

05.1

## **Электронно-микроскопическое исследование поверхности меди при граничном трении скольжения в присутствии фуллерена C<sub>60</sub>**

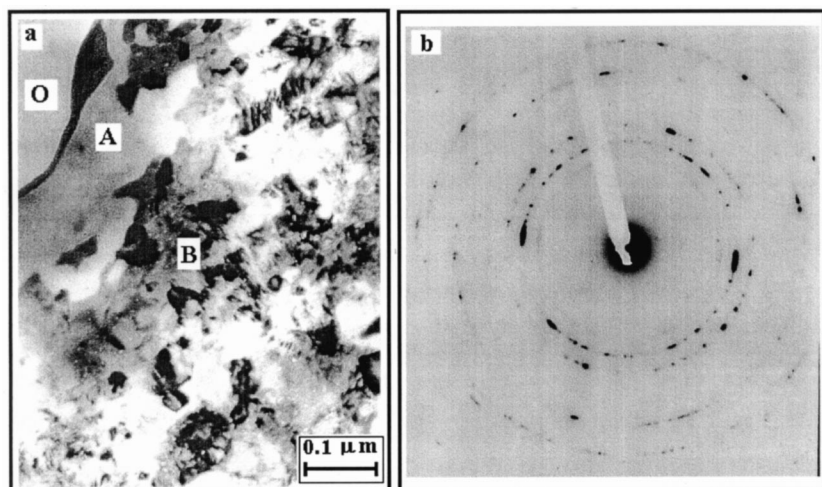
© О.Ф. Киреенко, А.А. Ситникова, Б.М. Гинзбург

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 4 мая 2001 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с дифракцией электронов исследована структура защитной пленки, образующейся на поверхности граничного трения скольжения медного контртела при добавках фуллерена C<sub>60</sub> в смазочное масло.

Фуллеренсодержащая сажа и чистый порошкообразный фуллерен C<sub>60</sub> в качестве добавок к смазочному индустриальному маслу дают заметное улучшение антифрикционных и противоизносных свойств пар трения медь–сталь при граничном трении скольжения [1–3]. В работах [2,3] различными физическими методами были проведены структурно-механические исследования поверхностей трения медного контртела. Методом широкоугольной рентгенографии было показано, что при наличии C<sub>60</sub> в масле структура поверхности трения меди почти не меняется, тогда как при трении с базовым маслом в отсутствие фуллерена структура поверхности меняется значительно. Неизменность структуры поверхности объяснялась образованием на ней в процессе трения защитной пленки (толщиной  $\leq 1000 \text{ \AA}$ ), наблюдавшейся методом сканирующей электронной микроскопии. Сама пленка в силу малой ее толщины практически никакого вклада в регистрируемую дифракцию рентгеновских лучей не давала, однако отделить образовавшуюся пленку от медной фольги и исследовать ее структуру непосредственно, без подложки, не удавалось. Поэтому в данной работе был использован другой методический подход: медная фольга с образованной при трении пленкой обрабатывалась методом ионного травления (со стороны обратной поверхности трения) до образования сквозного отверстия, тонкий



**Рис. 1.** *a* — изображение в светлом поле протравленного отверстия (O) и конусообразного "среза" вокруг него в медной фольге после трения с базовым маслом,  $\times 150\,000$ ; видна поверхностная пленка толщиной  $\sim 100\text{ \AA}$  (A) и блочная структура размером кристаллитов  $\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$  ( $1000\text{ \AA}$ ) в приповерхностном слое (B). *b* — картина дифракции от блочной структуры, представляющая собой наложение дифрактограмм, характерных для решеток Cu и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Дифракционная яркость 140.

край которого исследовался методом просвечивающей электронной микроскопии (в светлом и темном поле) в комбинации с методом дифракции электронов.

Для сравнения исследовали два типа образцов медной фольги (толщиной  $200\text{ }\mu\text{m}$ ) после испытаний на трение со сталью: при смазывании базовым промышленным маслом без добавки  $\text{C}_{60}$  и с добавкой  $5\text{ mass.}\% \text{ C}_{60}$ . Исследования велись с помощью просвечивающего электронного микроскопа EM-420 фирмы Philips при ускоряющем напряжении до  $100\text{ kV}$ .

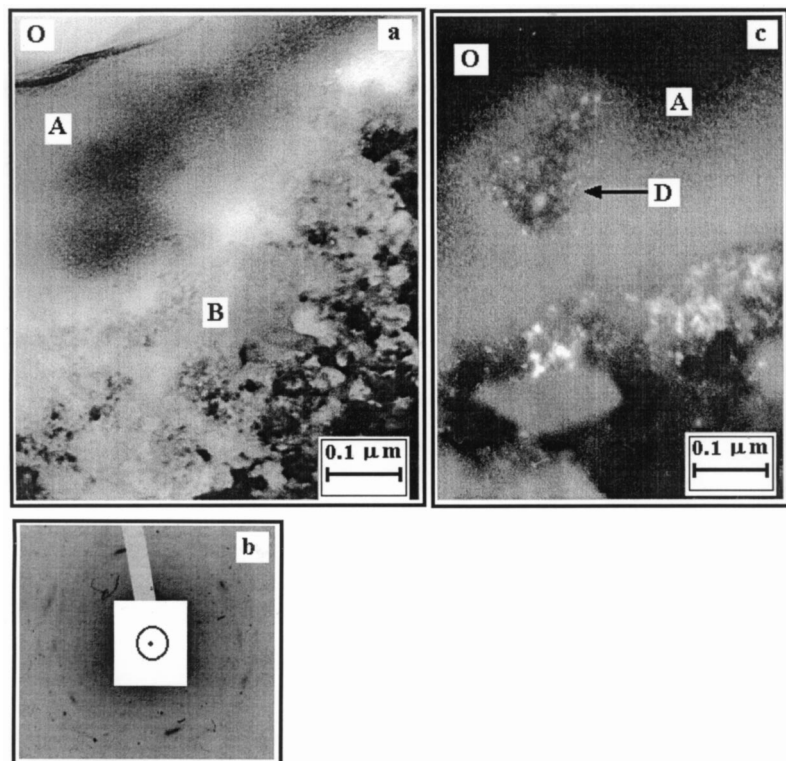
На рис. 1, *a* представлено изображение края отверстия в фольге, работавшей со смазкой базовым маслом без фуллерена, но в так называемом "безызносном" режиме трения [4]. На краю отверстия, т.е. на поверхности трения видна пленка, которая, по-видимому, и

обеспечивает низкое значение коэффициента трения и предотвращает взаимный массоперенос разнородных металлов контртел и их перемешивание на микроуровне [5]. Толщина этой пленки составляет  $\sim 100 \text{ \AA}$ , она обладает хорошей устойчивостью к электронному пучку и имеет аморфную структуру (нет никаких рефлексов на соответствующих электронограммах). Скорее всего, пленка представляет собой сильно сшитую трибополимерную сетку, образовавшуюся из углеводородных низкомолекулярных цепей, имеющих в масле [6]. Под этой пленкой у поверхности трения видна мелкодисперсная структура с размером кристаллитов порядка  $0.1 \mu\text{m}$ , что согласуется с результатами предыдущих исследований методом растровой электронной микроскопии [4]. Такая самоорганизованная структура, по-видимому, и обеспечивает диссипацию энергии трения путем смещения и ротации микрочастиц в приповерхностном слое. Дифракционные картины (рис. 1, *b*) подтверждают, что приповерхностный слой состоит из кристаллитов меди с примесью частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Никаких следов переноса частиц стали на медную поверхность трения не наблюдалось.

В присутствии  $\text{C}_{60}$  фрагментация приповерхностного слоя меди не обнаружена (рис. 2, *a*). Образованная при этом в процессе трения поверхностная пленка также аморфна, но на порядок толще, чем при трении без фуллера (до  $1000 \text{ \AA}$ ) и легко повреждается электронным пучком. Последнее может быть обусловлено пониженной энергией  $\beta$ -связей в углеводородных цепях, ковалентно присоединившихся к  $\text{C}_{60}$  [3,7], а также худшими условиями теплоотвода в более толстой пленке.

Рефлексы полученной от пленки и приповерхностного слоя дифракционной картины (рис. 2, *b*) соответствуют текстурированной решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$  [111] (с межплоскостным расстоянием  $2.45 \text{ \AA}$ ). На темнопольном изображении пленки (рис. 2, *c*) в свете рефлексов 111 решетки меди и 200 решетки закиси меди (эти рефлексы практически накладываются друг на друга) наблюдаются вкрапления мелкодисперсных частиц размером от  $\sim 100$  до  $\sim 1000 \text{ \AA}$ . Очевидно, это частицы износа, образующиеся в начальные моменты трения из окислившегося материала поверхности.

Рефлексов, характерных для кристаллического состояния  $\text{C}_{60}$  или его соединений, на дифрактограммах нет. Однако это не означает, что фуллерен не принимает участия в формировании пленки. Напротив, фуллерен, очевидно, выступает в роли инициатора трибополимеризации (отсюда легкость образования пленки и повышенная ее толщина) [3,7].



**Рис. 2.** *a* — то же, что на рис. 1, *a* после трения с маслом с добавкой 5%  $C_{60}$ ; O — сквозное отверстие; A — поверхностная пленка толщиной  $\sim 1000 \text{ \AA}$ ; B — приповерхностный слой меди, в котором блочная структура не наблюдается. *b* — дифракционная картина от пленки A, дифракционная яркость 120; *c* — темнопольное изображение пленки A в свете рефлексов 200 решетки  $Cu_2O$  и 111 решетки Cu: видны вкрапления частиц износа D.

Нерастворимость пленки в толуоле свидетельствует, что она, скорее всего, является сеткой из углеводородных молекул, в которой молекулы  $C_{60}$  могут играть роль узлов или центров образования конгломератов типа "молекулярных клубков" из углеводородных молекул смазки.

Итак, проведенное исследование подтвердило описанную ранее [4] двухслойную структуру поверхности трения меди в режиме "безыз-

ности?”. Эта структура (тонкий трибополимерный слой на поверхности, а под ним — слой модифицированной в процессе трения мелко-дисперсной структуры), по-видимому, и обеспечивает защиту трущегося металла от разрушения и изнашивания, реализуя ротационные моды при сдвиговой деформации на поверхности трения. Аморфная поверхностная пленка, образованная в присутствии фуллерена  $C_{60}$ , на порядок толще, чем в предыдущем случае, и ее структура такова, что она осуществляет все функции одновременно: защищает поверхность от массопереноса, снижает коэффициент трения и в то же время берет на себя сдвиговые напряжения при трении, не передавая их на нижележащие слои металла. Это возможно, в частности, в том случае, если в тончайшей поверхностной пленке существуют элементы структуры, способные перевести сдвиговые моды деформирования в ротационные. Возможно, эту роль могут играть молекулярные клубки с молекулами фуллерена в центре. Таким образом, положительное влияние фуллереновой присадки к маслу сводится к образованию однослойной защитной структуры, что проще реализуется в процессе трения, чем фрагментация металлической поверхности; поэтому в присутствии фуллерена переход к ”безызносному” режиму трения происходит легче [1,2].

## Список литературы

- [1] Киреенко О.Ф., Гинзбург Б.М., Булатов В.П., Будтов В.П. // Трение и износ. 1999. Т. 20. № 4. С. 400–405.
- [2] Гинзбург Б.М., Киреенко О.Ф., Байдакова М.В., Соловьев В.А. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 11. С. 113–116.
- [3] Гинзбург Б.М., Байдакова М.В., Точильников Д.Г., Киреенко О.Ф., Шепелевский А.А. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 12. С. 87–97.
- [4] Киреенко О.Ф. // Трение и износ. 1993. Т. 14. № 1. С. 85–97.
- [5] Бердеников А.И., Киреенко О.Ф. // Физика износостойкости поверхности металлов: Сборник. Л.: ФТИ, 1988. С. 183–187.
- [6] Заславский Ю.С., Заславский Р.Н. Механизм действия противозносных присадок к маслам. М.: Химия, 1978. 224 с.
- [7] Шепелевский А.А., Шибаев Л.А., Гинзбург Б.М., Булатов В.П. // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 7. С. 1198–1203.