

УДК 669.146

Макаров С.В., Плотников В.А.

АНТИФРИКЦИОННЫЕ И УПРОЧНЯЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ, ОБРАБОТАННОЙ КРИСТАЛЛАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО АЛМАЗА

В работе проведены исследования физико-механических свойств приповерхностных металлических слоев, модифицированных кристаллами детонационного алмаза. Алмазосодержащий поверхностный слой был получен на стальных образцах, изготовленных в виде цилиндров высотой 3 мм, с избыточной концентрацией углеродной фазы в виде нанокристаллов детонационного алмаза, средний размер которых составляет 5 нм. Практическое использование детонационного алмаза стало возможно при существенном снижении до 95 % примесей в оболочке алмазного ядра, путем нагрева кристаллов алмаза до температуры 1000 °С в условиях высокого вакуума. Модификация приповерхностных слоев осуществлялась в масляной суспензии кристаллов алмаза в паре трения двух контртел (образцов) в течение 170 часов. Значительным результатом работы является изменение фрикционных свойств модифицированных поверхностей, коэффициент трения которых снизился почти в 2 раза за 80 часов обработки. На обработанных в течение 100 часов поверхностях стальных образцов пары трения сформировалась структура поверхности, в виде квазипериодической системы дорожек трения. Микротвёрдость, исследуемой поверхности, характеризуется значительным отклонением значений от средней величины, что может свидетельствовать о структурной неоднородности распределения нанокристаллов алмаза по поверхности трения. Элементный анализ подтверждает корреляцию между значениями микротвёрдости и наличием углеродной фазы. Действительно, данные элементного анализа показывают наличие высокой концентрации (до 81 %) углерода на поверхности образца в области концентрических колец диаметром около 7 мм, а также низкой концентрации углерода (22 %) в области концентрических колец диаметром около 4 мм. О значительных изменениях модифицированного слоя свидетельствуют данные о распределении углерода в приповерхностном слое по глубине. Модифицированный слой представляет собой гетерофазную структуру, состоящую из кристаллов наноалмаза и металлической матрицы, в которой концентрация наноалмаза снижается от максимума до минимума на расстоянии до 20 мкм.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, модификация поверхности, металлическая матрица - алмаз, антифрикционные свойства, поверхностное упрочнение.

Makarov S.V., Plotnikov V.A.

ANTIFRICTION AND HARDENING PROPERTIES OF THE SURFACE OF STEEL TREATED DETONATION DIAMOND CRYSTALS

The work solves the problem of formation of surface layers of steel samples made in the form of cylinders with a height of 3 mm, an excessive concentration of the carbon phase in the form of detonation diamond nanocrystals, the average size of which is 5 nm. The practical use of the detonation diamond has become possible with the significant decline of up to 95% of impurities in the diamond shell nuclei, by heating the diamond crystals to a temperature of 1000 °C in high vacuum. Modification of surface layers was carried out in the oil suspension of diamond crystals in a friction pair of the two counterbodies (samples) for 170 hours. A significant result is the change in the frictional properties of the modified surfaces, the coefficient of friction which decreased by almost 2 times over 80 hours of treatment. On the treated for 100 hours surfaces of steel samples of the friction pair formed surface structure in the form of a quasiperiodic system of tracks of friction. The microhardness, the surface, is characterized by a significant deviation of the values from the average value, which may indicate structural inhomogeneity of the nanocrystals of diamond on the surface of friction. Elemental analysis confirms the correlation between the values of the microhardness and the presence of the carbon phase. Indeed, the data of elemental analysis show the presence of high concentrations (up to 81 %) of carbon on the sample surface in the region of concentric rings with a diameter of about 7 mm, and low concentrations of carbon (22 %) in concentric rings with a diameter of about 4 mm. Significant changes of the modified layer according to the data on the distribution of carbon in the surface layer depth. The modified layer is a heterogeneous structure composed of crystals of nanodiamond and metal matrix in which the concentration of nanodiamond decreases from maximum to minimum at a distance of up to 20 microns.

Keywords: detonation nanodiamond, surface modification, metal matrix - diamond, antifrictional properties, surface hardening.

Введение

Создание поверхностных слоев на основе металлических материалов с наперед заданными свойствами является актуальной задачей на сегодняшний день. Так, например, в трибологии важно обеспечить низкое значение величины коэффициента трения в трибосопряжениях, а также высокие значения износостойкости. Одним из перспективных подходов является использование покрытий на основе углерода [1]. Такие покрытия обладают свойствами, которые присущи углеродным материалам: высокая твердость, износостойкость и т.д. Для модификации трущихся поверхностей может быть использован детонационный алмаз, для которого средний размер кристаллов составляет около 5 нм.

Детонационный наноалмаз, получаемый взрывным путем из углеродсодержащих взрывчатых веществ, относится к наноматериалам, изучение и применение которых привлекает широкий круг исследователей [2]. Практическое использование детонационного наноалмаза встречает трудности, обусловленные в первую очередь наличием примесной подсистемы наноалмаза, представляющей собой заметное количество углерода неалмазной фазы [2-4], примеси других элементов [2] и широкий спектр молекулярных кластеров, организованных в молекулярные комплексы [5, 6]. Содержание примесных гетероатомов в детонационном наноалмазе зависит от условий синтеза, очистки и последующей обработки [7].

Сложный (неконтролируемый) состав адсорбированных молекулярных кластеров, организованных в комплексы, не позволяет получить высокие адгезионные свойства по границам нанокристаллов при получении спеканием поликристаллического наноалмазного или композиционного материалов [8, 9].

В этой связи, исследование возможности применения детонационного наноалмаза для модификации металлической поверхности является актуальной прикладной задачей.

Цель работы – исследование свойств поверхностных слоев стали, модифицированных кристаллами детонационного наноалмаза.

1. Материалы и методики исследования

В работе использовался детонационный наноалмаз производства ФНПЦ «Алтай»

(ТУ 84-112-87). Детонационный наноалмаз, представляющий собой сложную совокупность примесной подсистемы и наноалмазного ядра, является типичным нанообъектом со средним размером кристаллов 5-6 нм. В среднем наноалмаз состоит на 80-88% из углерода, который в основном находится в алмазной фазе. Имеются также кислород (10% и выше), водород (0,5-1,5%), азот (2-3%) и несгораемый остаток (0,5-8,0%), который состоит из оксидов, карбидов и солей различных элементов, таких как Be, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и т.д. Эти соединения наряду с неалмазным углеродом относятся к группе трудноудаляемых твердофазных примесей [5].

Таким образом, детонационный наноалмаз должен рассматриваться как сложная система, состоящая из совокупности наноалмазного ядра и примесной подсистемы, представляющей собой слой гетероатомов, сильно связанных с атомами углерода на поверхности наноалмаза, и молекулярных комплексов, слабосвязанных с ядром.

Для практического использования детонационного алмаза требуется существенное снижение примесей в оболочке алмазного ядра. Разработанный авторами способ очистки детонационного алмаза позволяет обеспечить удаление до 95 % примесных молекулярных комплексов. Способ очистки представляет собой нагрев до температур вблизи 1000 °С детонационного алмаза в условиях технического вакуума.

После вакуумной термообработки детонационный алмаз диспергировали в масляной среде. Полученная масляная пропитка использовалась для модификации поверхности стальных образцов. Модификация приповерхностных слоев в масляной суспензии детонационного алмаза осуществлялась в паре трения двух контртел, представляющих собой стальные цилиндры диаметром 12 мм и высотой 3 мм, под внешней нагрузкой 0,25 кг.

Перед обработкой в масляной суспензии, поверхности образцов шлифовались и полировались. Затем образец помещался в лабораторную установку по модификации поверхности алмазом. Экспериментальная установка представляет собой электродвигатель с валом, осуществляющим вращение резервуара с суспензией и закрепленной в нем стальной таблеткой. Образцы с модифицированными поверхностями

ми разрезали, а поверхность разреза полировали.

Исследования структуры обработанной поверхности проводили с помощью оптической микроскопии на микроскопе Neofot 32. С помощью приставки элементного микроанализа EDAX ECON IV растрового электронного микроскопа SEM 515 был проведен анализ распределения углерода по глубине проникновения в приповерхностный слой. Микротвердость была измерена на микротвердомере ПМТ-3.

2. Результаты исследования и их обсуждение

Поверхность стальных образчиков обрабатывалась в масляной суспензии детонационного алмаза в течение 170 часов. Для контроля состояния приповерхностных слоев через каждые 20-30 часов образцы извлекались из установки, а модифицированная поверхность очищалась от масла.

В работе был проведен анализ зависимости коэффициента трения от времени обработки стальных поверхностей, модифицированных кристаллами детонационного алмаза. На рис.1 приведены данные по коэффициенту трения скольжения поверхностных слоев образцов, модифицированных в масляной суспензии, от времени обработки. Снижение коэффициента

трения почти в 2 раза свидетельствует о существенном влиянии на структурное состояние стальной поверхности кристаллов детонационного алмаза.

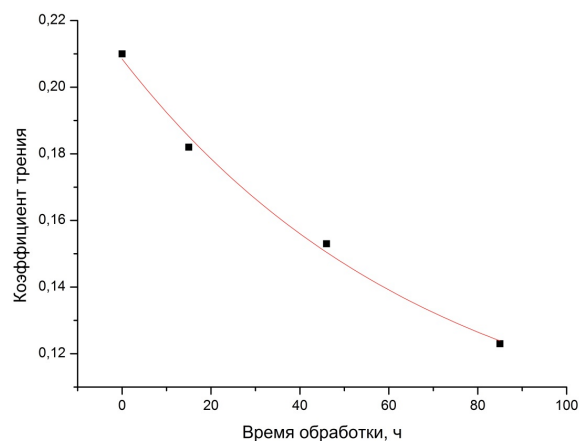


Рис.1. Коэффициент трения модифицированной поверхности стальных образцов от времени обработки

Результаты оптической микроскопии, приведенные в виде панорамы на рис.2, свидетельствуют о закономерном формировании структуры поверхности образца со временем обработки 100 часов, в виде квазипериодической системы дорожек трения (рис.2а), которые при увеличении времени воздействия сливаются в однородную, изотропную структуру (рис.2б).

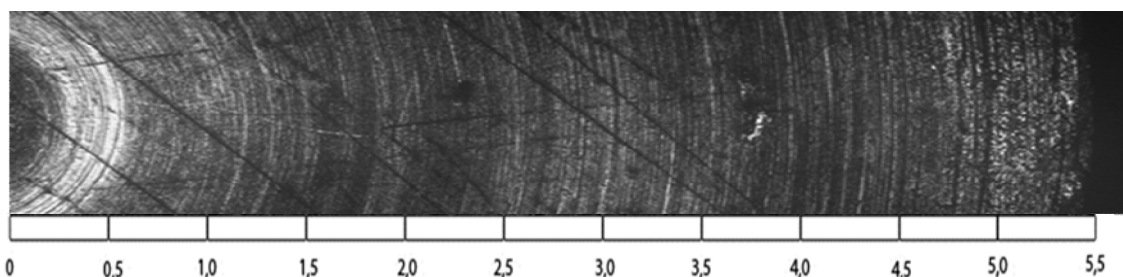


Рис.2а. Квазипериодическая структура дорожек трения поверхности образца. Время обработки 100 часов

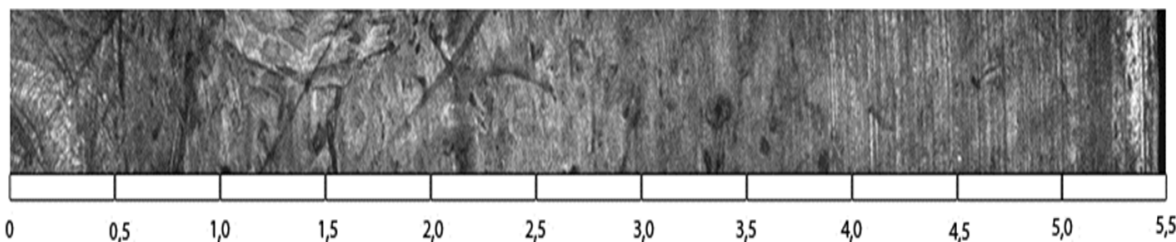


Рис.2б. Структура поверхности трения образца. Время обработки 170 часов

О существенных изменениях свойств приповерхностных слоев обработанных стальных

образцов, свидетельствуют данные измерения микротвердости, приведенные на рис.3.

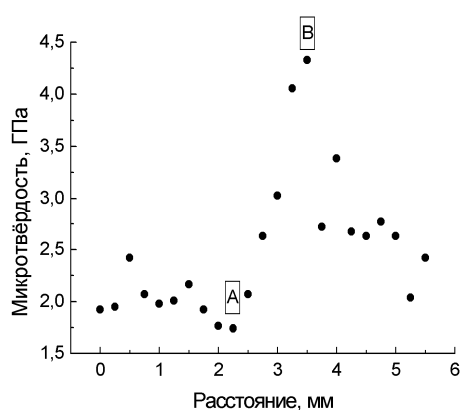


Рис.3. Микротвердость модифицированной поверхности стального образца, измеренная по радиусу от центра поверхности трения. Время обработки 170 часов

Измерение твердости проводили на исследуемой поверхности от центра по радиусу ок-

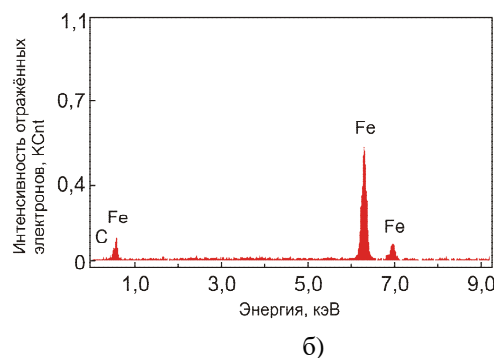
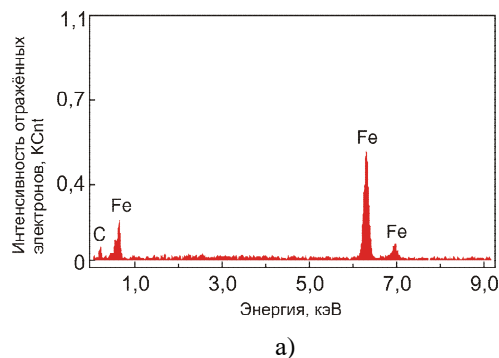


Рис.4. Содержание углерода в поверхности трения

О существенном изменении состояния модифицированного слоя свидетельствуют данные распределения углерода в приповерхностном слое по глубине (рис.5а,б). Участок А (рис.3) характеризуется распределением углерода в приповерхностном слое глубиной до 20 мкм, как показано на рис.5а на расстоянии 20 мкм от поверхности содержится около

20 ат. % углерода. В области высоких значений микротвердости модифицированной поверхности (участок В, рис.3) на глубине до 20 мкм наблюдается значительное, до 40 ат. %, содержание углерода. Очевидно, что содержание углерода коррелирует с содержанием нанокристаллов детонационного алмаза в приповерхностных слоях.

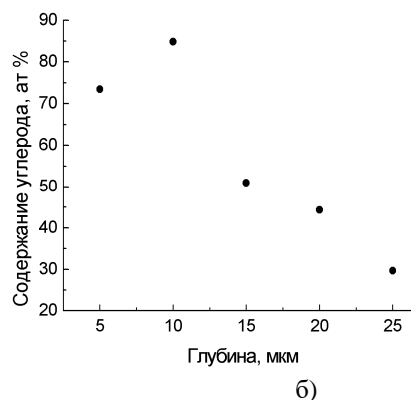
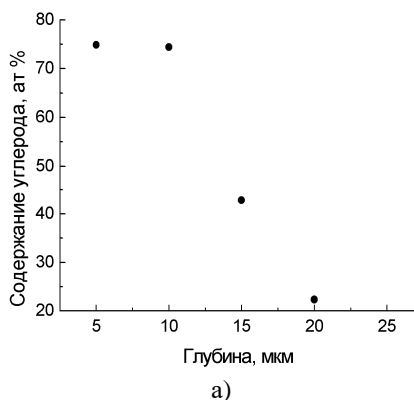


Рис.5. Содержание углерода в приповерхностных слоях: а – распределение микротвердости (точка А, рис.3), б – распределение микротвердости (точка В, рис.3)

Выводы

Приведенные данные свидетельствуют, что обработка поверхности трения в масляной суспензии детонационного наноалмаза приводит к модификации поверхностного слоя металла. Модифицированный слой представляет собой гетерофазную структуру, состоящую из кристаллов наноалмаза и металлической матрицы, в которой концентрация наноалмаза снижается от максимума до минимума на расстоянии до 20 мкм.

Показано, что после обработки стальной поверхности в масляной суспензии на основе нанокристаллов детонационного алмаза коэффициент трения сталь по стали снижается в 2 раза по сравнению с необработанной поверхностью, а микротвердость поверхностных слоев возрастает до 4 ГПа.

Список используемой литературы

1. Левченко В.А., Буяновский И.А., Игнатьева З.В., Матвеев В.Н. Нанотехнологии XXI века: углеродные покрытия, обеспечивающие повышение антифрикционных свойств сталей // Трение и износ. 2005. т.26. №1. С. 53-57.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. т.70. №7. С. 687-708.

3. Андреев В.Д., Созин Ю.И. Структура ультрадисперсных алмазов // ФТТ. 1999. т.41. №10. С. 1890-1893.
4. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И. Структура алмазного нанокластера // ФТТ. 1999. т.41. №4. С. 740-743.
5. Богданов Д.Г., Макаров С.В., Плотников В.А. Десорбция примесей при нагреве детонационного наноалмаза // Письма в ЖТФ. 2012. т.38. №4. С. 89-95.
6. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Богданов Д.Г. Примесная подсистема детонационного наноалмаза // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. №4. С. 487-492.
7. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // ФТТ. 2004. т.46. №4. С. 621-628.
8. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. и др. Формирование энергетического состояния и адсорбционной способности поверхности наноалмазных порошков при их изготовлении // ФТТ. 2004. т.46. №4. С. 649-651.
9. Сенють В.Т., Мосунов Е.И. Исследование физико-механических свойств нанокристаллических материалов на основе ультрадисперсных алмазов // ФТТ. 2004. т.46. №4. С. 746-748.

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия.

Подписано в печать 24.11.17.

Сведения об авторах

Макаров Сергей Викторович, д.ф.-м.н., доцент АлтГУ, makarov@phys.asu.ru
Плотников Владимир Александрович, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой АлтГУ, plotnikov@phys.asu.ru