

Модификация поверхности стальных деталей детонационным наноалмазом

С.И. Рясная, В.А. Плотников, С.В. Макаров

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

Surface Modification of Steel Parts with Detonation Nanodiamond

S.I. Rysnaya, V.A. Plotnikov, S.V. Makarov

Altai State University (Barnaul, Russia)

Описаны ультрадисперсные алмазы и указан класс наноматериалов, к которым они относятся. Приведены основные физические и химические параметры наноалмаза: удельная поверхность, объем пор, размер частиц. Описаны процессы, происходящие с наноалмазом при нагревании и нагрузке. Указан приблизительный состав наноалмаза и содержащихся в нем примесей. Подробно описаны различные элементы, содержащиеся в ультрадисперсном наноалмазе. Приведен способ очистки наноалмаза, позволяющего избавиться от значительного числа примесей, а также данные термического и масс-спектрометрического его анализа после очистки. Описана методика получения суспензии на основе детонационного наноалмаза, позволяющая производить модификацию поверхности стальных деталей. Приводится описание установки, в которой производится модификация поверхности стали детонационным наноалмазом. Проведен анализ сечения стального образца на предмет распределения углерода в поверхностном слое, указаны данные анализа микротвердости на различных участках поверхности стального образца. Показан панорамный снимок поверхности стального образца при увеличении в 100 раз. Проанализирована связь между структурой стальной поверхности с внедренными в нее частицами наноалмаза и распределением микротвердости. Показана явная зависимость микротвердости стальной детали от процентного содержания углерода на одинаковой глубине.

Ключевые слова: наноалмаз, микротвердость, модификация поверхности, сталь, панорама.

DOI 10.14258/izvasu(2014)1.2-39

Введение. Детонационный наноалмаз, получаемый взрывным путем из углеродсодержащих взрывчатых веществ, относится к наноматериалам, изучение и применение которого привлекает широкий

In the paper, ultrafine diamonds and specified class of related nanomaterials are investigated. We consider basic physical and chemical parameters of the nanodiamond: specific surface area, pore volume, particle size. Also, processes of nanodiamonds heating and loading are studied. We present an approximate composition of a nanodiamond with impurities and various elements contained in ultrafine nanodiamonds. A method of nanodiamond cleaning that allows to get rid of a significant number of impurities is proposed. The data of thermal and mass spectrometric analysis after nanodiamond purification are presented. A technique for obtaining a suspension based on detonation nanodiamond for steel surface modification is developed, and the equipment for such technique is described. Also, carbon distribution in the surface layer of a steel sample is analyzed along with a microhardness at different surface locations of the steel sample. Additionally, a panoramic picture of the steel sample with a 100 times magnification is provided. The analysis of the relationship between structure of steel surface with embedded nanodiamond particles and microhardness distribution reveals the explicit dependence of the microhardness on the percentage of carbon at the same depth.

Key words: nanodiamonds, microhardness, surface modification, steel, panorama.

круг исследователей [1]. Практическое использование детонационного наноалмаза встречает трудности, обусловленные в первую очередь наличием примесной подсистемы наноалмаза, представляющей собой

заметное количество углерода неалмазной фазы [1–3], примеси других элементов [1] и широкий спектр молекулярных кластеров, организованных в молекулярные комплексы [4, 5]. Содержание примесных гетероатомов в детонационном наноалмазе зависит от условий синтеза, очистки и последующей обработки [6].

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 [7, 8].

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

Методика экспериментов и материалы. 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 негоряемый остаток (0,5–8,0%), который состоит из оксидов, карбидов и солей различных элементов, таких как Be, Ti, Cr, Si, K, Ca, Si, Zn, Pb и т.д. Эти соединения наряду с неалмазным углеродом относятся к группе трудноудаляемых твердофазных примесей [4]. Разработанный авторами способ очистки наноалмаза позволяет добиться удаления 95% примесей. Данный способ включает в себя нагревание наноалмаза по особой методике. Для оценки эффективности десорбции примесей проводился термический и масс-спектрометрический анализ (табл.).

Таблица

Данные термического и масс-спектрометрического анализа удаленных из УДА примесей

m/Z	17	18	16	36	64	44	16	28	2
Элемент или молекулярный остаток	NO	H ₂ O	CH ₄	Возможно H ₂ S	SO ₂	CO ₂	O	N ₂ или CO	H ₂
Температурный интервал, °C	40–200	40–200	180–320	До 480	200–580	500–820	530–780	690–820	680–900

Объектом исследования являлась металлическая поверхность, обработанная масляной суспензией детонационного наноалмаза, произведенного ФНПЦ «Алтай» по ТУ 84-112-87. Образцы подготовлены путем трения плоских поверхностей стального цилиндра диаметром около 12 мм и высотой 3 мм и стального контртела под нагрузкой 0,25 кг в ходе вращения их относительно друг друга в среде наноалмазной суспензии. Масляная суспензия содержала 20 вес.% детонационного наноалмаза, предварительно подвергнутого термодесорбционной обработке.

Перед тем как провести обработку поверхности приготовленной суспензией, образец подвергался шлифовке и полировке, после этого он закладывался в лабораторную установку по модификации поверхности УДА.

Экспериментальная установка представляет собой электродвигатель с валом, осуществляющим вращение резервуара с суспензией и закрепленной в нем стальной таблеткой, поверхность которой подвергается воздействию УДА. Диаметр контактного пятна составляет 4,4 мм. Соответственно, площадь контактного пятна $S = 60,79 \text{ мм}^2$. Обработка осуществлялась на протяжении 170 ч.

После обработки образец разрезали пополам, поверхность разреза полировали и проводили исследование распределения углерода с помощью приставки элементного микроанализа EDAX ECON IV

растрового электронного микроскопа SEM 515 в Материаловедческом центре при Томском государственном университете.

Исследования позволили определить процентное содержание наноалмаза, внедренного в поверхностный слой на различной глубине, а также уровень микротвердости различных участков образца.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Панорама поверхности трения образца (рис. 1) свидетельствует, что модифицирование поверхностного слоя осуществлялось путем формирования квазипериодической системы дорожек трения (рис. 1а), которые при увеличении времени воздействия сливались в некую однородную (почти однородную) структуру (рис. 1б).

В ходе обработки трущихся поверхностей в масляной суспензии детонационного наноалмаза коэффициент трения, как показано на рисунке 2, значительно снижался, свидетельствуя тем самым о модификации поверхности трения нанокристаллами.

После обработки образца в течение 170 ч предполагалось, что поверхность трения насыщена кристаллами детонационного наноалмаза. Измерение микротвердости от центра поверхности трения к периферии (рис. 3) показывает заметные отклонения от среднего значения, что косвенно может быть связано со структурной неоднородностью распределения нанокристаллов по поверхности трения.

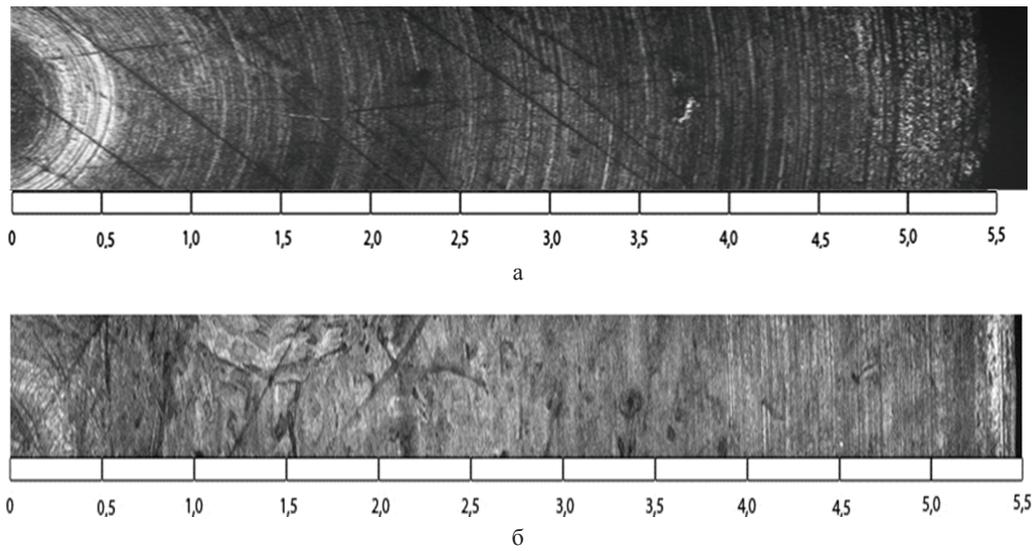


Рис 1. Панорама поверхности трения: а) при 100 ч обработки; при 170 ч обработки

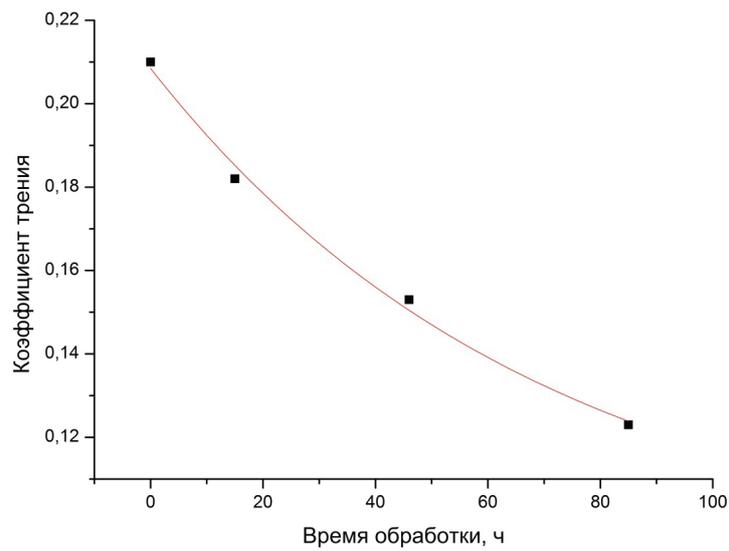


Рис. 2. Изменение коэффициента трения в зависимости от времени обработки

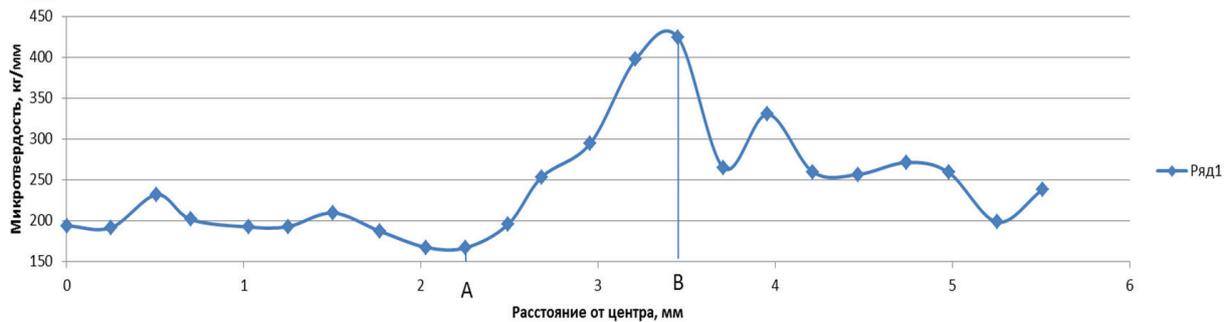


Рис. 3. График распределения микротвердости

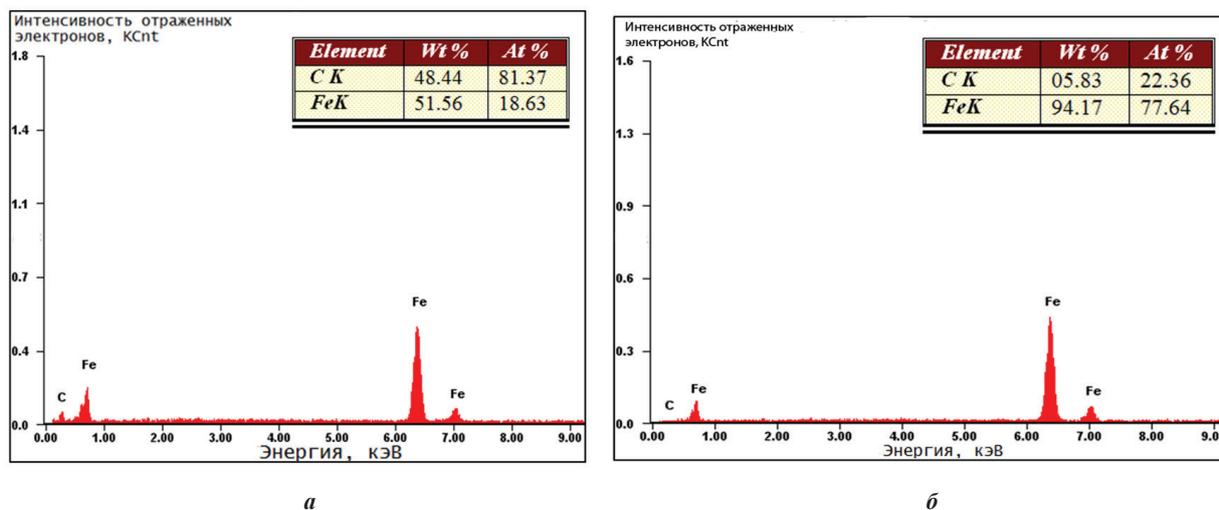


Рис. 4. Содержание углерода в поверхности трения

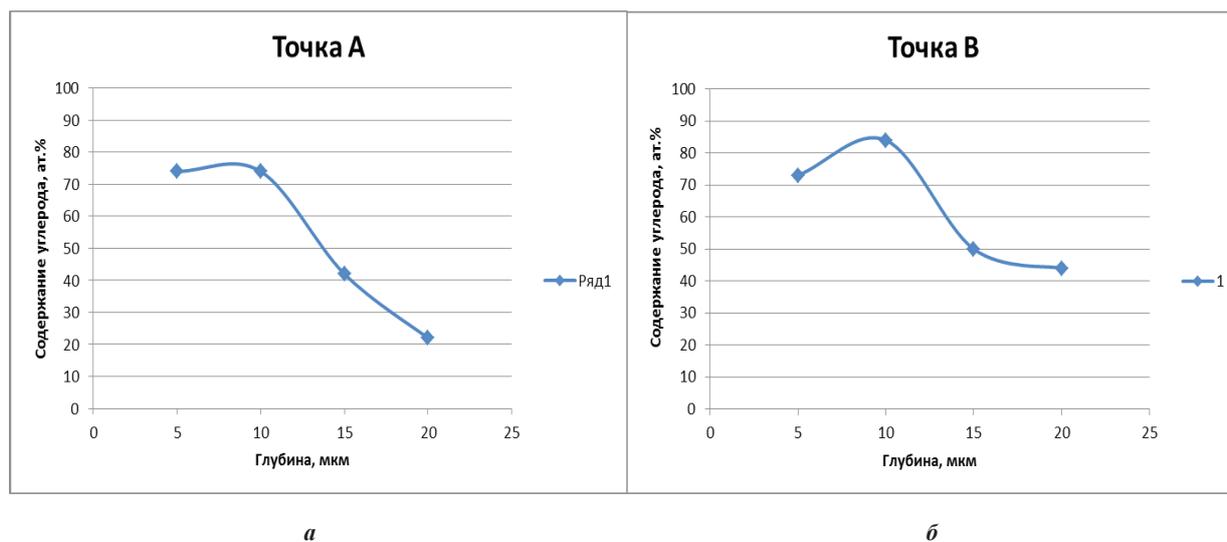


Рис. 5. Содержание углерода, внедрившегося в сталь на различную глубину

Действительно, как показано на рисунке 4, в поверхности трения наблюдаются участки со значительным (почти 90 ат. %) содержанием углерода (рис. 4а), и с низким содержанием (рис. 4б).

Еще более наглядная ситуация выявлена при анализе распределения углерода по сечению образца (рис. 5а, б). Участок А (рис. 5а) характеризует распределение наноалмаза в приповерхностном слое шириной 20 мкм, на расстоянии 10 мкм от поверхности содержится более 70 ат. % углерода. В то же время на участке В (рис. 5б) и после 20 мкм наблюдается заметное (до 40 ат. %) содержание углерода.

Таким образом, содержание углерода коррелирует с содержанием наноалмазных кристаллов в приповерхностном слое.

Заключение. Приведенные данные свидетельствуют, что обработка поверхности трения в масляной суспензии детонационного наноалмаза приводит к модификации поверхностного слоя металла (стали-3). Модифицированный слой представляет собой гетерофазную структуру, состоящую из кристаллов наноалмаза и металлической матрицы, в которой концентрация наноалмаза снижается от максимума до минимума на расстоянии примерно 10 мкм.

Библиографический список

1. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. — 2001. — Т. 70, № 7.
2. Андреев В.Д., Созин Ю.И. Структура ультрадисперсных алмазов // ФТТ. — 1999. — Т. 41, № 10.
3. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И. Структура алмазного нанокластера // ФТТ. — 1999. — Т. 41, № 4.
4. Богданов Д.Г., Макаров С.В., Плотников В.А. Десорбция примесей при нагреве детонационного наноалмаза // Письма в ЖТФ. — 2012. — Т. 38, № 4.
5. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Богданов Д.Г. Примесная подсистема детонационного наноалмаза // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2013. — № 4.
6. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // ФТТ. — 2004. — Т. 46, № 4.
7. 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.
8. Сенють В.Т., Мосунов Е.И. Исследование физико-механических свойств нанокристаллических материалов на основе ультрадисперсных алмазов // ФТТ. — 2004. — Т. 46, № 4.