

06
Композиционные материалы с включениями наноструктурного углерода для скользящих электроконтактов

© И.Н. Лукина,¹ Е.А. Екимов,² Е.И. Дроздова,¹ О.П. Черногорова,¹ Н.А. Дормидонтов¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334 Москва, Россия

²Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
142190 Москва, Троицк, Россия
e-mail: lukina.i.n@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 октября 2024 г.

В окончательной редакции 15 октября 2024 г.

Принято к публикации 15 октября 2024 г.

Для миниатюрных скользящих подшипников и токоподводов синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе латуни и меди с регулярным 3D проводящим каркасом с отверстиями, заполненными фуллеритами C₆₀. Образцы КМ получены путем термобарической обработки сеток из латунной проволоки Л80 со стороной ячейки 0.3 и 0.5 mm, заполненных фуллеритами C₆₀. Параметры обработки обеспечивают консолидацию заготовки и превращение фуллеритов в ячейках сетки в монолитные включения сверхупругого твердого углерода с нанокластерной графеновой структурой. Твердость и модуль индентирования углеродной фазы внутри ячеек с размером стороны 0.3 mm ($H_{IT} = 24$ GPa, $E_{IT} = 139$ GPa) выше, чем в ячейках сетки с размером стороны 0.5 mm ($H_{IT} = 18$ GPa, $E_{IT} = 105$ GPa) при упругом восстановлении 84%. Углеродные включения обеспечивают хорошие триботехнические свойства КМ: коэффициент трения образцов КМ ($\mu = 0.09-0.13$) существенно ниже, чем у латуни ($\mu = 0.3$). Благодаря наличию в структуре непрерывных проводников в виде латунной сетки исследованные образцы КМ имеют достаточно высокую удельную электропроводность (36 MS/m), которая несколько ниже, чем у медного эталона (42 MS/m), но существенно выше, чем у КМ, полученного из смеси порошков металла и фуллерита (10 MS/m).

Ключевые слова: фуллерены, высокое давление, структура, твердость, трибологические свойства, удельная электропроводность.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59727.289-24

Введение

Основными эксплуатационными характеристиками скользящих контактов являются контактное электросопротивление и коэффициент трения, причем одновременно должны быть обеспечены высокая стабильность электрических и трибологических характеристик в течение всего срока службы. Практически единственным способом, позволяющим обеспечить требуемое сочетание эксплуатационных свойств в одном электроконтактном материале, является применение композиционных материалов (КМ) [1,2]. Как правило, такие электроконтактные КМ состоят из высокопроводящей матрицы, обеспечивающей низкое контактное сопротивление и хороший теплоотвод из зоны контакта, и функциональных наполнителей. В зависимости от назначения электроконтактного материала функциональный наполнитель для скользящих контактов должен обеспечивать низкий коэффициент трения, высокую механическую и электроэрозионную износостойкость, механическую прочность, низкую свариваемость и т.д. Объемные сверхупругие твердые углеродные материалы, полученные на основе фуллеритов под давлением [3–5], могут быть использованы в качестве армирующих частиц для триботехни-

ческих металлматричных КМ [6]. В настоящее время твердые и упругие материалы с высоким отношением твердости к модулю упругости (H/E) признаны оптимальными по износостойкости и трибологическим характеристикам. Увеличение отношения H/E способствует аккомодации деформации поверхности и поглощению ударных нагрузок без разрушения [7]. Новые КМ с металлической матрицей, армированной сверхупругими твердыми частицами углерода, получаемыми из фуллеренов под давлением, характеризуются высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения [6]. Абразивная износостойкость КМ на основе меди и латуни более чем в 40 раз превосходит износостойкость латуни, поэтому ранее была оценена перспектива применения таких КМ в качестве электроконтактных материалов и исследованы их электрофрикционные характеристики [8]. Однако большое число углеродсодержащих поверхностей раздела в КМ, изготовленных по порошковой технологии, значительно повышает электросопротивление КМ. Для решения этой проблемы необходимо обеспечить наличие высокопроводящих металлических элементов по всей высоте образца при сохранении на поверхности контакта сверхтвердых сверхупругих углеродных частиц.

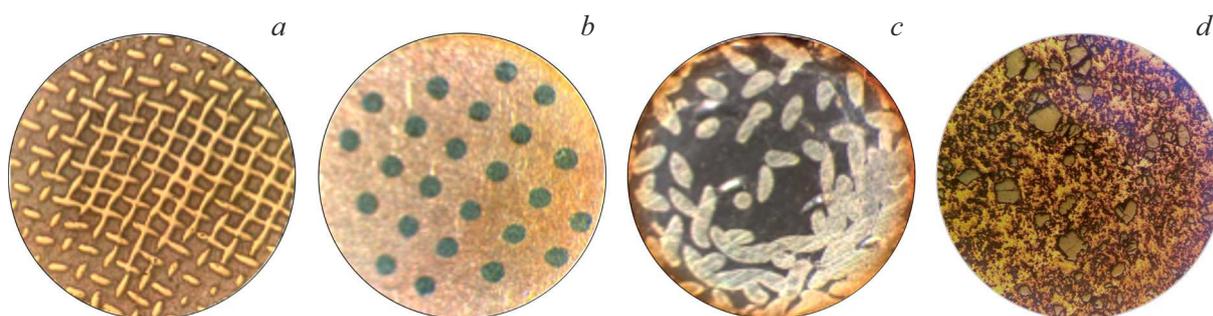


Рис. 1. Структура КМ на основе сетки из латуни Л80 (КМ I) (a), медного цилиндра с отверстиями (КМ II) (b), рулона из сетки Л80 (КМ III) (c), а также КМ из смеси порошков меди и C_{60} (d).

1. Методика эксперимента

Образцы композиционных материалов диаметром 5 mm и высотой 3–4 mm синтезированы из композиций латунь (Л80) — фуллериты C_{60} и медь — фуллериты C_{60} в камере высокого давления типа тороид. Использовали порошок фуллерита C_{60} чистотой $\geq 99.5\%$ с размером кристаллических зерен $\sim 40 \mu\text{m}$. Синтез образцов осуществляли при давлении 8 GPa при 820–840°C. Давление в ячейке для калибровочной зависимости определяли по фазовым переходам в висмуте и олове. Точность измерения давления $\sim 0.5 \text{ kbar}$. Нагрев образцов осуществлялся через графитовую трубку и графитовые крышки. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, спай термопары помещался в середине нагревателя. Точность измерения температуры при синтезе составила $\pm 10^\circ\text{C}$.

Латунные сетки Л80 из проволоки толщиной 0.16 и 0.25 mm с ячейками 0.3 и 0.5 mm соответственно, помещенные горизонтально на медный цилиндр, или сплетенные из проволок диаметром 0.25 mm, расположенные вертикально, были заполнены фуллеритами C_{60} . Образцы КМ на основе меди изготовлены из медных цилиндров с просверленными отверстиями диаметром 0.3 и 0.5 mm и глубиной 1 mm, которые заполнялись фуллеритами C_{60} с помощью ультразвука. Структура углеродной фазы исследована методом спектроскопии КРС на спектрометре inViaReflex „Renishaw“ (объектив 50x, Nd:YAG DPSS лазер 405 nm, мощность менее 0.3 mW, диаметр пятна около 2 μm). Для каждого образца записывали по 10 спектров КРС.

Механические характеристики (твердость при индентировании H_{IT} , модуль индентирования E_{IT} и упругое восстановление η_{IT} , выраженное как отношение между упругой и общей составляющих работы индентирования) углеродных покрытий измеряли с помощью динамического ультрамикротвердомера DUN-211S (Shimadzu) в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011 с использованием индентора Виккерса при нагрузке 500 mN в режиме „нагружение–разгружение“ при скорости нагружения 70 mN/s. Результаты усредняли по данным > 10 измерений, при разбросе $\pm 10\%$.

Трибологические испытания КМ проводили на многофункциональной установке UMT-3MO фирмы CETR по схеме кругового движения со скоростью 300 mm/s в течение 2 h по контртелу из стали твердостью 62 HRC под нагрузкой 10 и 50 N. Погрешность определения коэффициента трения составляла 5%.

Удельную электропроводность измеряли с помощью прибора „Константа К6“ с погрешностью $\sim 2\%$.

2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе для повышения электропроводности КМ использован дизайн образцов, обеспечивающий непрерывный электроконтакт по телу матричного металла, без углеродсодержащих поверхностей раздела. Были получены и исследованы 3 различных типа образцов: КМ I — сетки из латунной проволоки Л80 с различными размерами ячеек (0.3 и 0.5 mm), впрессованные в медные цилиндры (рис. 1, a), КМ II — медные цилиндры с просверленными отверстиями диаметром 0.3 и 0.5 mm (рис. 1, b) и КМ III — вертикально расположенные сплетенные проволоки из Л80 диаметром 0.5 mm (рис. 1, c). Для сравнения приведена структура КМ [8], полученного из смеси порошков меди и фуллерита C_{60} (рис. 1, d).

При нагреве под давлением в процессе консолидации КМ фуллериты C_{60} превращались во включения или массивы твердого сверхупругого углерода.

Исследование поверхностей углеродных фаз различных КМ показало, что их спектры КРС представляют собой широкую неразделенную полосу в интервале волновых чисел 1000–1800 cm^{-1} (рис. 2). Согласно [9], такая полоса состоит из двух пиков, известных как D- и G-компоненты. Для структур, полученных из молекул фуллеренов под давлением, характерны спектры КРС с максимумом при 1580 cm^{-1} . Доминирующие D- и G-пики относятся к аморфным или нанокристаллическим фазам с sp^2 -гибридизацией [9]. Для всех спектров КРС, полученных от углеродных фаз в КМ на основе латунной сетки с различным размером ячеек (рис. 2, b, c), а также в эталонном КМ на основе порошка меди (рис. 2, a) наблюдали довольно близкие профили, типичные для углеродных фаз с размерами нанокристаллов

Таблица 1. Механические характеристики углеродной фазы в КМ

КМ	H_{IT} , GPa	E_{IT} , GPa	η_{IT} , %
КМ из порошков Cu и C_{60}	12	65	91
КМ I из C_{60} +Л80 с ячейкой 0.3 mm	24.3	139	83
КМ I из C_{60} +Л80 с ячейкой 0.5 mm	17.9	105	84
КМ II из C_{60} +медь с отверстиями 0.3 mm	21.5	121	81
КМ II из C_{60} +медь с отверстиями 0.5 mm	14.2	79	84

Примечание. Твердость индентирования H_{IT} , модуль индентирования E_{IT} и упругое восстановление $\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$, где W_{elast} и W_{total} — упругая и полная работа индентирования соответственно.

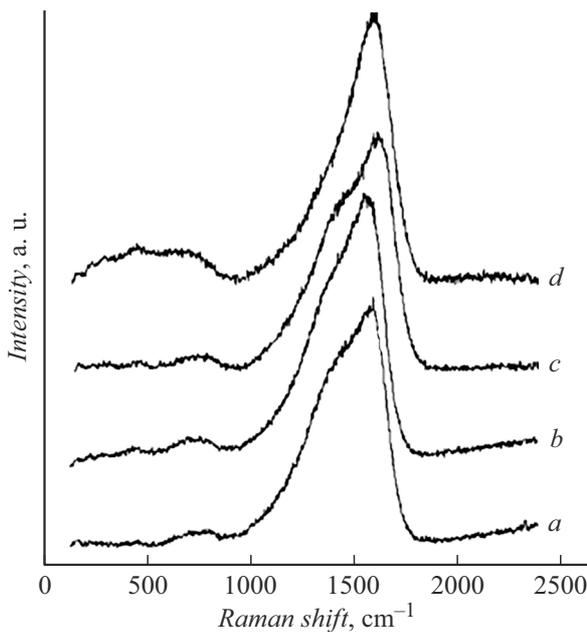


Рис. 2. Спектры КРС углеродной фазы в: *a* — КМ из смеси порошков меди и C_{60} , *b* — КМ I с ячейкой 0.3, *c* — КМ I с ячейкой 0.5 mm, *d* — в КМ II.

$L_a = 1-2$ nm [10]. Спектр, полученный от углеродных фаз в КМ на основе меди с просверленными отверстиями (рис. 2, *d*), отличается явно преобладающим пиком G, что, по-видимому, связано с более мелкими нанокристаллами графита ($L_a < 1$ nm).

В образцах КМ I твердость H_{IT} и модуль индентирования E_{IT} углеродной фазы внутри ячеек с размером стороны 0.3 mm ($H_{IT} = 24$ GPa, $E_{IT} = 140$ GPa) выше, чем в ячейках сетки с размером стороны 0.5 mm ($H_{IT} = 18$ GPa, $E_{IT} = 105$ GPa) при упругом восстановлении 84% (табл. 1). Твердость углеродной фазы также повышается при уменьшении диаметра отверстия и соответственно размера включения углеродной фазы в КМ II.

Углеродные включения обеспечивают хорошие триботехнические свойства КМ (рис. 3): коэффициент трения образцов КМ $\mu = 0.09-0.13$, за исключением КМ I (рис. 3, *a*), в котором ячейка латунной сетки обуславливает формирование остроугольной фазы, царапающей

контртело, что приводит к повышению коэффициента трения в процессе испытания. Для КМ II и КМ III μ не зависит от нагрузки испытания: при повышении нагрузки от 10 до 50 N μ остается на уровне 0.12 (рис. 3, *b, c*), что существенно ниже, чем у латуни Л80 ($\mu = 0.3$).

Самая низкая удельная электропроводность (4 MS/m) наблюдается у КМ III из скрученных латунных сеток, заполненных частицами сверхупругого углерода ввиду неудачной конструкции такого КМ. Образцы КМ I и КМ II благодаря наличию в структуре непрерывных проводников в виде латунной сетки или медного цилиндра имеют достаточно высокую удельную электропроводность (36 MS/m), которая несколько ниже, чем у медного образца, полученного в тех же условиях (46 MS/m), но

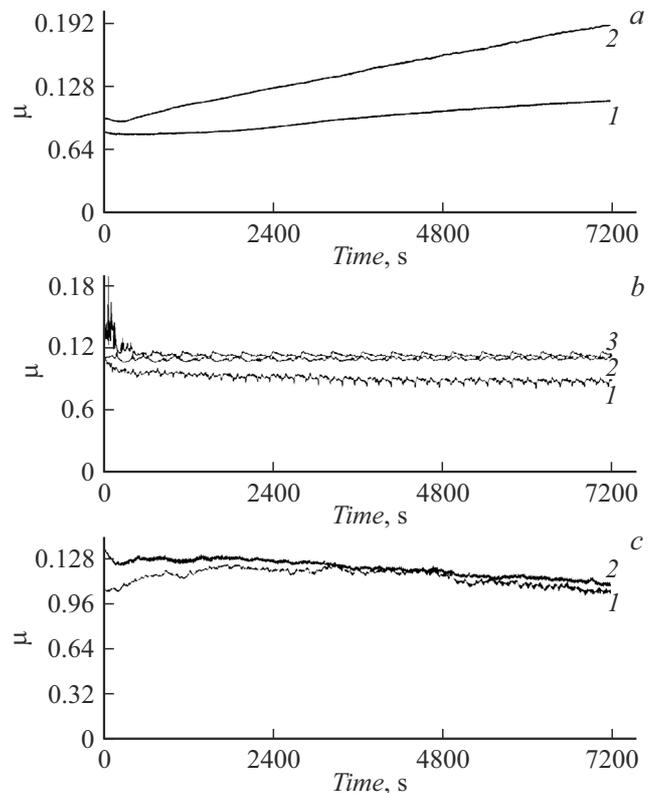


Рис. 3. Кинетические кривые коэффициента трения под нагрузкой: 1 — 5, 2 — 10; 3 — 50 N: КМ I (*a*), КМ II (*b*), КМ III (*c*).

Таблица 2. Коэффициент трения μ и удельная электропроводность σ эталона и КМ

Образцы	μ	σ , MS/m
Эталонный медный сплав	0.30	42
КМ из порошков Cu и C ₆₀	0.18	10
КМ I из C ₆₀ +Л80 с ячейкой 0.3 mm	0.11	12
КМ I из C ₆₀ +Л80 с ячейкой 0.5 mm	0.13	36
КМ II из C ₆₀ +медь с отверстиями 0.3 mm	0.11	34
КМ II из C ₆₀ +медь с отверстиями 0.5 mm	0.20	34
КМ III из C ₆₀ +скрученная латунная сетка с ячейкой 0.5 mm	0.11	4

существенно выше, чем у КМ, полученного из смеси порошков металла и фуллерита (10 MS/m) (табл. 2).

Заключение

Образцы КМ получены путем термобарической обработки сеток из латунной проволоки Л80 со стороны ячейки 0.3 и 0.5 mm, а также медных цилиндров с просверленными отверстиями 0.3 и 0.5 mm, заполненных фуллеритами C₆₀. Параметры обработки обеспечивают консолидацию заготовки и превращение фуллеритов в ячейках сетки в монокристаллические включения сверхпрочного твердого углерода с нанокластерной графеновой структурой. Углеродные включения обеспечивают хорошие триботехнические свойства КМ: коэффициент трения μ образцов КМ ($\mu = 0.09-0.13$) существенно ниже, чем у латуни ($\mu = 0.30$). Благодаря наличию в структуре непрерывных проводников исследованные образцы КМ имеют достаточно высокую удельную электропроводность (36 MS/m), которая несколько ниже, чем у эталонного медного сплава (42 MS/m), но существенно выше, чем у КМ, полученного из смеси порошков металла и фуллерита (10 MS/m).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания 075-00320-24-00.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.К. Мышкин, В.В. Кончиц, М. Браунович. *Электрические контакты* (Издат. дом „Интеллект“, Долгопрудный 2008)
- [2] M. Balasubramanian. *Composite materials and processing* (Boca Raton e.a.: CRC Press, 2014)
- [3] V.D. Blank, S.G. Buga, G.A. Dubitsky, N.R. Serebryanaya, M.Yu. Popov, B. Sundqvist. *Carbon*, **36** (4), 319 (1998). DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00234-0
- [4] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin. *J. Superhard Mater.*, **34** (6), 400 (2012). DOI: 10.3103/S1063457612060135
- [5] M. Alvarez-Murga, J.L. Hodeau. *Carbon*, **82** (C), 381 (2015). DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.083
- [6] O. Chernogorova, E. Drozdova, I. Ovchinnikova, A. Soldatov, E. Ekimov. *J. Appl. Phys.*, **111**, 112601 (2012). DOI: 10.1063/1.4726155
- [7] A. Leyland, A. Matthews. *Surf. Coat. Technol.*, **177-178**, 317 (2004). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.011
- [8] В.В. Измайлов, И.Н. Ушакова, Е.И. Дроздова, О.П. Черногорова, Е.А. Екимов, Д.А. Гусев. *Трение и износ*, **37** (3), 328 (2016). DOI: 10.3103/S1068366616030089
- [9] A.C. Ferrari. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **675**, 1151 (2001). DOI: 10.1557/PROC-675-W11.5.1
- [10] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **61** (20), 14095 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095