

02;05;11;12

Влияние фуллерена C_{60} , фуллереновых саж и других углеродных материалов на граничное трение скольжения металлов

© Б.М. Гинзбург,¹ М.В. Байдакова,² О.Ф. Киреенко,¹ Д.Г. Точильников,¹ А.А. Шепелевский¹¹Институт проблем машиноведения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru

(Поступило в Редакцию 15 октября 1999 г. В окончательной редакции 3 февраля 2000 г.)

Проведены сравнительные исследования различных углеродных материалов (фуллерена C_{60} , сажи, содержащей и не содержащей C_{60} , графита, технических саж) в качестве добавок к смазочному промышленному маслу при трении скольжения металлов медь–сталь и сталь–сталь. Фуллереносодержащая сажа и чистый порошкообразный фуллерен C_{60} дают заметное улучшение антифрикционных и противоизносных свойств пар трения сталь–сталь и медь–сталь, особенно в области больших нагрузок и давлений на контакте. Наибольшее улучшение наблюдалось для пары трения сталь–сталь. Для медных контртел проведены структурно-механические исследования и различными физическими методами показано, что наличие C_{60} (в чистом виде или в фуллереновой саже) приводит к образованию на поверхности трения фуллерено-полимерной пленки толщиной около 1000 \AA , играющей защитную роль.

Введение

В работах [1–5] установлено положительное влияние добавки фуллерена C_{60} к промышленному маслу на противоизносные и антифрикционные свойства узлов трения стали по меди и стали по стали. Цель данной работы заключается в изучении указанных свойств C_{60} в качестве присадки к промышленным смазочным маслам в сравнении с другими углеродными материалами в широком интервале давлений и нагрузок на трибоконтакте, а также в изучении различными физическими методами механизмов их действия. Особый акцент сделан на изучении фуллереновой сажи как до экстракции из нее фуллеренов, так и после. Изучение фуллереновой сажи имело двоякий смысл: во-первых, это позволило менять концентрацию фуллерена C_{60} в присадке, в остальном не меняя ее свойств; во-вторых, оценить перспективы замены чистого C_{60} (в качестве присадок) более дешевыми фуллереносодержащими материалами.

Методика триботехнических испытаний

Триботехнические испытания проводились на роликовой машине трения 2070-СМТ-1 по 4 вариантам методик (рис. 1), описанных ранее [1–5] и отличающихся либо типом трибоконтакта, либо схемой нагружения узла трения.

Линейная скорость скольжения составляла 1 m/s . Продолжительность испытания по вариантам I–III на каждой нагрузке составляла 300 s . Смазывание производилось одной каплей масла ($\sim 0.05 \text{ g}$) перед началом каждого испытания. Определяли ”средний” коэффициент трения f_{av} за время испытания; коэффициент трения f_e в конце

испытания; объемный износ V_w ; линейную интенсивность изнашивания I_n .

По варианту I начальный контакт осуществлялся по линии при каждой выбранной нагрузке F_n , поддерживаемой постоянной в течение всего времени испытания. Начальный линейный контакт позволил осуществлять высокие давления на контакте (до $200\text{--}800 \text{ MPa}$), характерные для важных на практике узлов трения типа зубчатых и червячных передач. Кроме того, этот вариант испытаний позволял наиболее экспрессным способом проводить качественное сравнение различных узлов трения, однако этот вариант имеет ряд недостатков и главный из них заключается в том, что в первые моменты испытаний очень резко падает давление на трибоконтакте, что может приводить к нерегистрируемому изменению механизмов трения и изнашивания [6]. Поэтому была предложена модификация варианта I,

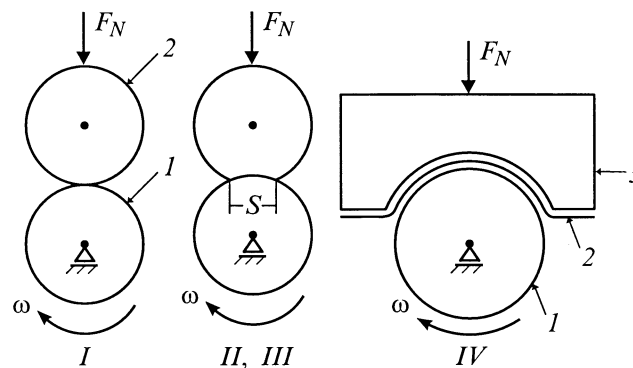


Рис. 1. Схемы проведения триботехнических испытаний: 1 — подвижный ролик; 2 — неподвижный испытуемый образец (ролик на схемах I–III, фольга на схеме IV); 3 — втулка с частичным вкладышем из фольги.

закрывающаяся в ступенчатом изменении нагрузки на контакте после предварительной выработки канавки износа (вариант II) [6]. В отличие от варианта I на контакте создавались меньшие, но все же достаточно высокие (до 50 МПа) давления. Результаты испытаний по варианту II использовались для определения зависимостей трибологических характеристик от нагрузки при постоянных или мало меняющихся давлениях. Вариант III использовался для определения зависимостей трибологических параметров от давления на контакте при постоянной нагрузке. На образцах предварительно выработывались канавки износа различной площади, а затем проводились испытания при постоянной нагрузке.

При испытаниях по вариантам I–III площади трибоконтактов составляли 1.5–25 мм² (при ширине канавки износа 0.2–2 мм); столь малые площади трибоконтактов, несмотря на ограниченное количество смазки, обеспечивали достаточное смазывание и сохранение полужидкостного режима трения в течение всего периода испытания, и лишь для наиболее высоких нагрузок в конце испытаний наблюдался переход к полусухому и сухому трению, на что указывало резкое возрастание момента трения.

По варианту IV испытания имели общую продолжительность 10–20 min и проводились на фольге, зажатой между конформными колодкой и роликом. Смазывание проводилось также 1 каплей масла в начале каждого испытания, включающего последовательное ступенчатое увеличение нагрузки без остановки машины трения. В этом варианте исследовались только фрикционные характеристики при сравнительно малых номинальных давлениях на контакте (единицы МПа). Преимуществом этого варианта испытаний является возможность длительного поддержания постоянства давления на контакте, его более точного определения и удобство использования фольг для последующих структурных исследований. Сравнительно большая площадь контакта и увеличенная продолжительность испытаний приводили к снижению количества смазки на единицу площади, возникновению условий, способствующих переходу полужидкостного трения к полусухому и сухому с последующим задиром при повышении нагрузки.

Таким образом, использование применявшихся вариантов испытаний позволяло провести сравнительные исследования трибологических свойств различных углеродсодержащих присадок в широком интервале изменений давлений и нагрузок на контакте и при широкой вариации характера смазывания — от полужидкостного трения до сухого. Каждое испытание проводилось в зависимости от разброса 3–15 раз, после чего рассчитывались среднearифметические значения измеряемых величин. Для контроля воспроизводимости через каждые 10–12 испытаний проводились испытания на базовом масле И-40А (И-Г-А-68 по ГОСТ 17479-87).

Методики структурных исследований

Рентгеновские дифрактограммы от поверхностей трения снимались на однокристалльном дифрактометре Dmax-RC фирмы "Rigaku Corp." с использованием CuK_α -излучения, фильтрованного Ni. Для микроскопических наблюдений использовали растровый электронный микроскоп CamScan 4-88DV-100 при ускоряющем напряжении 15 kV и металлографический микроскоп типа МИМ-8. Измерения твердости проводили на микротвердометре ПМТ-3.

Для анализа продуктов термодеструкции использовали масс-спектрометр MX-1320. Образцы нагревали со скоростью 5°/min. Чтобы по возможности избежать разрушения продуктов термодеструкции под действием электронного удара в ионном источнике, ионизацию продуктов термодеструкции проводили пучком электронов низкой энергии (18 eV).

Материалы

Исследуемые присадки в количестве 5 wt.% (если другое специально не оговорено) соответствующего мелкодисперсного порошка добавляли в смазку и механически перемешивали. Как правило, при этом получались неоднородные взвеси. В качестве присадок использовали фуллерен C₆₀; фуллереновую сажу, получаемую по методу Хаффмана–Кречмера [7] и обозначаемую далее (С + ФЛ); фуллереновую сажу (С–ФЛ) после экстракции из нее толуолом ~ 8 wt.% смеси фуллеренов C₆₀ и C₇₀; экстракт указанной смеси фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в соотношении ~ 3:1; 6 wt.% полистирола, привитого к C₆₀ (6 цепей со средней молекулярной массой по 5000 на одну молекулу фуллерена, так что общее содержание фуллерена в масле составляло 0.2 wt.%); графитный порошок марки ГС (ГОСТ 8295-73); технические сажи (ГОСТ 7885/Е, марок П-514, Т-900 и П-324). Все присадки, кроме графита, технических саж и сажи (С–ФЛ), будем считать фуллеренсодержащими присадками (ФСП).

Результаты трибологических исследований

Детальные результаты трибологических исследований будут опубликованы позднее, а здесь приведем лишь наиболее характерные из них. Трибологические характеристики определялись режимами полужидкостного, полусухого и сухого трения, возникающими в процессе испытаний по различным вариантам. Улучшение антифрикционных и противоизносных свойств базового масла наблюдалось при всех режимах трения после введения ФСП. Однако при малых и средних нагрузках в условиях изнашивания при полужидкостном трении положительный эффект ФСП мало отличался от эффекта графитной присадки. При высоких нагрузках и давлениях, особенно в конце испытаний, когда небольшое первоначальное

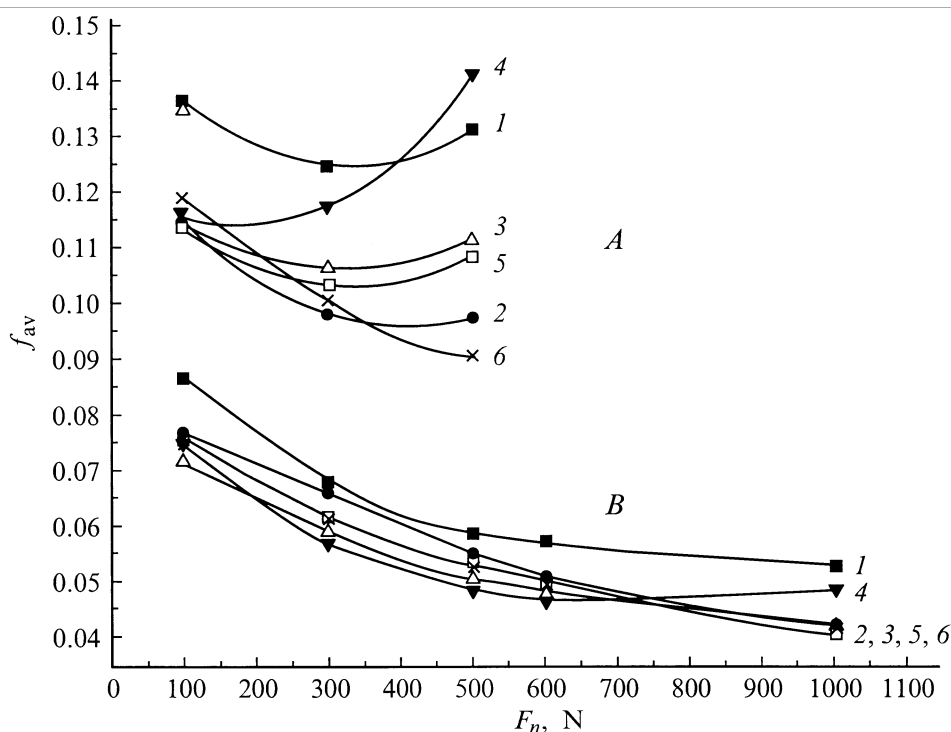


Рис. 2. Зависимости коэффициента трения f_{av} от нагрузки на узел трения, полученные по схеме испытаний *I*. Кривые группы *A* — для пары трения сталь–сталь, *B* — для пары трения медь–сталь; 1 — смазывание маслом И-40А; 2 — И-40А + 5% фуллереновой сажи (С + ФЛ); 3 — И-40А + 5% фуллереновой сажи (С–ФЛ); 4 — И-40А + 5% графита; 5 — И-40А + 5% C_{60} ; 6 — И-40А + 6% полистирола, привитого к фуллерену C_{60} (в среднем по 6 цепей полистирола с молекулярной массой 5000 каждая к одной молекуле фуллера).

количество смазки срабатывается и создаются условия для полусухого и сухого трения, эффективность ФСП значительно превосходит эффективность графита.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициента трения f_{av} от нагрузки на узел трения, полученные по схеме испытаний *I*. Для пары трения сталь–сталь при малых и средних нагрузках снижение коэффициента f_{av} составляет $\sim 20\%$, а при больших нагрузках 25–45% в случае применения ФСП. Для присадки графита значения f_{av} при малых нагрузках незначительно отличаются от значений для ФСП. В то же время при средних и высоких нагрузках значения f_{av} в случае графита намного выше, чем для ФСП.

Для пары трения медь–сталь применение ФСП привело к снижению f_{av} на 10–15%; при высоких нагрузках снижение f_{av} достигало 25–30%. При этом эффекты от разных ФСП мало отличаются друг от друга и могут считаться одинаковыми в пределах ошибок измерений. Однако и для пары медь–сталь при максимальных нагрузках наблюдаются значительно меньшие значения f_{av} для ФСП, чем для графита.

Преимущества ФСП перед графитом в режимах, близких к полусухому трению, иллюстрируются данными табл. 1, в которой приведены значения коэффициента трения f_e в конце испытаний по варианту *I* в условиях высоких нагрузок и значительного срабатывания смазочных

материалов: для ФСП значения f_e значительно меньше. В условиях полусухого трения значительные преимущества ФСП наблюдались и по противоположным свойствам (рис. 3–5), тогда как в условиях полужидкостного трения (в начале испытаний, при малых нагрузках) графитные присадки также дают хорошие результаты.

На рис. 3 приведены зависимости объемного износа от ступенчато увеличивающейся нагрузки (вариант *II*). Начальные номинальные давления на контакте изменялись при этом в интервале 40–50 МПа для пар трения сталь–сталь и 60–90 МПа — сталь–медь. Изнашивание происходило в режиме полужидкостного трения. Наиболее существенное уменьшение объемного износа наблюдалось при использовании присадок из C_{60} (в 1.5–3 раза) и графита (в 1.3–2.5 раза). В случае применения присадок из фуллереновых саж снижение объемного износа также наблюдалось, но в значительно меньшей степени (до 40–80% для сажи (С + ФЛ) и 25–60% для (С–ФЛ)). Соотношения коэффициентов трения f_{av} для различных присадок при испытаниях по варианту *II* были приблизительно такими же, как при испытаниях по варианту *I* при малых и средних нагрузках.

Особо отметим присадку C_{60} с привитым полистиролом. В этом случае доля вводимого фуллера исключительно мала (0.2 wt.%), тем не менее эта присадка действует даже несколько лучше, чем остальные. Это

Таблица 1. Влияние различных присадок на коэффициент трения в режиме полусухого трения скольжения

Пара трения	Нагрузка, N	И-40А	И-40А +5% графита	И-40А +5% C ₆₀	И-40А +5% (С + ФЛ)	И-40А +5% (С-ФЛ)	И-40А +5% (ПС-ФЛ)
Сталь-сталь	500	0.147	0.187	0.097	0.106	0.114	0.095
Медь-сталь	1000	0.072*	0.049	0.036	0.036	0.038	0.037

*В 40% испытаний наблюдался задиор после 220–270 с работы узла трения.

позволяет высказать гипотезу о том, что C₆₀ действует как инициатор трибополимеризации и формирования защитной пленки.

На рис. 4, 5 приведены зависимости I_h от давления на контакте, полученные по варианту испытаний III в условиях полужидкостного трения. Здесь исследовалось только 4 типа присадок. Наилучшие противоизносные свойства дает присадка C₆₀. Присадки сажи (С + ФЛ) и графита также проявляют хорошие противоизносные свойства. Определение энергетической интенсивности изнашивания [8,9] в зависимости от контактного давления позволяет прийти к аналогичным заключениям.

Отметим, что преимущество ФСП в большей степени проявляется для пары трения сталь-сталь, тогда как в случае пары трения медь-сталь их влияние не так сильно отличается от влияния углеродных присадок без фуллеренов. Однако механизм действия ФСП, как мы увидим ниже, совершенно иной.

При испытаниях по варианту IV исследовалось трение скольжения стального ролика по медной фольге при постоянной площади контакта ($\sim 200 \text{ mm}^2$). Прежде всего

отметим, что использовавшиеся здесь в качестве присадок образцы различных партий экстракта (C₆₀ + C₇₀) в сильной степени или полностью растворялись в масле И-40А (вероятно, за счет образования растворимых комплексов C₆₀ и C₇₀), но это приводило лишь к усиленному износу медных образцов. Как показано ранее [1], C₆₀, введенный в масло через раствор, также малоэффективен, т.е. для положительного влияния на антифрикционные или противоизносные свойства смазочного масла необходимо присутствие в нем C₆₀ в виде достаточно грубой дисперсии с макроскопическими агрегациями. Диспергирование до молекулярного или надмолекулярного уровня не приводит к положительным антифрикционным или противоизносным эффектам. Природа такого действия фуллеренсодержащих присадок пока неясна.

Сравнительные испытания других углеродных присадок к маслу И-40А (графитных порошков разного происхождения, фуллереновой сажи после экстракции фуллеренов толуолом, технических саж) показали, что все они также не дают эффекта, сравнимого с дейст-

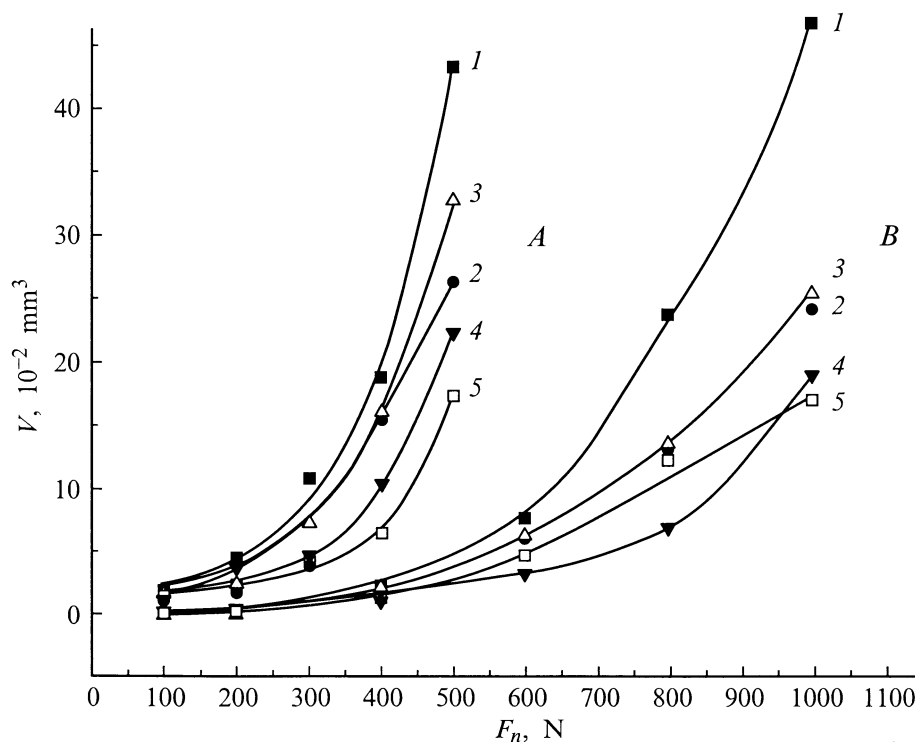


Рис. 3. Зависимости объемного износа от нагрузки на узел трения, полученные по схеме II. А, В, 1–5 — то же, что и на рис. 2.

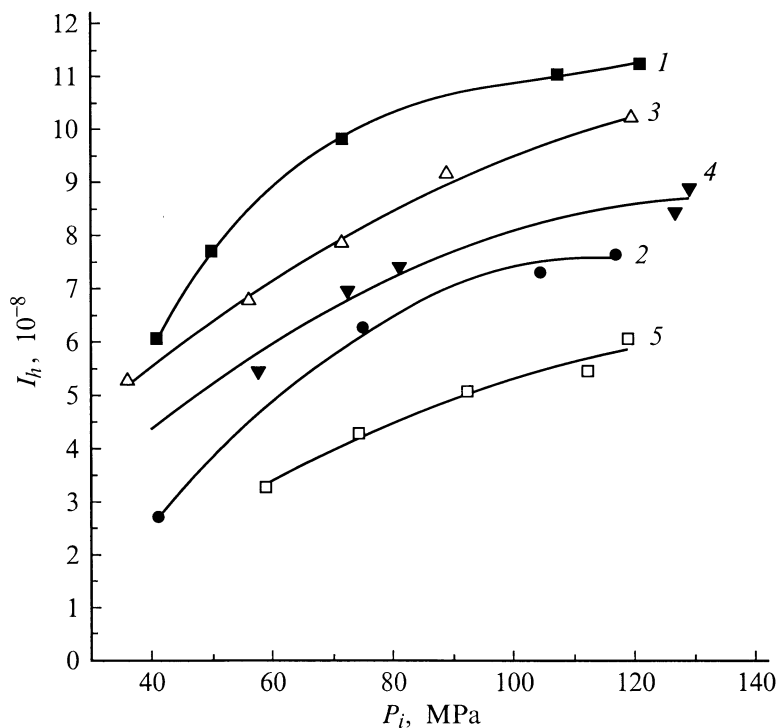


Рис. 4. Зависимости линейной интенсивности изнашивания стали Ст-45 от начального давления на трибоконтакте при нагрузке 500 N (схема III). 1–5 — то же, что и на рис. 2.

вием C_{60} , вводимого в виде порошка непосредственно в масло, или с действием сажи ($C + \PhiЛ$) (рис. 6). Для всех указанных материалов рост момента трения, приводящий к задиру, начинается при достаточно низких нагрузках (300–600 N) (рис. 6, кривые 3–5), в то время как узел трения со смазкой, содержащей C_{60} или ($C + \PhiЛ$), способен длительное время работать при нагрузках в диапазоне 800–1200 N (рис. 6, кривая 2).

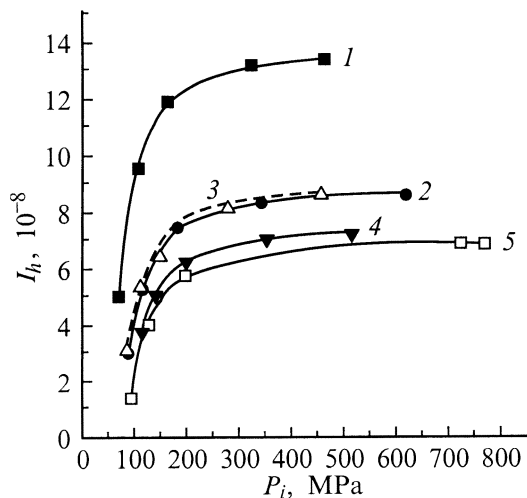


Рис. 5. Зависимости линейной интенсивности изнашивания меди от начального давления на трибоконтакте при нагрузке 1000 N (схема III). 1–5 — то же, что и на рис. 2.

При этом коэффициент трения стабилизируется на очень низком уровне 0.015–0.030, который не достигается при использовании других углеродных присадок. Использование сажи ($C + \PhiЛ$) существенно упрощает и удешевляет использование фуллеренсодержащих материалов в качестве присадок к смазочным материалам по сравнению с использованием экстракта ($C_{60} + C_{70}$) и чистого C_{60} .

Как указывалось выше, исследования различных углеродных материалов были предприняты для выявления специфической роли, присущей именно C_{60} , а не его углеродному составу. Для этой цели был исследован, в частности, ряд технических саж, в которых фуллерены отсутствуют. Однако структура и свойства саж в значительной мере зависят от технологии их получения и в принципе можно было предположить, что негативное влияние технических саж связано не с отсутствием в них фуллеренов, а с их свойствами, обусловленными другой технологией получения. Поэтому, несмотря на то что все технические сажи, не содержащие фуллеренов, не дали тех положительных трибологических эффектов, которые наблюдались для C_{60} и фуллереновой сажи ($C + \PhiЛ$), существенную роль в наших исследованиях мы отводили фуллереновой саже ($C-\PhiЛ$), т.е. саже, полученной в тех же технологических условиях, но из которой основная часть фуллеренов экстрагирована. Общая доля остаточных фуллеренов в ($C-\PhiЛ$), определенная по дополнительной длительной экстракции, составляет не более 0.2–0.3 wt.%, но метод определения позволяет предположить, что остаточная доля фуллеренов боль-

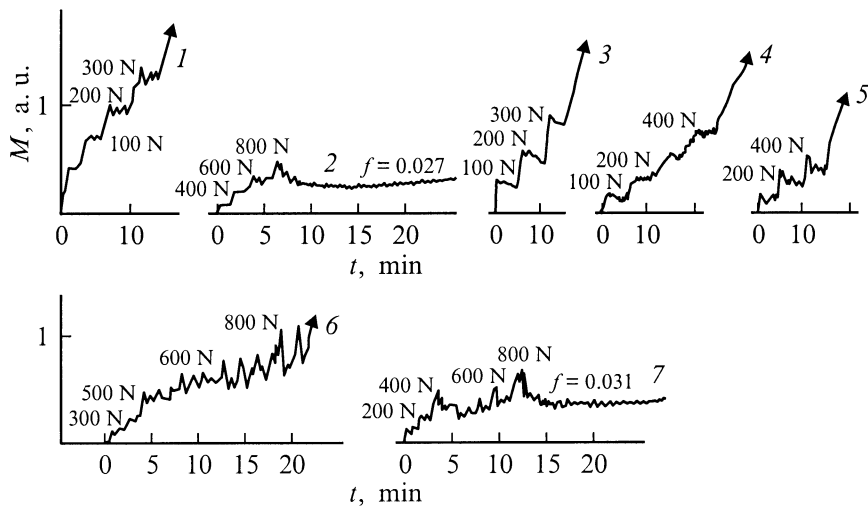


Рис. 6. Типичные диаграммы трения стального ролика по медной фольге в режиме IV (ступенчатое нагружение). 1 — при смазывании маслом И-40А; 2 — тем же маслом с 3–5% C_{60} или фуллереновой сажи (С+ФЛ); 3 — 5% графита ГС; 4 — 5% технической сажи марки П-324; 5 — 5% смеси C_{60} и C_{70} в соотношении 3:1; 6 — 3–5% фуллереновой сажи (С–ФЛ) (типичный режим — ~ 75% испытаний); 7 — то же, но с выходом на ”фуллереновый режим”, ~ 25% испытаний.

ше. В работе [10] показано, что методом реакционной экстракции из сажи типа (С–ФЛ) можно дополнительно извлечь около 12 wt.% растворимых продуктов, представляющих собой смесь различных фуллеренов (от C_{60} вплоть до C_{350} – C_{418}). Тем не менее существенным представляется тот факт, что при использовании в качестве присадки сажи (С–ФЛ) трибологические эффекты кардинально меняются. Так, примерно в 25% случаев использования (С–ФЛ) в качестве присадки при нагрузках выше 400–800 N на диаграммах трения наблюдается ”срыв” момента трения M , т.е. по достижении высокого значения M , близкого к значениям, характерным для задира, происходит его резкое уменьшение до значений, характерных для безыносного режима в присутствии C_{60} , исчезают пики на диаграмме трения, сильно возрастает долговечность узла трения (рис. 6, кривая 7). Однако в подавляющем большинстве случаев диаграммы трения также обнаруживали неустойчивость процесса трения при сравнительно небольших нагрузках, в итоге ведущих к задиру (рис. 6, кривая 6). Однако, как будет показано ниже, во всех случаях механизм действия присадки (С–ФЛ) совершенно иной, нежели C_{60} или сажи (С+ФЛ).

Результаты структурно-механических исследований образцов медной фольги

Микроскопические исследования. Методология проведенных структурно-механических исследований была во многом такой же, как и в предыдущей работе в случае исследования присадок на основе чистого C_{60} [2]. Из исследуемых углеродных материалов только сажа (С+ФЛ), используемая в качестве присадки, приводила, как и чистый фуллерен C_{60} , к образо-

ванию наблюдаемой микроскопическими методами тонкой пленки (толщиной около 1000 Å) на поверхности медного контртела. Однако в отличие от предыдущих наблюдений с C_{60} на образцах, подвергнутых трению с присадкой (С+ФЛ), кроме блестящей поверхности, покрытой пленкой, наблюдались темные участки.

Микротвердометрия и рентгенография. Микротвердость обоих типов поверхности, блестящей и темной, оказалась выше, чем у исходной меди (ср. кривые 1, 3, 4 на рис. 7). На том же рисунке для сравнения приведены данные для присадки чистого C_{60} . Видно, что зависимости для C_{60} и для сажи (С+ФЛ) (кривые 2, 3 на рис. 7) практически совпадают. Это по крайней мере не противоречит тому, что в обоих случаях свойства, а значит, и природа образованных защитных поверхностных слоев одинаковы. Само существование зависимостей микротвердости от нагрузки означает, что имеется поверхностный слой, свойства которого отличаются от свойств материала в объеме, а ниспадающий характер кривых 2–4 означает, что по мере продвижения в глубь от поверхности образца микротвердость нижележащих слоев монотонно уменьшается.

Так же как и в предыдущей работе, на основе результатов микротвердости можно было предположить два варианта структуры поверхностных слоев: либо это некоторая тонкая поверхностная пленка (что согласуется с данными растровой электронной микроскопии), либо упрочненный слой меди (в результате наклепа, внедрения в поверхность более твердых частиц, например стального контртела, и т.д.).

Для разрешения указанной альтернативы, как и ранее [2], использован метод широкоугольной рентгеновской дифракции. Методические детали приведены в работе [2]. В таблице приведены количественные соотноше-

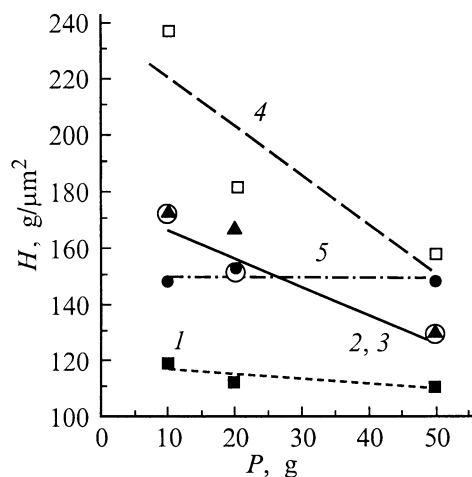


Рис. 7. Зависимость микротвердости H на поверхностях трения образцов медной фольги от нагрузки на индентор P . 1 — исходная поверхность меди; 2 — поверхность трения с маслом, содержащим 5% порошка C_{60} (кружки); 3 — поверхность трения с маслом (светлые участки, покрытые пленкой), содержащим 5% сажи $C + \Phi Л$ (треугольники); 4 — то же для участков поверхности трения с темным налетом; 5 — поверхность трения с маслом, содержащим 5% сажи $C-\Phi Л$ без C_{60} .

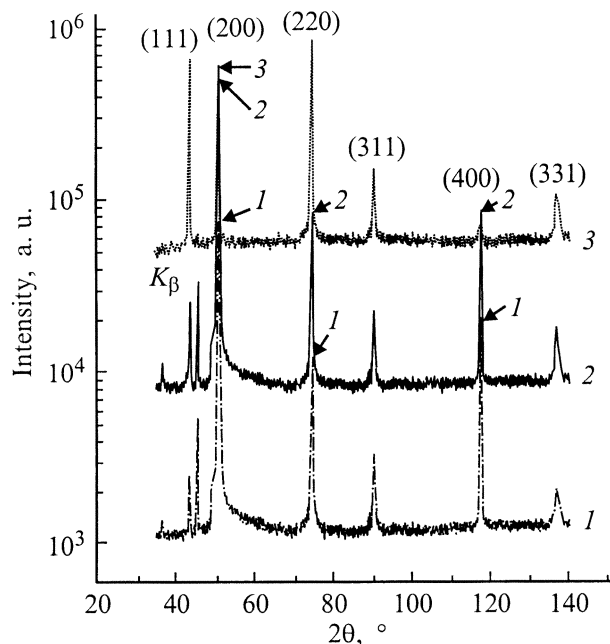


Рис. 8. Изменения широкоугольных рентгенограмм образцов медной фольги в результате трения: 1 — исходная медная фольга, текстура-1; 2 — та же фольга после трения со сталью и смазкой промышленным маслом И-40А + 5% C_{60} ; 3 — та же фольга после трения со сталью и смазкой промышленным маслом И-40А.

ния интенсивности основных рентгеновских рефлексов для образцов, подвергшихся трению, в сравнении со значениями интенсивностей для эталонной чистой поли-

кристаллической меди [11], а также для поверхностей исходных фольг на обеих их сторонах (образцы И-1 и И-2), которые отличаются типом текстуры за счет различия условий прокатки. Кроме того, на рис. 8, 9 приведена одна из серий дифрактограмм, демонстрирующая их общий вид, положение и форму рефлексов.

Сравнение полученных результатов показывает, что для всех образцов, испытанных на трение со смазкой, содержащей C_{60} в чистом виде (образец $\Phi-1$) или в саже ($C + \Phi Л$), наблюдается близкое сходство дифракционных картин с соответствующим типом исходной текстуры, выражающееся в сохранении соотношений интенсивности основных рефлексов. Добавление к смазочному маслу сажи ($C-\Phi Л$) (даже когда это дает трибологический эффект, количественно сопоставимый с влиянием добавки C_{60}) приводит к радикальному изменению дифракционной картины по сравнению с картинками для исходных образцов (табл. 2 и рис. 9). Так, возрастание пика 111 и даже пика 311 для обоих типов исследованных образцов этой серии свидетельствует о тенденции возвращения текстурированной структуры к эталонному состоянию в достаточно большом приповерхностном объеме (это же подтверждается ростом интенсивности пиков дальнего порядка), хотя высокая интенсивность пиков 200 и 220 отличает наблюдаемую картину от эталонной. Таким образом, механизм влияния сажи ($C-\Phi Л$)

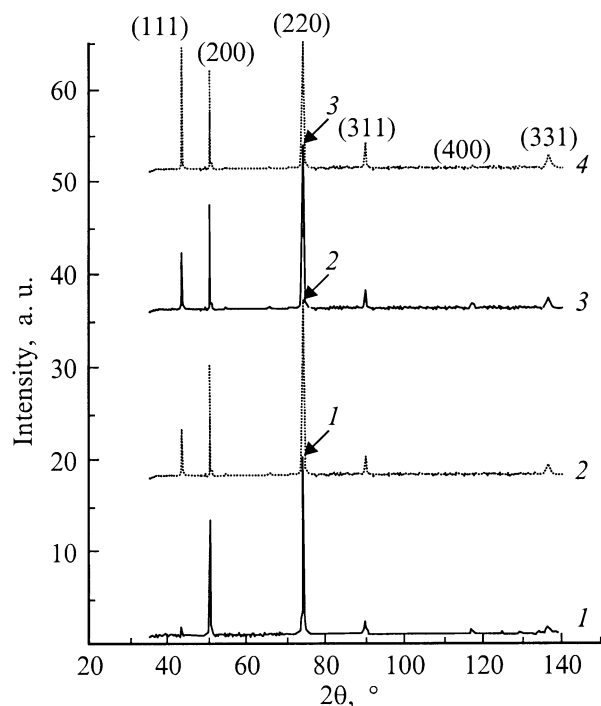


Рис. 9. Изменения широкоугольных рентгенограмм образцов медной фольги в результате трения: 1 — исходная медная фольга, текстура-2; 2 — та же фольга после трения со сталью и смазкой промышленным маслом И-40А + 5% C_{60} ; 3 — та же фольга после трения со сталью и смазкой И-40А + 5% ($C + \Phi Л$); 4 — та же фольга после трения со сталью и смазкой И-40А + 5% ($C-\Phi Л$).

на микропроцессы при трении не аналогичен действию присадок C_{60} и (С+ФЛ), как это можно было предполагать по результатам трибологических испытаний. Судя по рентгенодифракционным данным, этот механизм ближе к случаю образования поверхностной самоорганизованной структуры трущегося материала, где также наблюдаются разрушение исходной текстуры и изменение интенсивностей пиков рентгеновской дифракции в сторону эталонного поликристаллического состояния меди [2].

Таким образом, если в смазочном масле присутствует взвесь C_{60} в чистом виде или в виде сажи (С+ФЛ), трение, даже при длительных испытаниях в течение нескольких часов, не приводит к сильным изменениям характера исходной текстуры поверхности. Более того, для основных рефлексов не наблюдаются изменения их положения и ширины. Из этих результатов следует, что второй вариант структуры защитного слоя несостоятелен. Таким образом, данные рентгенографии свидетельствуют в пользу микроскопического наблюдения образования защитной пленки. Подтверждается также сделанный в предыдущей работе [2] вывод о том, что эта пленка не только защищает поверхность от массопереноса разноименных материалов пары трения, но и экранирует исходную структуру материала от воздействия высоких сдвиговых напряжений. Некоторые предположения о структурных механизмах, способных обеспечить диссипацию энергии трения в таком тончайшем слое, сделаны в работе [2].

При введении в масло 5 wt.% (С+ФЛ) содержание C_{60} в масле составляет 0.5–0.75 wt.%. С помощью элементарного расчета легко показать, что этого количества достаточно, чтобы образовать на площади трибоконтакта ~ 4 монослоя из плотно упакованных молекул C_{60} . Толщина такой пленки, если даже предположить, что в ее формировании участвует вся масса C_{60} , имеющаяся в трибозазоре, составляет не более 40 \AA , тогда как по электронно-микроскопическим данным толщина защитной пленки составляет $\sim 1000 \text{ \AA}$. Таким образом, защитная пленка не может состоять только из чистого фуллерена C_{60} .

Таблица 2. Интенсивность дифракционных пиков от различных кристаллографических плоскостей меди в относительных единицах (интенсивность наиболее сильного рефлекса для данного образца принималась равной 100).

Образец	Тип текстуры	Интенсивность рефлексов, а.е.					
		111	200	220	311	400	331
Эталон	–	100	46	20	17	3	9
И-1	1	1	100	5			
И-2	2	9	60	100	7	2	5
Ф-1	2	21	67	100	10		6
С+ФЛ	2	27	61	100	9		4
С+ФЛ	1	4	100	3	< 1	< 1	< 1
С–ФЛ	–	100	54	75	16	2	10
С–ФЛ	2	97	75	100	22	< 1	9

Указанный вывод подтверждается двумя типами экспериментов. С одной стороны, при многочасовой выдержке фольги (с образовавшейся на ней пленкой) в толуоле, который для C_{60} является одним из лучших растворителей, указанная пленка не растворяется и не удаляется с поверхности. С другой стороны, сравнительный масс-спектрометрический анализ продуктов термодеструкции трибопленок, образующихся в присутствии и в отсутствие фуллерена C_{60} в масле, показал, что пленка содержит углеводородные полимерные цепочки, ковалентно присоединенные к молекулам C_{60} ; результаты этого анализа рассмотрены в работе [12], а здесь приведем лишь некоторые из них.

Масс-спектрометрические исследования. Смазочное масло состоит в основном из продуктов нафтенного и парафинового ряда. Поскольку для обоих рядов результаты качественно аналогичны, то ограничимся только результатами для нафтенного ряда. На рис. 10, а приведены масс-термограммы, соответствующие термодеструкции нафтенной составляющей исходного масла И40-А. Основной выход продуктов наблюдается в области от 100 до 300°C . На рис. 10, б показаны масс-термограммы, полученные при прогреве медной фольги после ее трения с чистым маслом И40-А. Только следы пиков выхода ионов наблюдаются до 250°C , что следует отнести к следам масла на поверхности фольги, а основной выход для всех ионов наблюдается в высокотемпературной области. Можно отметить область 280–290, 324°C и 2 наиболее сильных максимума при 390 и 480°C .

Появление в масс-термограммах фольги высокотемпературных максимумов, которых не было в масс-термограммах исходного масла, и вообще сдвиг основной массы пиков в область значительно более высоких температур свидетельствует об изменении состояния исходных веществ, составляющих масло, в процессе трения. Очевидно, образованные на фольге продукты находятся уже не в свободном, а в связанном состоянии, требующем при термодеструкции увеличения энергии активации. Наиболее правдоподобное объяснение наблюдаемых эффектов заключается в образовании трибополимерной пленки на поверхности трения, что согласуется с приведенными выше данными других методов. Явление трибополимеризации широко известно [13–15], причем в процессе трибополимеризации образуются в основном шитые системы [15], хотя могут возникать и линейные цепочки. Кроме того, возникающие при трении радикалы могут вступать в химическое взаимодействие с подложкой [15]; такая возможность подтверждается, в частности, тем, что образовавшуюся на фольге трибопленку не удается отделить от подложки механическим путем или охлаждением фольги с пленкой до температуры жидкого азота (за счет разницы в коэффициентах линейного теплового расширения можно было ожидать отделения пленки от фольги).

Наконец, отметим, что температура термодеструкции большинства карбоцепных полимеров лежит в области

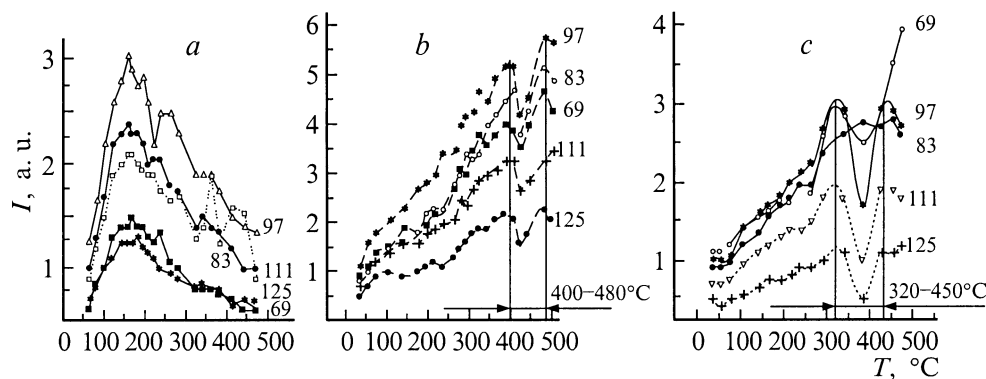


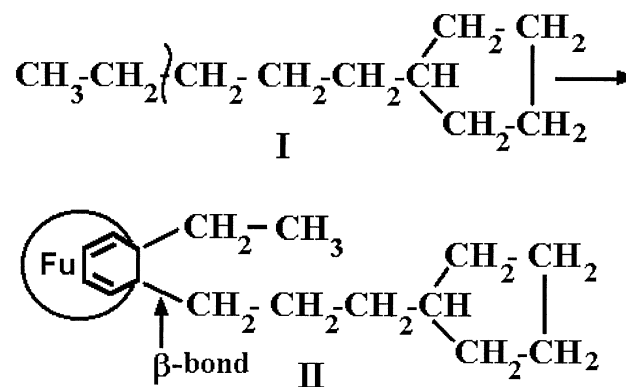
Рис. 10. Масс-термограммы для масс, соответствующих термодеструкции нафтеновых соединений: *a* — масло И-40А; *b* — продукты трибополимеризации масла И-40А на медной фольге; *c* — продукты трибополимеризации того же масла на медной фольге при добавлении к нему 5% C₆₀.

выше 300°C [16,17]. Таким образом, можно полагать, что структура, образующаяся при трении, в основном представляет собой пространственную полимерную углеводородную сетку, а температурами, характеризующими ее деструкцию, следует считать температуры, соответствующие двум группам ярко выраженных максимумов вблизи 395–400 и 475–480°C.

Для выяснения роли C₆₀ в процессе трибополимеризации получены масс-термограммы медной фольги, прошедшей испытания с применением масла с добавкой фуллерена (рис. 10, *c*). Здесь также основная масса выходящего продукта приходится на высокотемпературную область, где видны две ярко выраженных группы максимумов вблизи 320 и 430–435°C. Как и в случае с трением в чистом масле, следует полагать, что и здесь мы имеем полимерный продукт трибохимической реакции, т.е. трибополимерную пленку, образующуюся на поверхностях трущихся контртел.

Однако нетрудно видеть, что положение характеристических высокотемпературных максимумов сместилось из области 400 и 480°C (рис. 10, *b*) в область соответственно 320 и 435°C. Очевидно, снижение термостабильности на столь большую величину (в среднем на ~ 60°C) объясняется появлением в структуре образующегося продукта более слабой связи. На основании известной корреляции между энергией С–С связи и температурой, соответствующей потере половины веса при термодеструкции [18], падение термостабильности на 50–60° соответствует уменьшению энергии связи на ~ 20–21 kJ/mol. Поскольку именно присутствие фуллерена C₆₀ в масле обусловило получение трибополимерной структуры с ослабленными С–С связями, то, очевидно, в нем и следует искать причину. Известно, что фуллерен C₆₀ обладает высокой реакционной способностью [19,20]. В частности, его молекулы могут быть "ловушками" для свободных радикалов полимеров [19] и способствовать формированию полимерных сеток, играя роль узлов [20]. Присоединение полимерных радикалов к фуллерену приводит к образованию слабой β-связи по отношению к двойной связи в циклодиеновом кольце C₆₀ [19–21].

Рассмотрим это на примере какой-либо молекулы нафтенового ряда (I)



Допустим, в процессе трения произошла механодеструкция этой молекулы (возможный вариант разрыва цепи показан волнистой чертой). Получившиеся два радикала могут вступить в реакцию с фуллереном C₆₀ и образовать с ним ковалентные связи (II). При термодеструкции в процессе термического анализа в первую очередь рвется наиболее слабая β-связь. В результате разрыва образуются радикалы-осколки, регистрируемые масс-спектрометром. Следовательно, сдвиг высокотемпературных максимумов на рис. 10, *c* в область низких температур по сравнению с подобными пиками на рис. 10, *b* может означать, что в узлах трибополимерной сетки находятся преимущественно молекулы фуллерена C₆₀.

Обсуждение результатов

По совокупности полученных результатов можно смоделировать механизм антифрикционного и противоизносного действия ФСП следующим образом. В процессе трибополимеризации минерального масла на трущихся поверхностях образуется покрытие в виде пространственной трибополимерной сетки, связанной с подложкой (по-видимому, ковалентными связями). Это покры-

тие защищает трущиеся поверхности от непосредственного контакта, предотвращает массоперенос между трущимися контртелами и в то же время, будучи пространственной полимерной сеткой, удерживает в своих ячейках минеральное масло, обеспечивая таким образом и малоизносный режим трения, и малый коэффициент трения. Этот процесс может идти и без присутствия C_{60} . Однако без фуллерена для формирования трибополимерного покрытия требуются, по-видимому, большие времена и более специфические условия. Присутствие фуллерена благодаря его большой реакционной способности резко ускоряет процесс трибополимеризации и приводит к образованию трибополимерной сетки, в узлах которой находятся преимущественно молекулы C_{60} . Это принципиально меняет картину трения, так как трибополимерное защитное покрытие в этом случае реализуется значительно быстрее и малоизносный и антифрикционный режим трения успевает реализоваться до задира. Наконец, если в процессе трения трибополимерное покрытие нарушается (например, под действием увеличившейся нагрузки) и возникает непосредственный контакт трущихся тел, процесс трибополимеризации усиливается и трибопленка восстанавливается.

Если сопоставить максимально возможную толщину монолитного слоя из C_{60} с толщиной защитной пленки, то максимальная объемная доля фуллерена в сетке составит около 4 или 40% при использовании 5%-ной присадки фуллереновой сажи (С + ФЛ) или чистого C_{60} соответственно. Такая доля, особенно в случае C_{60} , непомерно велика. Вдобавок наличие на поверхности трения только фуллерено-полимерной сетки не может, на наш взгляд, объяснить повышенной микротвердости поверхностных слоев. Поэтому следует учесть также возможность модификации фуллерена C_{60} в зоне трения и образования пленки из модифицированного фуллерена. Эта возможность вытекает из многочисленных данных о структурных превращениях фуллерена C_{60} при различных высокоэнергетических воздействиях (высоких давлениях, ударе, облучении и т.п. [22,23]). Так, в условиях высокого давления, даже без дополнительного действия сдвиговых напряжений, C_{60} может образовывать структуры типа аморфного углерода [22] или алмаза [23]. В случае трения в зоне трибоконтакта, где в условиях достаточно высоких локальных давлений осуществляется сильное сдвиговое воздействие, в принципе происходят те же процессы структурной модификации веществ, что и при высоких давлениях [24]. Факты образования при трении промежуточных слоев, состоящих из ультрадисперсных частиц трущихся материалов, претерпевающих полиморфные превращения и вступающих в весьма необычные взаимодействия с элементами внешней среды, достаточно хорошо известны [24–26]. Поэтому трибоконтакт является достаточно мощным реактором для разного рода структурных превращений и можно ожидать появления в зоне трения тех модификаций фуллерена, которые обладают повышенной твердостью и могут определять свойства поверхностных пленок, образующихся в процессе трибосинтеза. По-видимому,

поверхностная пленка представляет собой композит микроскопической толщины ($\sim 1000 \text{ \AA}$), состоящий, с одной стороны, из слоев на основе модифицированного фуллерена C_{60} и обладающих повышенной твердостью и, с другой стороны, из фуллерено-полимерной сетки. Дальнейшая детализация надмолекулярного строения поверхностной пленки требует проведения дополнительных исследований.

Список литературы

- [1] Гинзбург Б.М., Киреенко О.Ф., Точильников Д.Г., Булатов В.П. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 23. С. 38–42.
- [2] Гинзбург Б.М., Киреенко О.Ф., Байдакова М.В., Соловьев В.А. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 113–116.
- [3] Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Киреенко О.Ф., Булатов В.П. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 22. С. 62–66.
- [4] Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Булатов В.П. // Трение и износ. 1997. Т. 18. № 2. С. 235–239.
- [5] Точильников Д.Г., Гинзбург Б.М. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 6. С. 102–105.
- [6] Хрущев М.М. Исследования приработки подшипниковых сплавов и цапф. М., Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1946. 160 с.
- [7] Krätschmer W., Huffman D.R. // Phil. Trans. R. Soc. London. A. 1993. Vol. 343. № 1667. P. 33–38.
- [8] Fleisher G. // Schmierungstechnik. 1973. B. 4. C. 9–15.
- [9] Kozyrev Yu.P., Ginzburg B.M., Priemskii N.D., Tochilnikov D.G., Bulatov V.P. // Wear. 1994. Vol. 171. P. 71–75.
- [10] Beer F., Gügel A., Martin K., Räder J., Müllen K. // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. № 8. P. 1327–1330.
- [11] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) — International Centre for Diffraction Data. Swarthmore. PA. USA. 1993. № 4–836.
- [12] Шепелевский А.А., Шибяев Л.А., Гинзбург Б.М., Булатов В.П. // ЖПХ. 1999. Т. 72. С. 1198–1203.
- [13] Заславский Ю.С., Заславский Р.Н. Образование полимеров трения — новый принцип действия смазочных материалов. М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1976. 44 с.
- [14] Заславский Ю.С., Заславский Р.Н. Механизм действия противозносных присадок к маслам. М.: Химия, 1978. 224 с.
- [15] Полякова А.А., Нехамкина Л.Г., Коган Л.О., Заславский Ю.С., Заславский Р.Н., Нестеров А.В. Трибополимеробразующие смазочные материалы. М.: Наука, 1979. С. 56–66.
- [16] Jelinek H.H. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Publ. Co., 1978. 690 p.
- [17] Grassi N., Scott Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 242 с.
- [18] Mita I. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Publ. Co., 1978. P. 247–294.
- [19] Шибяев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 18. С. 81–86.
- [20] Шибяев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 18. С. 87–92.

- [21] Шибеев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 5. С. 835–841.
- [22] Hirai H., Kondo K., Yoshizawa N., Shiaishi M. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. N 14. P. 1797–1799.
- [23] Епанчинцев О.Г., Зубченко А.С., Третьяков Ю.Д., Дитячев А.А., Кобелев Н.Н., Корнеев А.Е., Нестеренко В.Ф., Симонов В.А. // ДАН СССР. 1995. Т. 340. № 2. С. 201–203.
- [24] Жорин В.А., Лившиц Л.Д., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 110–112.
- [25] Ригни Д. // Трение и износ. 1987. Т. 8. № 6. С. 973–976.
- [26] Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фракционном взаимодействии. М.: Машиностроение. 1986. 360 с.