

02;05;11;12

Образование защитной пленки на поверхности трения меди в присутствии фуллерена C₆₀

© Б.М. Гинзбург¹, О.Ф. Киреев¹, М.В. Байдакова², В.А. Соловьев²¹ Институт проблем машиноведения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 16 июня 1998 г.)

Методами широкоугольной рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и твердомерии проведено исследование влияния присадки фуллерена C₆₀ к индустриальному маслу на структуру поверхности трения медной фольги в паре трения скольжения сталь–медь. Присутствие в смазке C₆₀ приводит к образованию на поверхности трения меди тонкой пленки (толщиной < 1000 Å), защищающей поверхностные слои меди от сильных изменений структуры и обеспечивающей улучшение трибологических характеристик.

Введение

Сведения об исследованиях трибологических свойств фуллеренов (ФЛ) весьма немногочисленны и касаются главным образом фуллерена C₆₀. Опубликовано несколько работ, где фуллерен C₆₀ исследовался в виде твердой пленки в качестве твердосмазочного покрытия [1,2], а также в виде присадок к жидким смазочным материалам [3]. Уже на основании этих работ сделан вывод о перспективности C₆₀ для решения различных трибологических задач. Кроме того, основаниями для такого вывода могут служить сведения общего характера о свойствах C₆₀, а именно их высокая упругость и прочность, низкая поверхностная энергия, слабые межмолекулярные взаимодействия, а также квазисферическая форма молекул [4–6].

В патентной литературе сообщается, что различные модифицированные ФЛ могут использоваться в качестве антифрикционных покрытий, твердых смазок и присадок к смазочным маслам [7,8]. Негативное исключение, возможно, составляют фторированные ФЛ, поскольку, по некоторым сведениям, при их трении в атмосферных условиях образуется плавиковая кислота [9].

В предыдущей работе [10] было показано положительное влияние C₆₀, используемого в качестве антиизносной и антифрикционной присадки к индустриальному маслу И-40А, на характеристики трения пары сталь–медь. Однако механизмы действия C₆₀ оставались при этом неясными. Было высказано 2 предположения. Согласно одному из них, молекулы C₆₀ внедряются в поверхностные слои более мягкого медного контртела и, как "молекулярные катки", способствуют сравнительно легкой реализации ротационных мод деформации поверхностных слоев [10]. Согласно второму предположению, высокие трибологические характеристики пары трения сталь–медь при смазке, содержащей добавку C₆₀, обеспечиваются путем формирования тонкой защитной пленки (предположительно трибополимерного происхождения) на поверх-

ностях трения без изменения структуры поверхностных слоев самого материала [11]. Цель настоящей работы состояла в выяснении механизмов влияния C₆₀ на процессы граничного трения скольжения стали по меди посредством изучения поверхностей трения. Поскольку в паре трения сталь/медь медь является антифрикционным, более мягким материалом, то именно медные контртела служили образцами для трибологических испытаний и физических исследований.

Материалы

Фуллереновую сажу получали методом Хаффмана–Кречмера (Г.А. Дюжев, проект "Дуга" Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры", 1994). Методом экстракции с помощью толуола в качестве растворителя из сажи выделяли смесь фуллеренов (в основном C₆₀ и C₇₀ в соотношении ~ 75 : 25), а из смеси фуллеренов методами препаративной хроматографии выделяли фуллерен C₆₀ (с содержанием 96–98%) (В.П. Будтов, проект "Хроматрон" той же программы); в результате было определено, что доля C₆₀ в фуллереновой саже составляет ~ 10–15%.

В качестве основы для смазочных композиций было использовано промышленное индустриальное масло И-40А (И-Г-А-68 по ГОСТ 17479-87), полученное из нефтепродуктов и широко применяющееся на практике для смазывания реальных узлов трения.

В работе [12] было показано, что введение C₆₀ в масло через раствор C₆₀ в толуоле неэффективно и наилучшие результаты дает введение сухих порошков непосредственно в масло. Поэтому в данной работе для приготовления смазочных композиций порошок C₆₀ в количестве 5 wt.% всыпали в масло при интенсивном механическом перемешивании. В результате получалась неоднородная смесь с осадком из достаточно крупных хлопьев. Перед употреблением смазочных смесей, полученных таким способом, проводили их интенсивное

перемешивание для гомогенизации, однако оставшаяся неоднородность могла быть одной из причин значительного разброса экспериментальных данных.

Методика исследования

Трибологические испытания проводились, как и ранее [10–12], на стандартной роликовой машине трения 2070 СМТ-1 по схеме ролик–колодка. Подвижный ролик диаметром 46 мм и шириной 16 мм изготавливался из износостойкой хромоникель-молибденовой стали марки 18Х2Н4МА (ГОСТ 4543-71) и вращался со скоростью $\omega = 400 \text{ min}^{-1}$, что соответствовало линейной скорости скольжения 1 м/с. Колодка обжималась медной фольгой (промышленного производства, толщиной $\sim 200 \text{ }\mu\text{m}$), играющей роль исследуемого образца; ширина образцов составляла $\sim 10 \text{ mm}$, номинальная площадь трибоконтакта — $\sim 2 \text{ cm}^2$. Капля смазки наносилась на поверхность фольги, затем подавалась и ступенчато увеличивалась нагрузка на узел трения вплоть до давлений $\sim 4\text{--}6 \text{ МПа}$, характерных для тяжело нагруженных узлов трения.

Картины рентгеновской дифракции от поверхностей трения снимались на однокристалльном рентгеновском дифрактометре Dmax-RC фирмы "Rigaku Cor." с использованием CuK_α излучения, фильтрованного Ni. Для микроскопических наблюдений использовали растровый электронный микроскоп. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3.

Исследовались следующие типы образцов: исходные образцы медной фольги, не подвергавшиеся трению; аналогичные образцы после обработки трением в масле И-40А; аналогичные образцы после обработки трением при наличии в масле 5% порошкообразного фуллера C_{60} или других материалов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлены два наиболее характерных типа зависимостей момента трения (M) от времени. Кривая 1 характерна для чистого масла И-40А — рост момента трения, приводящий к задиру, начинается при достаточно низких нагрузках (300–600 N), в то время как узел трения со смазкой, содержащей C_{60} (кривая 2), способен длительное время работать при нагрузках в диапазоне 800–1200 N. При этом коэффициент трения стабилизируется на очень низком уровне 0.015–0.030, который не достигается при использовании чистого масла и того же масла с другими углеродными присадками.

Кроме того, при наличии в масле C_{60} почти вся поверхность трения меди приобретает зеркальный блеск, характерный для образования на ней износостойкой структуры [10], отсутствуют следы переноса меди на стальной ролик, не наблюдаются частицы износа в смазке и на поверхности трения. Последующее протирание

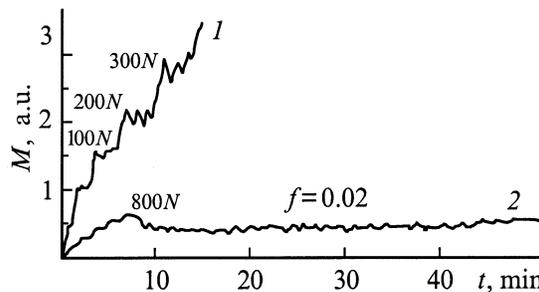


Рис. 1. Типичные диаграммы трения стального ролика по медной фольге при ступенчатом нагружении узла трения. Обозначен коэффициент трения f , соответствующий наблюдаемому плато на кривой 2.

ролика или замена смазки на чистое базовое масло не нарушают стабильной работы узла трения, а коэффициент трения остается на том же низком уровне, что и при наличии C_{60} . Это свидетельствует об образовании на поверхности трения антифрикционной износостойкой структуры.

В таблице приведены относительные значения интенсивности рентгеновской дифракции от различных кристаллографических плоскостей для ряда типичных образцов исследованной медной фольги. Для исходных образцов соотношения интенсивностей различных рефлексов (интенсивность самого сильного рефлекса принималась равной 100 усл. ед.) заметно отличаются от аналогичных соотношений для эталонного образца поликристаллической меди с хаотической ориентацией кристаллитов [13]. Это означает, что поверхность фольги обладает некой кристаллической текстурой.

Интенсивность основных дифракционных пиков от различных кристаллографических плоскостей меди в относительных единицах

Образец	Индексы рефлексов и их угловое положение					
	111 43.3°	200 50.42°	220 74.08°	311 89.87°	400 116.84°	331 136.54°
Эталон	100	46	20	17	3	9
И	1	100	5	< 1	< 1	< 1
М	90	100	100	< 1	< 1	< 1
Ф	5	100	30	6	< 1	4
Ф	1	100	17	8	2	6
Ф	9	100	11	9	3	8
Ф	17	100	8	3	< 1	3
С + ФЛ	4	100	3	< 1	< 1	< 1

Примечание. И — исходный образец; М — образец, работавший в масле И-40А в режиме "безыносного трения"; Ф — образец, работавший в том же масле с 5% C_{60} ; С + ФЛ — образец, работавший в том же масле с 5% фуллереновой сажи. Различные образцы Ф отличались величиной нагрузки на узел трения и временем работы в узле. Съемка дифрактограмм вдоль и поперек направления прокатки фольги давала практически одинаковые результаты.

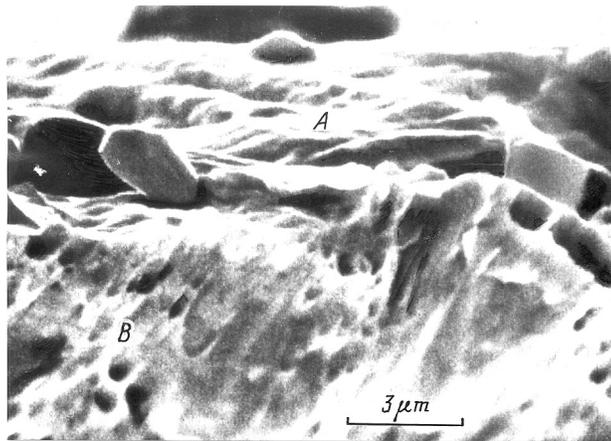


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок низкотемпературного излома медной фольги после ее трения с индустриальным маслом И-40А с добавкой 5% C_{60} : *A* — участок поверхности трения, покрытый тонкой (не более 1000 Å) пленкой, образованной в процессе трения; *B* — область излома с неизменной структурой.

Для образцов, подвергшихся трению с чистым маслом И-40А (даже в "износостойком режиме", обусловленном очень осторожным и постепенным увеличением нормальной нагрузки, с хорошей приработкой при каждой новой нагрузке), наблюдается резкое перераспределение интенсивностей основных дифракционных пиков в сторону приближения к разориентированной поликристаллической меди, что означает разрушение текстуры. Это согласуется с результатами исследования низкотемпературных поперечных изломов таких образцов методом растровой электронной микроскопии: под поверхностью трения наблюдается слой с мелкодисперсной структурой; толщина слоя обычно составляет несколько микрометров. Таким образом, методы дифракции рентгеновских лучей и сканирующей электронной микроскопии выявляют сильные изменения структуры поверхностных слоев меди в результате трения с масляной смазкой в паре со стальным контртелом даже в "износостойком" режиме трения.

Принципиально другая картина наблюдается для образцов, испытанных со смазкой, содержащей C_{60} . В таблице приведены типичные рентгенографические данные для нескольких образцов, подвергавшихся трению в указанных условиях различное время и при различных нагрузках. Для всех исследованных образцов наблюдаются лишь сравнительно небольшие изменения дифракционных картин по сравнению с картинками дифракции от исходных образцов (соотношений интенсивностей различных рефлексов, их положения и ширины). Таким образом, присутствие C_{60} в смазке приводит к тому, что даже при большой длительности испытаний (до нескольких часов) и достаточно высоких нагрузках (до 1000 N) трение практически не нарушает исходную структуру поверхности медной фольги.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что в результате трения в присутствии C_{60} по-

верхность трения меди обладает неизменившейся исходной структурой и покрыта пленкой толщиной не более 1000 Å (рис. 2). При этом на поверхностях трения сохраняется даже система борозд (ориентированных в направлении прокатки), которая полностью исчезла при работе с обычной масляной смазкой в "износостойком режиме". Таким образом, механизм диссипации энергии при трении в присутствии C_{60} не связан со структурной модификацией самого материала в приповерхностных слоях, а определяется, по всей вероятности, только свойствами указанной тончайшей пленки, образующейся на поверхности меди.

Микротвердость поверхности трения образцов, подвергнутых трению в присутствии C_{60} , выше, чем микротвердость исходной поверхности (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3). При "безыносном трении" с масляной смазкой образование мелкодисперсного и, по-видимому, более "рыхлого" подповерхностного слоя приводит к снижению микротвердости (зависимость 3) на рис. 3. Кроме того, зависимости 1 и 3 демонстрируют нечувствительность микротвердости к изменению нагрузки на индентор. Это означает однородность механических свойств в направлении, перпендикулярном поверхности в пределах пенетрации индентора. В то же время микротвердость поверхности трения, образованной в присутствии C_{60} , падает с ростом нагрузки, что указывает на наличие тонкого, но более твердого, чем основа, поверхностного слоя. На основе этих данных можно предположить два варианта структуры поверхностных слоев: либо это единая поверхностная пленка, либо упрочненный слой меди (в результате наклепа, внедрения в поверхность более твердых частиц, например стального контртела, и т. д.). Однако рентгеноструктурный анализ поверхности показывает, что второй вариант структуры не проходит: в случае применения масел с присадкой C_{60} при рентгенографировании поверхностей трения меди нет смещения и уширения основных рефлексов, а текстура не меняется или мало меняется.

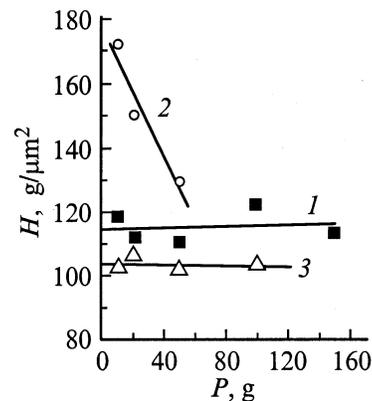


Рис. 3. Зависимость микротвердости поверхности медной фольги H от нагрузки на индентор P : 1 — исходная поверхность фольги до трения; 2 — поверхность фольги после трения с масляной смазкой, содержащей C_{60} , 3 — поверхность фольги после трения с масляной смазкой в "износостойком" режиме.

Заключение

Совокупность результатов, полученных тремя методами (растровой электронной микроскопии, широкоугольной рентгенографии и микротвердомерии), показывает, что при трении в присутствии C_{60} на поверхности медного контртела образуется тонкая ($\sim 1000 \text{ \AA}$) пленка, защищающая поверхность трения от износа, а также уменьшающая и стабилизирующая коэффициент трения.

Анализ литературы позволяет высказать несколько предположений о составе и структуре этой пленки. Сначала проведем элементарный расчет, показывающий, достаточна ли концентрация C_{60} для образования сплошной его слоя на поверхности трения. Площадь поверхностей трения исследуемых образцов составляла $\sim 2 \text{ cm}^2$, а реальная толщина зазора между ними — $\sim 1 \text{ \mu m}$. При концентрации C_{60} в масле, равной $\sim 5\%$, общее число молекул в зазоре составляет $\sim 0.8 \cdot 10^{16}$. При плотной гексагональной упаковке молекул C_{60} на одну молекулу приходится площадь $\sim 100 \text{ \AA}^2$. Тогда все имеющиеся в зазоре молекулы могут покрыть площадь поверхности трения ~ 40 монослоев с плотной упаковкой внутри слоя. Оценка толщины 40 монослоев ($\sim 400 \text{ \AA}$) в разумных пределах согласуется с электронно-микроскопическими данными ($\leq 1000 \text{ \AA}$). Таким образом, концентрация C_{60} достаточна для формирования из него монослойной пленки. Однако при многочасовой выдержке образца фольги в толуоле, который для C_{60} является наилучшим растворителем, указанная пленка не удаляется с поверхности. Следовательно, она вряд ли состоит из молекул чистого немодифицированного C_{60} .

Существует еще несколько возможностей. Известно, что в условиях высокого давления даже без дополнительного действия сдвиговых напряжений C_{60} может образовывать полимерные цепочки [14], структуры типа алмаза [15] или аморфного углерода [16]. Сдвиговые деформации в зоне трибоконтакта могут способствовать прохождению этих процессов при еще более низких температурах и давлениях, чем в описанных случаях. С другой стороны, наличие C_{60} в масле может привести к образованию трибополимерной пленки; в пользу этого предположения говорят результаты исследования трибологических свойств присадок C_{60} с привитыми цепочками полистирола: они давали даже лучшие результаты, чем чистый фуллерен C_{60} [17].

Отметим также, что фуллереновая сажа (до экстракции из нее фуллеренов), использованная в качестве присадки к маслу И-40А, давала практически такие же результаты трибологических испытаний, исследований структуры (см. таблицу) и микротвердости, что и чистый C_{60} . При введении сажи в масло (5%) содержание C_{60} в нем составляет 0.5–0.75%. Положительное действие столь малых количеств C_{60} наводит на мысль, что C_{60} может играть роль катализатора полимеризации углеводородов, имеющихся в нефтяных маслах. Тогда пленки со структурой алмаза, или аморфного углерода, или

с включением частиц этих твердых фаз в трибополимерную поверхностную пленку вполне могут объяснить наличие тонкого, но более, твердого, чем основа, слоя на поверхностях трения меди.

Список литературы

- [1] Bhushan B., Gupta B.K., Van Cleef G.W., Capp C., Coe J.V. // Tribol. Trans. 1993. Vol. 36. N 4. P. 573–580.
- [2] Bhushan B., Gupta B.K., Van Cleef G.W. et al. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. N 25. P. 3253–3255.
- [3] Gupta B.K., Bhushan B. // Lubr. Engineering. 1994. Vol. 50. N 7. P. 524–528.
- [4] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60.
- [5] Curl R.F., Smalley R.E. // Sci. Amer. 1991. N 265. P. 54–63.
- [6] Nunez-Regueiro M., Hodeau J.L., Abello L., Lucazeau C. // Diamond Relat. Mater. 1993. V. 2. N 8. P. 1203–1205.
- [7] Taniguchi M., Tomioka Y., Kumegawa N., Ishibashi M. Patent JP. N 05-179269. 1991.
- [8] Patil A.O., Schriver G.W., Lundberg R.D. Patent US. N 5292444. 1992.
- [9] Taylor R., Avent A.G., Dennis T.J. et al. // Nature. London. 1992. Vol. 355. N 6355. P. 27–28.
- [10] Гинзбург Б.М., Киреенко О.Ф., Точильников Д.Г., Булатов В.П. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 23. С. 35–38.
- [11] Отчет по проекту "Трибол" Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры", СПб., 1996.
- [12] Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Киреенко О.Ф., Булатов В.П. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 22. С. 62–66.
- [13] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). International Centre for Diffraction Data. Swarthmore (USA), 1993. N 4-836.
- [14] Bashkin I.O., Rashcupkin V.I., Gurov A.F. et al. // J. Phys. Condens. Mater. 1994. Vol. 97. N 10. P. 7491–7498.
- [15] Епанчинцев О.Г., Зубченко А.С., Третьяков Ю.Д. и др. // Докл. РАН. 1995. Т. 330. № 2. С. 201–203.
- [16] Hirai H., Kondo K., Yoshizawa N., Shiraishi M. // Appl. Phys. Lett., 1994. Vol. 64. N 14. P. 1797–1799.
- [17] Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Киреенко О.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 14. С. 1–6.