

КОСМОНАВТИКА, ТРИБОЛОГИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ФУЛЛЕРЕНЫ И ИНТЕРКАЛЯТЫ, (ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ)

© 2011 А.Г. Стародубов

ВНИИТрансмаш, г. Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 10.11.2011

Статья носит обзорный характер и касается перспектив возможного применения фуллеренов и интеркалированных соединений в космической отрасли, как материалов с уникальными трибологическими свойствами.

Ключевые слова: космос, трибология, самоорганизация, графен, фуллерен, интеркаляция.

1. Введение.

Настоящая статья носит обзорный характер и связана с тем, какие перспективы можно было бы просмотреть в будущем, опираясь на некоторые достижения в современной науке и материаловедении.

Ввиду широты области, имя которой – трибология, изложение потребовалось выстраивать тезисно.

2. Общие положения.

Надёжность и долговечность автомобильного и других видов транспорта во многом обусловлены явлениями трения и изнашивания, происходящими в узлах машин.

Трение рассматривается как сила сопротивления относительному движению соприкасающихся тел при трогании с места, скольжении, качении, верчении, при смазке в гидродинамическом режиме, образовании на поверхностях тонких слоев в несколько молекул (граничная смазка) либо в отсутствие смазки (сухое трение).

Внутреннее трение в твёрдых, жидких и газообразных средах подробно изучено в аэро- и гидродинамике и связано с необратимым рассеянием механической энергии, т.е. её преобразованием во внутреннюю энергию.

В технике трение является инициатором деформационных, динамических, тепловых, акустических, электрических, адгезионных и других процессов, определяющих ресурс работоспособности узлов трения машин, их энергетику и эффективность.

Первичной проблемой при изучении трения является контактирование соприкасающихся поверхностей. В понятие контактирования входит взаимодействие поверхностей, принадлежащих твёрдым телам, под действием относительного смещения и сжимающих сил с учётом их отклонения от идеальной формы и влияния среды (газы и смазочные материалы), присутствующей в зоне контакта.

Отклонениями от идеальной формы, которые считаются макроскопическими, являются неплоскостность, извёрнутость, волнистость и т.п. Они обычно имеют масштаб, измеряемый в диапазоне $10^{-3} \div 10^{-4}$ м. Макроскопические неровности несут на

себе микронеровности, измеряемые на уровне $10^{-5} \div 10^{-6}$ м. В свою очередь микронеровности имеют субшероховатость порядка молекулярных размеров.

В основе представлений о фрикционном взаимодействии шероховатых поверхностей лежит понятие о площади соприкосновения трущихся тел [1].

3. Трибология и космонавтика.

Выдающимся достижением человечества XX века стал прорыв в космос. Очевидно, что специфика космического пространства предъявила особые требования, как к самим летательным аппаратам, так и к узлам и механизмам, которые отвечали за их исправную работу. Следующим шагом в освоении космоса явилось изучение ближайших к Земле планет, и в первую очередь, Луны.

Большая роль в этом принадлежит институту ВНИИТрансмаш, где под руководством А.Л. Кемурджиана был собран коллектив талантливых конструкторов, инженеров, учёных и организаторов, создавших ряд планетоходов, которые успешно отработали на поверхности Луны и внесли неоценимый вклад в развитие общемировой науки.

Помимо конструктивных задач, перед разработчиками луноходов стояли задачи обеспечения фрикционного функционирования деталей. Эта работа вылилась в мощное методическое исследование, начиная от теоретических разработок, касающихся понимания работы смазочных материалов, воздействия окружающей среды, исполнения конкретных узлов, заканчивая созданием огромной испытательной базы, для тестирования всех агрегатов.

Один только перечень поставленных задач позволяет получить некоторое представление о проделанной работе: произвести оптимальный выбор конструкционных и смазочных материалов; оценить необходимый минимум испытаний и стендового оборудования; оценить необходимость изыскания и разработки новых материалов и технологий, модернизации и разработки нового оборудования; произвести в соответствии с выбранной схемой необходимый комплекс испытаний по отработке пары трения применительно к условиям эксплуатации конкретного изделия. Наиболее полно и систематически данный материал изложен в работе [2].

4. Новые подходы и материалы к проблемам трения, самовосстанавливающиеся слои.

4.1. Самовосстанавливающиеся слои.

Трибология не может быть сведена только к задачам механики.

Физика, химия, металло- и материаловедение, термодинамика, теория теплопередач и ряд других наук и технологических дисциплин играют сложные и взаимосвязанные роли в определении общих условий внешнего трения и изнашивания твёрдых тел.

Если раньше считалось, что трение является только разрушительным процессом и обратное утверждение считалось невозможным, как и то, что можно создать узел трения, который бы не изнашивался.

На сегодняшний день установлено, что в открытых трибосистемах, которые постоянно получают из внешней среды отрицательную энтропию и вещество, могут возникать стационарные неравновесные состояния с высокой степенью организованности.

Узлы трения полностью подпадают под такое определение. Следовательно, создание безызносного узла трения не является теоретически абсурдным. На сегодняшний день наука и практика имеют массу подтверждений данному утверждению.

При трении происходят три взаимовлияющих процесса (триада И.В. Крагельского): взаимодействие поверхностей, изменение свойств поверхностей в результате взаимодействия и влияния окружающей среды, разрушение поверхностей вследствие 2-х предыдущих процессов.

Поэтому особая роль в понимании вопросов трения отводится поверхностным слоям.

Физико-механические параметры поверхностного слоя, его структура и напряжённое состояние, как правило, сильно отличаются от свойств всего объёма материала, т. к. у атомов поверхностного слоя остаются свободные связи и чтобы при таком несимметричном силовом поле атом кристалла находился в равновесии, необходимо иное, чем внутри кристалла расположение атомов самого верхнего слоя. Обнаружены исключительно высокая диффузионная подвижность атомов поверхностного слоя 0,1-0,3 мкм и реакционная способность материалов контактируемых при влиянии давления и деформации сдвига пар, и как следствие возможность модифицирования поверхностей вплоть до создания новых соединений и равновесных твёрдых растворов.

Крагельским и Гаркуновым была выдвинута теория об избирательном переносе – эффект безызносности. Впервые (1985г.) на примере трения медных сплавов о сталь в условиях граничной смазки, исключаяющей окисление меди, было показано, что трение может сопровождаться эволюционными процессами (самоорганизация), в результате которых разрушение поверхностей становится второстепенным. Главным выступает созидательный характер трения, который обусловлен обменом узла трения с внешней средой энергией и веществом, а также коллективным поведением ионов меди, из которых формируется тонкая медная плёнка, защищаю-

щая поверхности трения от изнашивания. Трение не может уничтожить плёнку, оно её создает. Происходит явление избирательного переноса - перенос меди на сталь и её обратного переноса, сопровождающегося уменьшением силы трения до жидкостного и приводящего к значительному снижению износа пары трения.

С развитием представлений об избирательном переносе - расширились границы проявления безызносности. Постепенно перешли на путь создания смазочных композиций и материалов, которые в комплексе с основой смазочного материала, способны вызвать режим возбуждения и саморегулирования процесса, т.е. активировать окислительно-восстановительные реакции в начале работы узла трения, обеспечивать их затухание в установленном режиме и способствовать выделению необходимых материалов для создания модифицированной структуры поверхности.

В 1984 г. защищено открытие "Эффект низкого трения гидратов по стали" (Т.Л. Маринич, В.И. Ревнивцев, Д.Н. Гаркунов). Суть его в том, что серпентиниты под действием контактного давления соприкасающихся поверхностей, внедряются в эти поверхности и инициируют процессы саморегуляции трения, снижая силу трения в несколько раз. Отмечается высокая стойкость против заедания и схватывания, способность к непрерывной модификации поверхностей. Так было объяснено явление увеличенного срока службы (до 6 раз) бурового инструмента при прохождении некоторых участков сверхглубокой скважины на Кольском полуострове, содержащих серпентиниты. Подобные явления отмечались и при измельченных кварцитах. Заявка на изобретение зарегистрирована ещё в 1969г. Т.е. существуют материалы или композиции, которые способны в паре трения при определенных условиях инициировать процессы самоорганизации трения по тому или иному принципу [3].

4.2. Новые подходы и материалы к проблемам трения.

Одним из самых популярных на данный момент материалов, которые широко обсуждаются в научном обществе, является графен. За «передовые опыты с двумерным материалом — графеном» А.К. Гейму и К.С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год [4]. Полученный объект, – графен, - чрезвычайно интересен, как с теоретической, так и с практической точки зрения. С теоретической – это материал, который в макроскопических размерах, может существовать самостоятельно как слой атомов. При этом он предельно интересен с точки зрения его геометрических и физико-химических свойств. Кроме того, он является той самой образующей, из которой строятся фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ). Переход на уровень нано- даёт уже перспективу перейти на уровень микро-, а затем и на всем понятный - макроскопический уровень, где можно что-то при-

винтить, приклеить и обработать.

Монослоем графита (графеном) начали заниматься давно. Проблема эта возникла из снижения каталитической активности большого числа материалов, проблемы первой стенки, и вообще устойчивости металлических конструкций работающих в науглероженной среде. Т. е. практика диктует свои задачи, которые следует решать. Одним из корифеев данной тематики считается А.Я. Тонтегоде, который вместе с Е.Н. Рутковым и Н.Р. Галлем посвятили этому явлению многочисленные исследования [5-7]. Существует ряд фундаментальных работ, выполненных японскими исследователями, одни из первых – [8, 9].

Графен – это слой углеродных атомов, расположенных в определённом геометрическом порядке, набор таких слоёв даёт всем известный материал графит. Важность этого материала, из-за его физико-технических свойств, для современной промышленности трудно переоценить [1]. Однако изучение и использование графена позволяет значительно углубить и расширить возможности применения графита, как рабочего материала. Дополнительно к этому, открывается возможность разработать ряд новых материалов с использованием свойств графена.

4.3. Монослой графита (графен), фуллерен.

Как уже отмечалось, геометрической модификацией графена можно рассматривать фуллерены и углеродные нанотрубки. Типичным представителем фуллерена является молекула C_{60} [10]. Набор таких молекул даёт макроскопический материал фуллерит. Фуллеренам и фуллеритам посвящено огромное количество литературы ввиду, опять-таки, их необычных физико-химических свойств.

С точки зрения трибологии – это материал, который имеет чрезвычайно низкую энергию межмолекулярного сцепления, что обусловлено насыщенностью электронных связей в молекуле C_{60} . В свою очередь, это даёт низкую энергию взаимодействия контактирующих (трущихся) поверхностей, если между ними находится фуллереновый материал. Таким образом, использование фуллеренов, как смазочного материала, делает их одним из самых перспективных веществ, используемых в качестве смазок. Аналогичные рассуждения можно провести и относительно УНТ, которые можно рассматривать, как свёрнутый в цилиндр графен.

4.4. Интеркалированные соединения.

Таким образом, перспективность развития нанотехнологий (к ним относятся перечисленные выше материалы) обуславливает актуальность создания и исследования слоистых систем с пониженной размерностью. Графит, с этой точки зрения, всегда рассматривался исследователями как типичный представитель этого класса объектов, который может быть использован в качестве матрицы для создания в межплоскостных пространствах двумерных упо-

рядоченных подсистем, состоящих либо из атомов произвольных элементов, либо из молекул различной степени сложности. Этим было обусловлено постоянное внимание исследователей к изучению процессов синтеза и особенностей электронной структуры соединений типа интеркалированного графита (графитидов металлов) [11]. Оставаясь слоистыми, они демонстрируют ряд интересных свойств, таких как сверхпроводимость, волны зарядовой плотности, высокая анизотропия электропроводности. В связи с вышесказанным, исследование взаимодействия поверхности графита с металлами с целью получения новых квазидвумерных структур и определения свойств этих соединений является важным в настоящее время. В нашей стране наиболее продвинутыми в этом направлении исследованиями, можно назвать работы, проводимые в лаборатории физической электроники СПбГУ, руководитель профессор В.К. Адамчук [12-16]. Безусловно, применение интеркалированных соединений в трибологии открывает ряд новых перспектив. В качестве примера можно рассмотреть системы $MG/Ag/Ni$, $MG/Cu/Ni$ и $MG/Au/Ni$, где MG – это монослой графита (графен), а остальные элементы обозначены общепринятым образом. Известно, что плоскость графита обладает слабыми адгезионными свойствами, что в частности объясняет использование его как антифрикционного средства. В то же время материалы Ag , Cu , Au – также используются в качестве материалов, которые понижают коэффициент трения. На основе этих веществ создано многочисленное количество бронз, латуней и сплавов, используемых в парах сухого трения, сепараторах подшипников и т.д. Никель является одним из основных элементов широкого набора сортов сталей. Поэтому, такого рода триада (монослой-пассиватор-сталь) является практически направленной на применение её в эксплуатации.

Ниже приводятся фотоэлектронные спектры (ФЭС), на которых постадийно можно наблюдать за изменениями в системе в процессе интеркаляции атомов Ag , Cu , Au под монослой графита, созданного на грани кристалла $Ni(111)$ [17]. В нашем случае интересен тот энергетический сдвиг пика π -состояний графена, сформированного на $Ni(111)$, который возникает в тот момент, когда атомы пассивирующего металла оказываются в слое между никелем и монослоем графита (GM). Это смещение отмечено на рисунках (рис.1-4.) двумя вертикальными линиями: слева – исходное состояние, справа – процесс интеркаляции завершён. Смещение пика происходит в сторону уменьшения энергии связи, т.е. внедрение атомов этих металлов приводит к ослаблению взаимодействия графена с подложкой (т.е. с никелем). Примечательно, что появление слоя Ag между графеном и Ni приводит к энергии сцепления графена с подслоем серебра почти такой же, как и энергия сцепления между моно-

слоями графита в графитовой матрице (смещение составляет $\approx 1,1-1,2$ eV). Для Cu – это смещение со-

ставляет $\approx 1,8-1,9$ eV, а для Au – оно приблизительно 2,1-2,2eV.

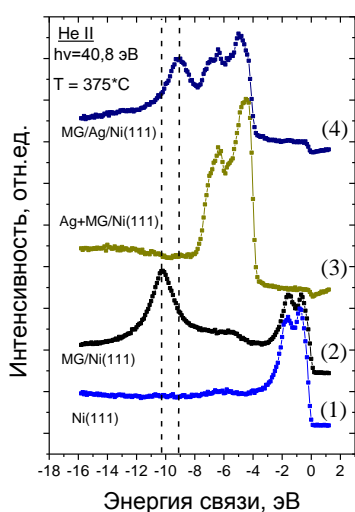


Рис.1. Изменения ФЭС при формировании системы MG/Ag/Ni(111): (1) – Ni(111), (2) – MG/Ni(111), (3) –MG/Ni(111) +Ag(11ML), (4) – то же, что и (3), но прогрета до температуры 3750C. hv=40,8eV, нормальная эмиссия.

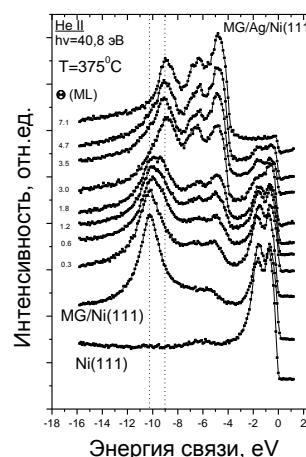


Рис.2. Изменения ФЭС при формировании системы MG/Ag/Ni(111), по мере увеличения суммарной концентрации Θ .Отжиг до T=375°C, hv=40,8eV, нормальная эмиссия.

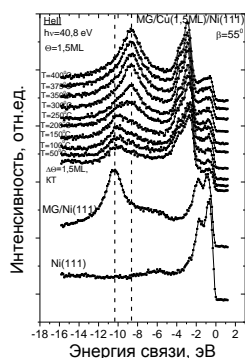


Рис.3. Изменения ФЭС при формировании системы GML/Cu(1,5ML)/Ni(111). Отжиг до T=400°C, hv=40,8eV, нормальная эмиссия.

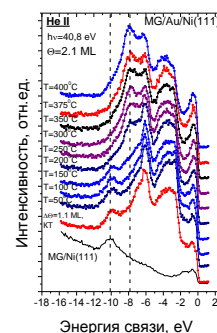


Рис.4. Изменения ФЭС при формировании системы GML/Cu(1,5ML)/Ni(111). Отжиг до T=400°C, hv=40,8eV, нормальная эмиссия.

Таким образом, появление атомов пассивирующего слоя служит причиной уменьшения энергии связи между графеном и подложкой, что приводит к сцеплению монослоя графита с металлом меньшему, чем в случае сцепления слоёв в объёмном графите (для Ag – меньше на $\approx 0,1$ eV, для Cu – на $\approx 0,7$ eV, для Au – на $\approx 1,0$ eV). Эти рассуждения наглядно показывают, насколько может быть велика роль присадок [1], содержащих эти элементы в случае повышения трибологических свойств материалов или смазок. С точки зрения управляемости свойств (в том числе и трибологических) графена на поверхности металла, интересен эксперимент, в котором в вакууме на поверхность монокристалла W(110) был нанесён слой Ni, с последующим прогревом [18]. Эта операция дала возможность сформировать слой Ni ориентированный наружу гранью (111). Требовалось ответить на вопрос: удастся ли в этом случае

получить интеркалированную систему? Трудность заключалась в том, что вольфрам обладает сильной каталитической активностью по отношению к углеродсодержащим веществам, и, как правило, даёт карбид на своей поверхности даже при комнатной температуре. Поэтому прежде необходимо было выяснить – удастся ли нейтрализовать действие вольфрамовой подложки с тем, чтобы перейти к созданию интеркалированной системы. На очищенную поверхность вольфрама было напылено 120Å никеля, после чего был произведен отжиг до температуры 900°C. Анализ картин дифракции медленных электронов и ФЭС показали, что действие подложки вольфрама нейтрализовано и можно переходить к интеркаляции. В качестве внедряемого вещества было выбрано серебро. В результате стандартной процедуры (напыление-отжиг) была сформирована новая система графен-серебро-никель-вольфрам

(GML/Ag/Ni/W). Создание такой системы позволяет ориентироваться на разработку новых пар трения, с использованием различных несущих конструктивных материалов (в качестве подложки), сосредотачиваясь исключительно на поверхностных свойствах материалов. Несмотря на кажущуюся сложность приготовления таких систем, их применение в космической отрасли может быть оправдано малыми весовыми характеристиками, поскольку нанесённый слой имеет значительно меньший вес по сравнению с объёмным. Более того, поскольку пары трения организованные подобным образом не требуют жидкофазной составляющей, придаёт им ещё большую привлекательность.

5. Заключение.

Использование новых материалов, таких как фуллериты и интеркалированные соединения, позволяют развить новые направления в трибологии. Есть все основания полагать, что применение их трибологических свойств в космической отрасли поможет находить наиболее оптимальные инженерно-конструкторские решения, при создании машин и механизмов, работающих на орбите. К примеру, известна проблема наведения механического устройства при малых скоростях (т.н. переход покоя-движение), когда слежение за объектом становится прерывистым из-за разницы коэф-фициентов трения в состоянии покоя и в движении. Возможно, что в условиях невесомости, обсуждавшиеся материалы были бы наиболее приемлемыми. Для дальнейших исследований данного вопроса необходимо разработать проект по восстановлению триботехнической базы и, используя тот задел, который имеется на сегодняшний день в институте, продолжить работу по изысканию новых трибологических решений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.И. Беркович, Д.Г. Громаковский, Трибология. Физические основы, механика и технические приложения; Учебник для вузов, под ред. Д.Г. Громаковского; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, (2000), 268 с.
2. В.М. Тарасов, М.И. Маленков, Финальный научно-технический отчёт по проекту ISTC 1214-98 «Технические аспекты применения долговечных смазочных материалов в космических механизмах»; ОАО «ВНИИТРАНСМАШ», ноябрь, (1999).
3. Служба информации ОАО "НПП "РАДИЙ"; <http://www.radiy-niod.ru/ru/niod/tribo.html>.

4. The Nobel Prize in Physics 2010 (англ.). NobelPrize.org.
5. А.Я. Тонтегоде, Graphite on the surfaces of transition metals. Prog.Surf.Sci., 38, 201 (1974).
6. Е.В. Рутьков, Двумерная плёнка графита на поверхности переходных металлов, Док. Дисс., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, РАН, С-Петербург (1995).
7. Н.П. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я.Тон-тегоде, М.М.Юсуфов, Применение молекул C₆₀ для глубокого науглероживания рения в условиях сверхвысокого вакуума; Письма в ЖТФ, 23, №23, 26 (1997).
8. A. Nagashima, K. Nuka, K. Sato, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani, Electronic structure of monolayer graphite on some transition metal carbide surfaces; Surf.Sci.Lett., 287-288, 609 (1993).
9. A.Nagashima, Ntejima, and C.Oshima, Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems. Phys.Rev.B, 50, N23, 17487 (1994).
10. R.F. Gurl and R.E. Smalley, Fullerenes, Scientific American, October, 32 (1992).
11. M.S. Dresselhaus, G.Dresselhaus and J.E.Fisher, Graphite intercalation compounds: electronic properties in the dilute limit; Phys.Rev.B, 15, 3180 (1997).
12. Yu.S.Dedkov, A.M.Shikin, and V.K.Adamchuk, S.L.Molodtsov and C.Laubschat, A.Bauer and G.Kaindl, Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111). Phys.Rev.B, 64, 035405 (2001).
13. А.М.Шикин, М.В.Пойгин, Ю.С. Дедков, С.Л.Молодцов, В.К.Адамчук, Формирование интеркалятоподобных систем на основе монослоев графита и иттербия на поверхности Ni(111). ФТТ, 42, №6, 1134 (2000).
14. А.М.Шикин, Г.В.Прудникова, В.К.Адамчук, W.-H.Soe, K.-H.Rieder, S.L.Molodtsov, C.Laubschat, Synthesis of graphite monolayer stripes on stepped Ni(771) surface. ФТТ, 44, №4, 652 (2002).
15. V.A.Mozhayskiy, A.Yu.Varykhalov, A.G.Starodoubov, A.M.Shikin, S.I.Fedoseenko, and V.K.Adamchuk, Formation of mono-atomic carbon layers on Ni(111) by means of organic-gas cracking and by thermal decomposition of fullerenes in thin film. Phys.Low-Dim.Struct., 1/2, 105-114 (2003).
16. А.Г.Стародубов, М.А.Медвецкий, А.М.Шикин, Г.В.Прудникова, В.К.Адамчук, Интеркаляция благородных металлов под монослой графита на поверхности Ni(111), ФТТ, №4, 44, 656(2002).
17. А.Г. Стародубов, Интеркаляция благородных металлов: Ag, Au, Cu, под монослой графита на Ni(111); Автореф. дисс. к.ф.-м.н., СПбГУ, (2003).
18. A. Starodoubov, A. Loza, D. Popov, and V.K. Adamchuk; E. Schierle, H. Ott, C. Schüssler-Langeheine, E. Weschke, and G. Kaindl; D. Vyalikh, S. Molodtsov; Electronic structure of two-dimensional intercalated system: Ag-atoms between graphite monolayer and a Ni- film on W(110), BESSY-report, Contributions for Highlights, 37 (2002).

ASTRONAUTICS, TRIBOLOGY AND NEW MATERIALS: FULLERENES AND INTERCALATED COMPOUNDS,(PROSPECTS OF USING)

© 2011 A. Starodoubov.

VNIITransmash, St. Petersburg

This paper is an overview about the prospects of possible using of fullerenes and intercalated compounds in astronautic industry as material with unique tribology properties

Key words: Astronautics, tribology, self-organization, graphene, fullerene, intercalation.

Starodoubov Arcady, the candidate of physical and mathematical sciences, the senior research assistant. E-mail: arkstar1@mail.ru