline of mean values of coefficient of friction, roughnesses of surface and temperatures near-by the area of contact for the pair of friction, steel-steel.

---