

7. Wpływ kształtu i sposobu syntezy nanocząstek na własności tribologiczne

7.1. Dobór rodzaju nanocząstek

Głównymi przesłankami do zastosowania stałej powłoki smarnej w nowoczesnych rozwiązaniach technicznych, zwłaszcza w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym oraz dla innych elementów pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych, są niska wytrzymałość na ścinanie pomimo dużej spójności i przyczepności do podłoża, długotrwała stabilność w danych roboczych warunkach środowiskowych oraz długotrwała kompatybilność z podłożem. Aby zrozumieć korzyści płynące z zastosowania nanocząsteczkowych smarów stałych, i w końcu, aby zapewnić lepsze smarowanie smarem stałym, konieczne jest scharakteryzowanie właściwości fizycznych, chemicznych, topograficznych, mechanicznych oraz tribologicznych tych nano i mikrocząstek smarów stałych, warstw smarujących i podłoży. Właściwości te nie mogą być w dużym stopniu uzależnione od warunków środowiskowych, w szczególności od podwyższonych temperatur, podciśnienia, jonów, promieniowania, gazów, pyłów i wody. Problemy charakterystyczne dla tribologii należy rozpatrywać z punktu widzenia końcowych użytkowników tych materiałów.

Stałe nanocząstki smarujące są obecnie produkowane różnymi technologiami, a ich zastosowanie jako dodatków do olejów zostało potwierdzone [86]. Na interakcje zachodzące między ruchomymi powierzchniami i środkiem smarującym, z punktu widzenia zjawisk chemicznych, wpływa wiele czynników. Dodatki chemiczne są dobierane w celu poprawienia bazowej wydajności oleju. Efektywność stałych dodatków smarujących zależy od właściwości chemicznych oleju bazowego, zdolności do tworzenia warstwy stałego środka smarującego, właściwości powierzchni materiału oraz warunków pracy. W porównaniu z hydrodynamicznym i elastohydrodynamicznym smarowaniem, tarcie i zużycie w mieszanych i skrajnych warunkach są najtrudniejsze do kontrolowania. Przez lata, w celu kontrolowania zużycia, w skrajnych warunkach granicznych dodawano związki zawierające chlor, fosfor i/lub siarkę. Zastosowanie stałych środków smarujących, szczególnie nieorganicznych nanocząstek WS_2 i MoS_2 , podobnych do fullerenów (IF), zsyntetyzowanych na początku w reakcjach gazowo-stałych w dość wysokich temperaturach ($1000^\circ C$) [87, 88], jest stosunkowo efektywne, co zostało wykazane [86]. Zwykle doskonała wydajność tribologiczna stałych nanocząstek smarujących IF jest

przypisywana obojętności chemicznej oraz zaokrąglonym, wklęsłym strukturom klatkowym nieorganicznych fullerenów. Z drugiej strony, cienkie warstwy nanocząstek IF-MoS₂ wykazały bardzo niskie tarcie (współczynnik tarcia około 0,008) i zużycie [89]. Te wyjątkowe właściwości są przypisywane obecności zakrzywionych płaszczyzn S-Mo-S, zapobiegających utlenianiu i chroniących powleczonej strukturę. Jednak rzeczywiste mechanizmy bardzo niskiego tarcia nanocząstek IF na połączeniu lub osadzeniu ich w stałej matrycy nie są w pełni rozpoznane, i muszą zostać poddane dalszym badaniom.

Niektórzy autorzy uważają, że współczynnik tarcia jest kontrolowany przez poślizg między powierzchniami IF-MoS₂, jeśli zaokrąglone klatki są tylko spłaszczone, lub między warstwami MoS₂, jeśli klatki są otwarte [90]. Tak więc właściwości tribologiczne są zarządzane przez rozwarstwianie i niszczenie nanocząstek MoS₂. Zniszczenie struktur IF przez odkształcenie zostało zaobserwowane przy użyciu mikroskopu elektronowego transmisyjnego [91] i przypisane wpływowi ciśnienia i ścinania. Wysokie ciśnienie styku wytwarza naprężenia normalne, a poślizg naprężenia ścinające, co spłaszcza i ścina IF-MoS₂. Z tego względu uważa się, że istnieje obciążenie graniczne nanocząsteczkowego smarowania. Poza tą granicą warunki tarcia i zużycie pogarszają się, gdyż nanocząstki IF są odkształcane i następuje ich otwarcie, zanika zamknięta struktura nanocząstek IF [91]. Jednak rzeczywiste naprężenia stykowe są definiowane przez rzeczywistą powierzchnię styku, będącą głównym składnikiem siły tarcia. Określanie tej powierzchni jest oparte na modelowaniu zachowania styku pojedynczej sferycznej nierówności, które jest następnie używane w modelu statystycznym styku wielu nierówności [92]. Tak więc oszacowanie faktycznej granicy naprężeń stykowych wydaje się być trudne. Zaokrąglony kształt i chemiczna obojętność są głównymi cechami, decydującymi o doskonałych właściwościach tribologicznych nanocząstek WS₂IF [93].

W niniejszych badaniach porównanie właściwości tribologicznych nanocząstek WS₂IF, wytworzonych poprzez termiczną syntezę (CVC – Chemical Vapor Condensation) i naturalnych nanocząstek WS₂, wytworzonych przez mielenie, zostało przeprowadzone przy użyciu testera T-05 (pierścień-blok), a uzyskane dane posłużą do oceny i określenia mechanizmów smarowania. Przygotowano 5% mieszanek WS₂. Badania współczynnika tarcia i zużycie, wykonano przy użyciu urządzenia T-05 w konfiguracji pierścień-blok, w warunkach mieszanego i granicznego smarowania. Prędkość przesuwu wynosiła 0,44 m/s, a obciążenie normalne 300 N (tablica 9). Pierścienie i bloki były wykonane ze stali narzędziowej o twardości 60 HRC. Analiza została przeprowadzona przy parametrach badania, podobnych do użytych w [86], z dostępnym

w handlu olejem NT100 jako nośnikiem. Ta klasa olei, ze względu na dobre właściwości smarne i odporność termiczną, jest zwykle stosowana jako oleje impregnacyjne dla porowatych łożysk ślizgowych. Określono współczynnik tarcia, zużycie i chropowatość powierzchni. Wyniki przedstawiono w tablicy 9. Wielkość śladu zużycia została zbadana przy użyciu mikroskopu optycznego. Zużyte powierzchnie próbek po tarcii zostały poddane analizie przy użyciu mikroskopu skaningowego. Skład chemiczny warstwy powierzchniowej określono przy pomocy spektroskopu z dyspersją energii oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej.

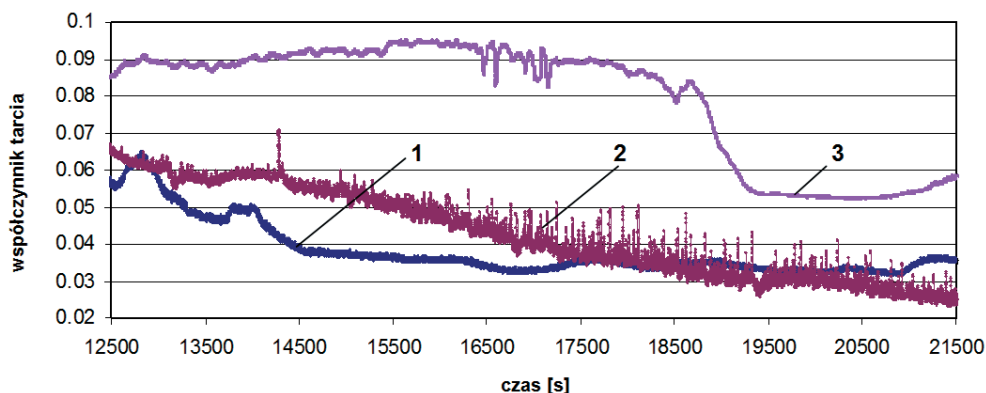
Przeprowadzono szereg badań tarcia i zużycia, mających na celu ocenę dwóch rodzajów nanocząstek jako dodatków do środków smarujących. Tablica 9 przedstawia wyniki badań tarcia i zużycia w konfiguracji pierścienia-blok NT100 z dodatkiem nanocząstek w stężeniu 5% w stosunku wagowym. Ewidentne jest, że nanocząstki mogą znacząco poprawić właściwości tribologiczne oleju bazowego: ślad zużycia na bloku jest widocznie mniejszy przy wprowadzeniu nanocząstek do oleju, a odporność na zużycie oleju bazowego z nanocząstkami IF jest lepsza, niż z nanocząstkami mielonymi.

Tablica 9. Wyniki badań z próby tarcia środków smarujących pary trącej pierścienia-blok

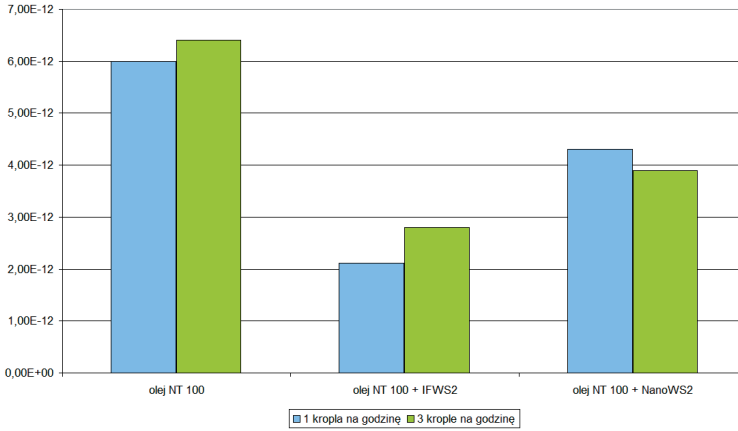
Parametry doświadczalne				Zbadane środki smarujące			
Parametry podawania środka, g/h	Prędkość, ms ⁻¹	Nominalne obciążenie, N	Chropowatość pierścienia/bloku, R _a , μm	Zarejestrowane parametry	Olej NT100	Olej + IF WS ₂	Olej + 2H WS ₂
0,06	0,44	300	0,18/0,3	Współczynnik Tarcia, μ	0,035	0,03	0,045
				Zużycie 10 ⁻¹² , mm ³ /mm ² *N	6,4	2,9	4,3
				Chropowatość pierścienia/bloku po badaniu, R _a , μm	0,12/0,42	0,08/0,3	0,10/0,35
0,01	0,44	300	0,18/0,3	Współczynnik tarcia, μ	0,04	0,03	0,045
				Zużycie 10 ⁻¹² , mm ³ /mm ² *N	8,0	3,3	5,5
				Chropowatość pierścienia/bloku po badaniu, R _a , μm	0,2/0,5	0,1/ 0,3	0,1/0,3

Rysunek 38 przedstawia wahania współczynnika tarcia dla badanych trzech rodzajów środków smarujących. W atmosferze otoczenia współczynniki tarcia między stalowym blokiem i pierścieniem zmniejszają się, gdy na pierścień nakładany jest olej lub zawiesina stałych nanocząstek smarujących w medium (nośniku). Zawiesina nanocząstek IF-WS₂ wykazuje najniższy współczynnik tarcia, który jest względnie stabilny w czasie całego eksperymentu. Uzyskano podobne [86] dane dla nanocząstek IF-WS₂, potwierdzające ich wpływ na tarcie. Należy zauważyć, że wielkość współczynnika tarcia dla oleju jest podobny jak dla IF-WS₂. Płytkowe nanocząstki WS₂ wykazują nieco wyższe współczynniki tarcia. Różnica właściwości tribologicznych pomiędzy IF-WS₂ i płytkami 2H-WS₂ wynika z mikrostruktury w skali molekularnej (wiązania nienasycone). Struktury są zamkniętymi sferycznymi powłokami dla IF-WS₂ i płaszczyznami dla 2H-WS₂ (2H-WS₂ – komercyjny proszek WS₂). Zamknięta struktura IF-WS₂ powinna prowadzić do słabej interakcji ze współpracującymi materiałami [87, 88] wytwarzając słabe wiązanie międzycząsteczkowe, podczas gdy płaska struktura grafitu wytwarza wiązania nienasycone, zwiększające reakcje międzycząsteczkowe.

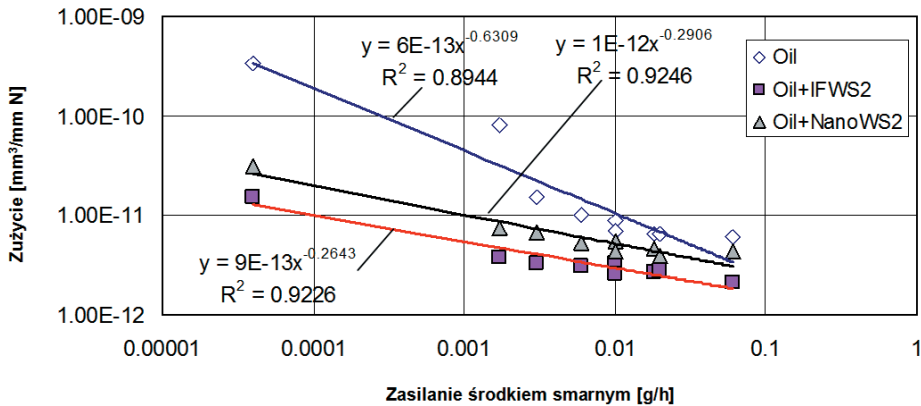
Słabe wiązania międzycząsteczkowe IF-WS₂ należy uznać jako zaletę, powoduje to bowiem bardzo małe zużycie. Wahania parametrów zużycia są przedstawione na rysunkach 39 i 40. Przede wszystkim, nanocząstki IF-WS₂ wydają się łatwiej tworzyć stałą warstwę smarującą niż 2H-WS₂. Z tego względu zmniejszenie zawartości nanocząstek na połączeniu z powodu



Rysunek 38. Zmiany współczynnika tarcia podczas jednego okresu między podawaniem kropli oleju. Prędkość podawania środka smarującego – 0,02g/h (1 kropla co 3 godziny, waga kropli 0,06 g); 1 – nanocząstki IF uzyskane przy pomocy syntezy CVC; 2 – mieszanina nano- i mikrocząstek uzyskana techniką rozwarstwiania obrotowego i mielenia; 3 – olej NT100 [badania własne]



Rysunek 39. Wartości zużycia dla różnych rodzajów środków smarujących (waga kropli 0,06 g) [badania własne]



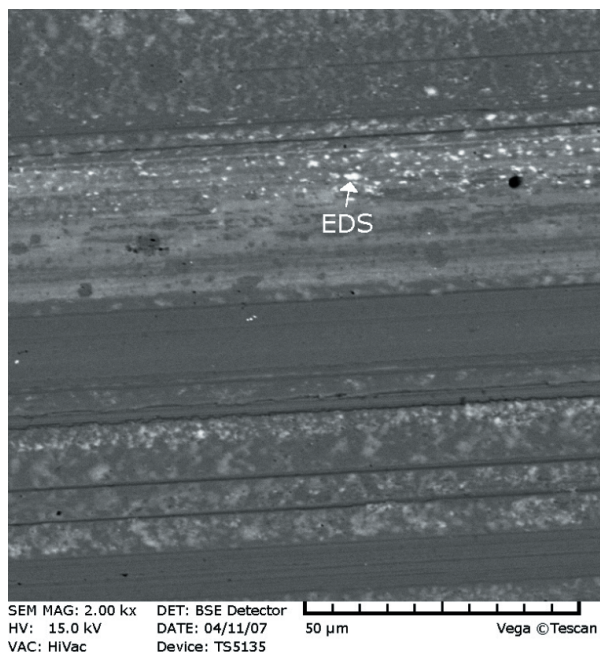
Rysunek 40. Zależność zużycia od prędkości podawania środka smarującego [badania własne]

zmiany wielkości dozowania środka smarującego nie zwiększa znacząco zużycia w przypadku stosowania nanocząstek IF-WS₂ (rys. 40). Po drugie, empiryczna zależność „zużycie-wielkość dozowania” charakteryzuje się lepszą stabilnością dla stałych cząstek niż dla czystego oleju. Oznacza to, że powstawanie warstwy smarującej zależy od stężenia WS₂ na powierzchni.

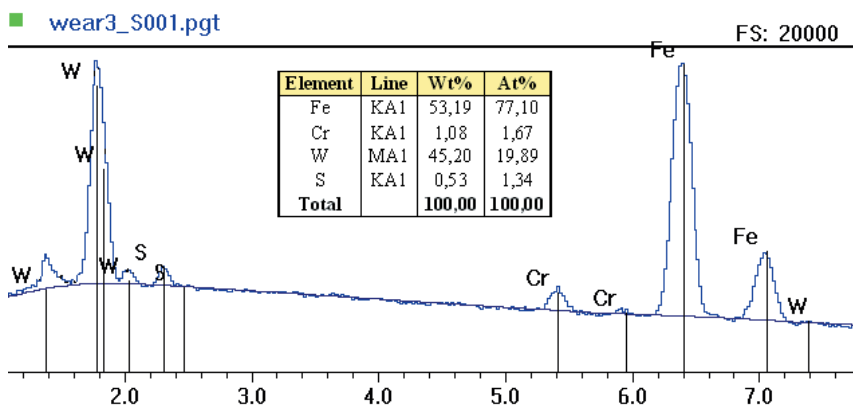
7.1.1. Analiza wyników badań

Można założyć, że delaminacja (rozwarstwienie) cząstek WS₂ i obecność nanocząstek podobnych do grafenów na styku pozwala na uzyskanie najbardziej optymalnych warunków ciągłego wytwarzania stałej warstwy smarującej. Wyniki przedstawiono na rysunku 41.

a)



b)

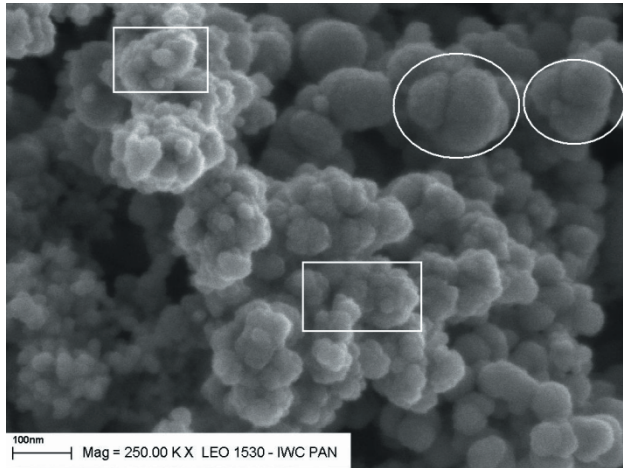


Rysunek 41. Delaminacja nanocząstek IF i tworzenie stałej powłoki smarującej: a) obraz SEM zużytej powierzchni po próbach tarcia, b) widma EDS powłoki [badania własne]

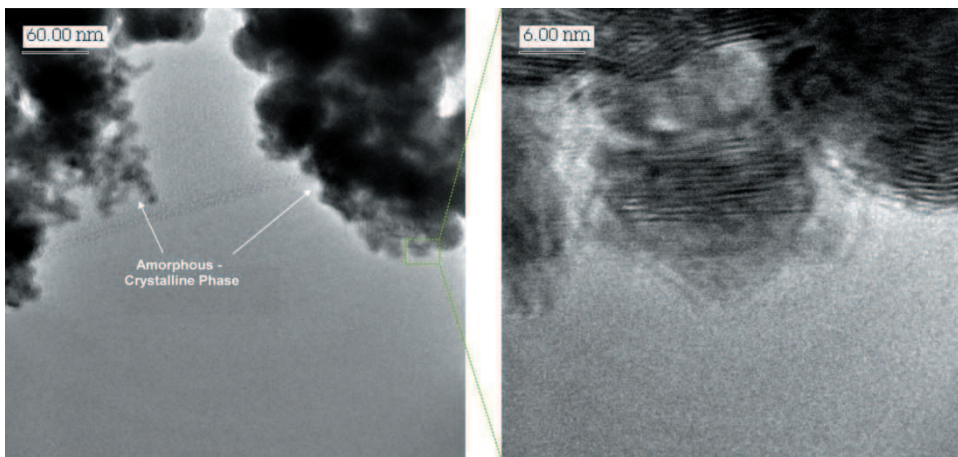
Stale warstwy smarujące są wyraźnie widoczne na obrazach z mikroskopu skaningowego. Analiza spektroskopowa z dyspersją energii ujawnia obecność w warstwie wolframu i siarki.

Na podstawie analizy HRTEM można założyć, że zsyntetyzowany materiał jest nanokompozytem, w którym nanocząstki IF-WS₂ są osadzone w amorficzno-kryształicznej matrycy WS₂, zawierającej warstwy podobne do grafenów o grubości około 5-10 nm. Rysunek 42 przedstawia

obraz z mikroskopu skaningowego wysokiej rozdzielczości nanocząstek IF-MoS₂, wytworzonych przy użyciu syntezy CVC. Niektóre z nanocząstek IF-MoS₂ tworzyły skupiska (zaznaczone okręgi na rysunku 42). Tego rodzaju skupiska są dość powszechną cechą nanocząstek, gdyż siły Van der Waalsa są w stanie grupować niektóre z nich. Materiał otaczający skupiska IF-MoS₂ (białe kwadraty na rysunku 42) wydaje się być w fazie amorficznej.



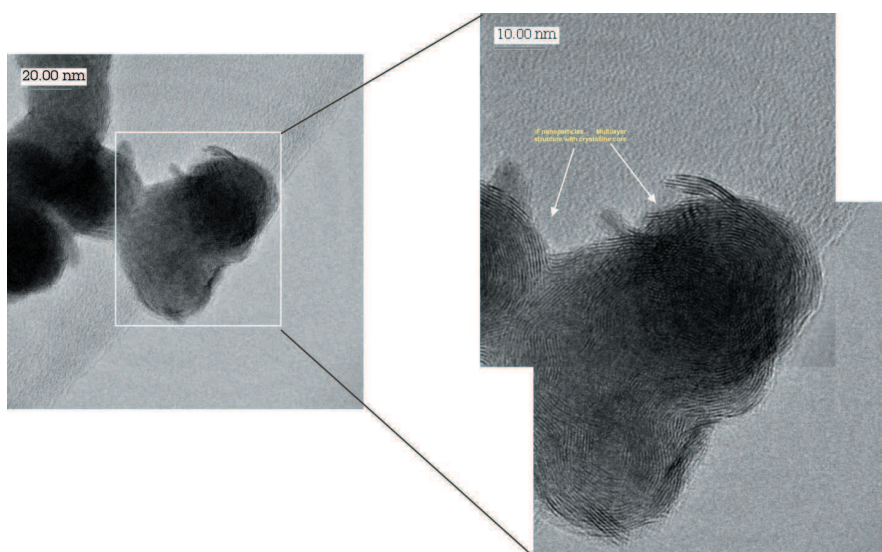
Rysunek 42. Obraz HRSEM nanocząstek I otrzymanych przy użyciu syntezy CVC. Skupiska nanocząstek składają się głównie z nanocząstek rozmiaru 50-70 nm (białe okręgi). Niektóre z nanocząstek są wbudowane w amorficzną matrycę (białe kwadraty) [badania własne]



Rysunek 43. Obraz HRTEM grafenopodobnych nanocząstek IF-WS₂ i płytek [badania własne]

Badany materiał poddano dalszej obserwacji przy użyciu mikroskopu transmisyjnego wysokiej rozdzielczości (rys. 43 i 44). Ustalono, że zsyntetyzowany materiał jest nanokompozytem, w którym nanocząstki IF-WS₂ są osadzone w amorficzno-krystalicznej matrycy WS₂ (rys. 43). Rysunek 43 przedstawia obraz tej matrycy w większym powiększeniu. Podobne dane zostały przedstawione w [90] dla nieorganicznych cząstek MoS₂ podobnych do fullerenów, osadzonych w amorficznej matrycy.

Faza amorficzno-krystaliczna składa się z podobnych do grafenu warstw o grubości około 5-10 nm. Jak pokazano w opracowaniach [94, 95], grafen – nowy rodzaj materiału – może być wytworzony przez pocieranie małych fragmentów jego prekursora, grafitu, o twardą powierzchnię w celu oddzielenia płatków węgla. Nie jest to łatwy proces, gdyż poszczególne warstwy mają tendencję do sklejania się ze sobą. Można założyć że warstwy podobne do grafenu można wytworzyć podczas syntezy lub mielenia dwusiarczków. Rysunek 43 potwierdza to założenie. Wydaje się być intrygujące, że stężenie warstw podobnych do grafenu w nanokompozycie IF-WS₂ jest tak wysokie. Tak więc uzasadnione wydaje się oczekiwanie na określony wpływ tych cząstek na proces tarcia. Rysunek 44 przedstawia obraz nanocząstek IF z mikroskopu transmisyjnego wysokiej rozdzielczości, uzyskany z nanokompozytu IF-WS₂ (nanocząstki są pokazane w prostokątnej wstawce). Mają one zaokrąglony kształt z pewnymi defektami na powierzchni. Wyraźnie widoczna jest też wielowarstwowa struktura z krystalicznym rdzeniem.

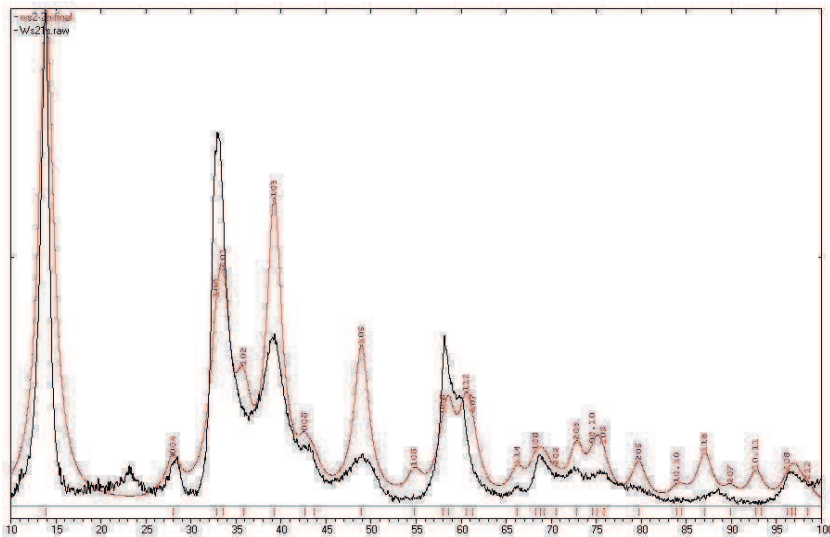


Rysunek 44. Obraz HRTEM skupionych nanocząstek IF-WS₂ wielkości 50-70 nm [badania własne]

Wyniki badania rentgenowskiego ujawniają niektóre właściwości struktury krystalicznej WS_2 . Porównanie danych eksperymentalnych z teoretycznymi spektrami rentgenowskimi pokazano na rysunku 45. Zgodność ilości maksimów dyfrakcyjnych jest dobra, choć widoczne są znaczące różnice względnej intensywności określonych odbić. W niektórych próbkach WS_2 brakuje szeregu „teoretycznych” szczytów, a odbicie (009), położone w pobliżu 49° jest w widoczny sposób przemieszczone. Ostatni wskazuje na efekt „zginania” w wyniku tworzenia cząstek IF, podobny do tego, który przedstawił Tenne i inni [87, 88].

W celu oszacowania parametrów sieci krystalicznej i wielkości ziaren dopasowano spektra rentgenowskich odbić. Uzyskane wyniki sieci są następujące: próbka 1: $a = 0,3162$ nm, $c = 1,2726$ nm, $c_0 = 0,6363$ nm; próbka 2: $a = 0,3208$ nm, $c = 1,9104$ nm, $c_0 = 0,6368$ nm. Można zauważyć, że odległości między warstwami są identyczne (w granicach błędu) dla obu próbek, podczas gdy odległości w płaszczyznach warstw różnią się znacząco.

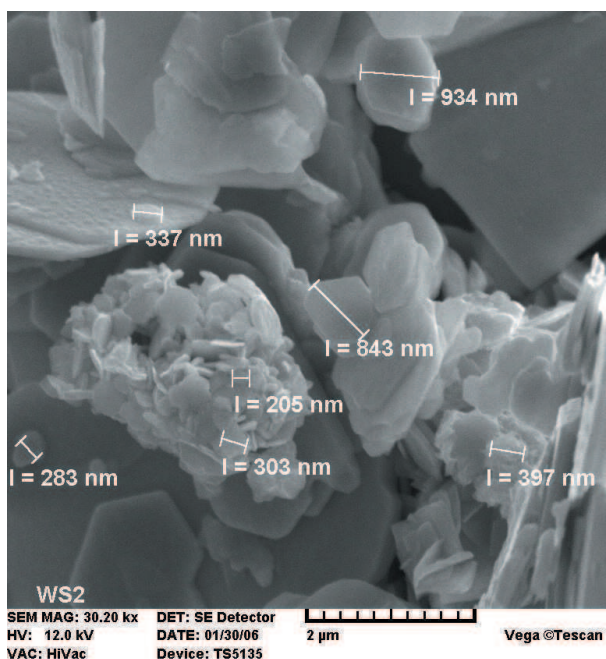
Wielkości ziaren krystalicznych można zidentyfikować na podstawie szerokości szczytów dyfrakcyjnych przy użyciu równania Sherrera. Szerokości uzyskane z dopasowania wykazują znaczące rozproszenie: od $1,5$ do 3° w próbce 1 i od $1,5$ do 2° w próbce 2. Średnia wielkość ziaren krystalicznych może być więc ostrożnie oszacowana na 3-5 nm. Wynik ten jest zgodny z założeniem obecności podobnych do grafenów warstw WS_2 w badanym nanokompozycie.



Rysunek 45. Analiza XRD zsyntetyzowanego nanokompozycyjnego proszku WS_2 przy użyciu CVC [badania własne]

Ostry kształt szczytów (rys. 45) może również sugerować większe rozproszenie rozmiarów w kierunku dużych ziaren. Podane wielkości powinny być traktowane jedynie jako dolne oszacowanie. Obecność błędów ułożenia i innych defektów (brak okresowości) w strukturze powoduje rozszerzenie szczytów dyfrakcyjnych, co może znacząco zmniejszać wielkość ziaren krystalicznych, ustaloną przy użyciu metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Najbardziej prawdopodobną przyczyną braku zgodności intensywności eksperymentalnych i teoretycznych jest pojawienie się błędów w „upakowaniu” warstw. Powodują one brak okresowości sieci krystalicznej w kierunku osi „c”, i w konsekwencji zmiany intensywności i szerokości szczytów dyfrakcyjnych. Obecność błędów ułożenia jest typowa dla warstwowych struktur MX_2 – np. CdI_2 , CdCl_2 . Można zauważyć, iż struktury nanokrystaliczne mają większą tendencję do tworzenia błędów ułożenia [94].

Główny wniosek z badania mikroskopem transmisyjnym i metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego jest taki, że nanokompozyt WS_2 zsyntetyzowany poprzez CVC składa się z mieszaniny nanocząstek IF w matrycy amorficzno-krystalicznej, zawierającej nanocząstki podobne do grafenów.



Rysunek 46. Obraz SEM zmielonych płytek komercyjnego proszku WS_2 . Grubość płytek wynosi około 20-200 nm [badania własne]

Dla porównania mieszaniny nano- i mikrocząstek WS_2 opracowano metodę obrotowego rozwarstwiania i mielenia, pozwalającą na uzyskanie z naturalnego dwusiarczku proszków z zawartością nanocząstek (rys. 46). Grubość nanopłytek wynosi około 20-200 nm, a ich średnica wynosi około 0,2-1,2 μm .

7.2. Opracowanie technologii wytwarzania siarczkowych nanocząstek grafenopodobnych

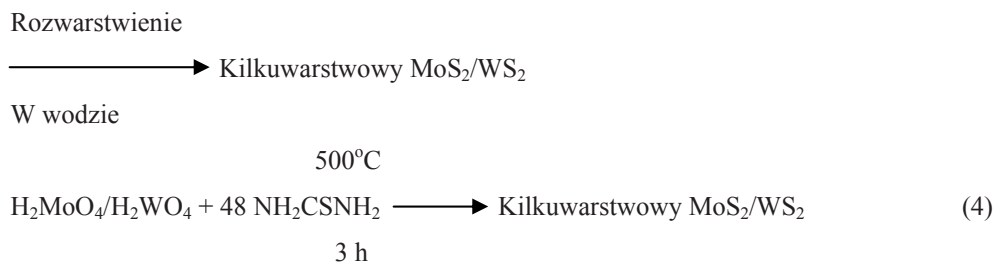
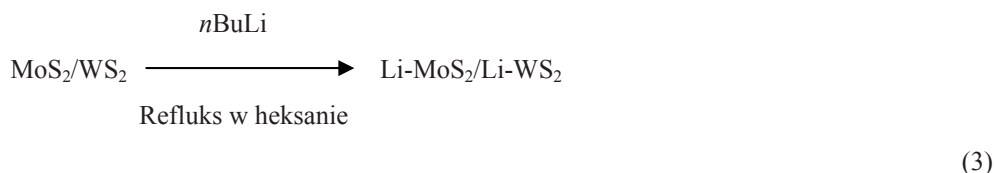
7.2.1. Grafeny i grafenopodobne nanocząstki MoS_2 . Metody wytwarzania

Z odkryciem grafenu, będącego dwu-wymiarowym nanowęglem (*eng. two-dimensional nanocarbon*) nastąpił wzrost zainteresowania badaniami innych materiałów o strukturze warstwowej. Wcześniej, wkrótce po odkryciu fullerenów w 1985 roku, rozpoznano nieorganiczne materiały warstwowe (*eng. inorganic layered materials*) takie jak MoS_2 i WS_2 . Po odkryciu nanorurek węglowych zostały scharakteryzowane nanorurki MoS_2 i WS_2 . Efektem tego było uzyskanie dwusiarczku molibdenu oraz dwusiarczku wolframu o strukturze charakteryzującej się quasi dwu-wymiarową strukturą. Atomy występujące w danej warstwie połączone są silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, natomiast wiązania występujące pomiędzy poszczególnymi warstwami, to słabe wiązania Van der Waalsa. Ogólnie materiały o takiej strukturze określono jako materiały grafenopodobne (*eng. graphene-like materials*). Do tej grupy materiałów zaliczamy również $MoSe_2$, $MoTe_2$, NbS_2 , $NbSe_2$, WS_2 , WSe_2 , TaS_2 , $TaSe_2$, oraz NB. Niemniej jednak, bardziej szczegółowe badania przeprowadzone do tej pory dotyczą tylko MoS_2 , WS_2 oraz $NbSe_2$ [96-98].

W niniejszym rozdziale przedstawiono ostatnie osiągnięcia dotyczące charakterystyki oraz właściwości nieorganicznych analogów grafenu, takich jak MoS_2 , WS_2 oraz BN; przeglądu dokonano na podstawie badań Rao oraz Nag [1] i innych publikacji [96-98, 100-114].

Grafenopodobna dwuwymiarowa struktura WS_2 , jak przedstawiono w [100], jest uzyskiwana poprzez interkalację litową oraz odwarstwienie. Warstwowych siarczków tego rodzaju, zawierających pięć warstw lub mniej nie można zbadać za pomocą XRD. Wobec powyższego próbki MoS_2 przygotowane zostały poprzez interkalację litową, a następnie odwarstwienia były badane przy pomocy mikroskopu sił atomowych oraz rentgenowską spektroskopię absorpcji czystej struktury. Jednak niewiele jest dostępnych informacji na temat liczby warstw wynikających

z tych badań. Frindt i inni [100] stwierdzili, że rozwarstwiony MoS₂ formuje wodne zawiesiny pojedynczych warstw, w których atomy S są powiązane z Mo w ośmiościennym układzie. Rao i inni [96] przeprowadzili syntezę kilkuwarstwowych MoS₂ oraz WS₂ metodami chemicznymi, charakteryzując ich strukturę przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM) oraz elektro-nowego mikroskopu transmisyjnego wysokiej rozdzielczości. Trzy główne reakcje chemiczne zostały przedstawione poniżej [99]:



Metody (3) i (4) są wspólne zarówno dla kilkuwarstwowego WS₂ jak i MoS₂, natomiast metoda (5) ma zastosowanie wyłącznie dla kilkuwarstwowego MoS₂. W metodzie (3), grupa WS₂ lub MoS₂ jest poddawana interkalacji z litem, a następnie rozwarstwianiu ultradźwiękami, w celu utworzenia grafenowych MoS₂ oraz WS₂. W metodzie 4, kwas molibdenowy lub kwas wolframowy jest dodatkowo traktowany tiokarbamidem. Grafenopodobne nanocząstki MoS₂, jak pokazano w metodzie (5), są wytwarzane w wyniku reakcji zachodzącej pomiędzy MoO₃ oraz KSCN w hydrotermalnych warunkach. Wynikiem reakcji jest formowanie się kilkuwarstwowego MoS₂.

Istnieje pilna potrzeba opracowania niezawodnej metody wytwarzania grafenu na dużą skalę dla zastosowań przemysłowych, wynikających z unikalnych właściwościach grafenu [97, 98,

101, 102]. Obecnie istnieje kilka laboratoryjnych metod syntezy grafenu, jednak przydatność tych metod do wytwarzania na dużą skalę nie jest dostatecznie udowodniona. Metody te można zasadniczo podzielić w następujący sposób: metoda wzrostu epitaksjalnego, wytwarzanie zawiesiny koloidalnej, niekonwencjonalne metody wytwarzania oraz metoda rozwarstwiania.

Przy metodzie wzrostu epitaksjalnego, grafen zostaje wytworzony na metalowym podłożu przy użyciu fizycznej oraz chemicznej metody naparowywania próżniowego. Przy metodzie zawiesiny koloidalnej, używa się mieszanki wodnego lub organicznego rozpuszczalnika z pierwotnym surowcem, takim jak na przykład tlenek grafitu. Istnieje także wiele niekonwencjonalnych metod, takich jak np. depolimeryzacja nanorurek węglowych (CNT – Unzipping Carbon Nanotubes), lub detonacyjne rozrywanie grafitu. Depolimeryzacja CNT może być skategoryzowana jako metoda utleniania z udziałem wprowadzania atomów metali z amoniakiem, przy użyciu obróbki termicznej, cięcia plazmowego po zatopieniu w polimerze oraz katalicznego cięcia mikrofalowego [104]. Metoda wyładowania łuku wymaga użycia wysoko-prądowego rozładowania łuku pomiędzy anodą oraz katodą, w komorze wypełnionej wodorem i helem. Przy metodzie detonacji, mieszanka grafitu naturalnego, kwasu azotowego oraz CH_3NO_2 eksploduje w naczyniu i w ten sposób uzyskuje się grafen (wykryty w sadzy) [106]. Wszystkie powyższe metody mają swoje ograniczenia takie jak niska wydajność, wykorzystanie specjalnych, niebezpiecznych substancji chemicznych, zanieczyszczenie grafenu innymi związkami oraz długi czas przetwarzania. Metoda rozwarstwiania zasadniczo polega na oddzieleniu warstw grafenu od masy grafitu, którą z kolei można dalej podzielić na metody termiczne, chemiczne oraz mechaniczne.

W termicznym rozwarstwianiu, grafit (naturalny lub tlenek grafitu) jest używany jako materiał inicjacyjny, a cały proces składa się z trzech etapów: utlenianie, ekspansja termiczna/rozwarstwianie i wirowanie oraz działanie ultradźwiękami. Chemiczne rozwarstwianie jest przeprowadzane przy wysokich temperaturach i wymaga kilku etapów przetwarzania oraz substancji chemicznych.

Kolejna metoda – mikromechanicznego rozszczepienia, została przedstawiona przez Ruoffa i innych [110], w której zastosowany jest uporządkowany grafit pirolityczny (HOPG – High Ordered Pyrolytic Graphite), otrzymany metodą tlenowo-plazmowego trawienia i mikroskop sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscope). HOPG został przeniesiony na podłoże SiO_2/Si przy użyciu kwasu fluorowodorowego. Następnie przy użyciu końcówki AFM otrzymuje się

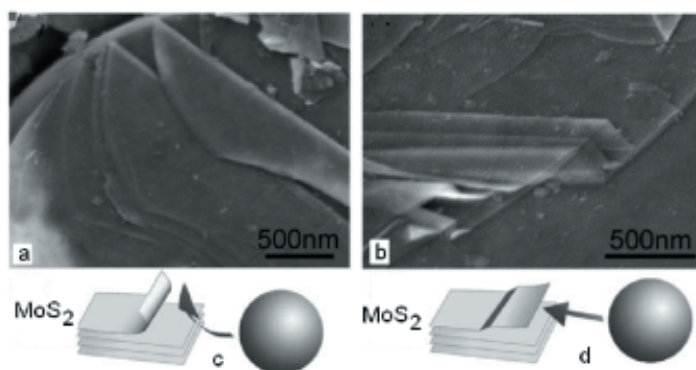
wiele warstw HOPG. Modyfikacja tej metody polega na przyklejeniu przygotowanego bloku grafitu do końcówki AFM i drapaniu o podłoże Si [111]. Generalnie, bardzo trudno jest oddzielić i policzyć warstwy grafenu wytworzone przy pomocy tych mechanicznych metod. Obecnie prowadzi się badania dotyczące udoskonalenia mechanicznego rozwarstwienia dla syntezy grafenu, przy zmniejszeniu środków chemicznych i lepszej kontroli procesu. Zastosowanie ultra-ostrego klina jako metody dzielenia zostało już wcześniej wykorzystane przy próbie biologicznej i uzyskano ultra-cienkie próbki (wynoszące 40 nm) przy użyciu szklanych lub diamentowych klinów [112]. Mika, materiał warstwowy, został rozszczepiony przy użyciu szklanego klina już w 1930 r. [113]. Kruche i twarde materiały, takie jak german, również zostały poddane cięciu do grubości w skali nanometrowej przy użyciu tej techniki [114]. Niezmiennosc grubości ciętej części, chemiczna obojętność oraz trwałość diamentowego klina są głównymi zaletami tej techniki. Ultra-ostry diamentowy klin użyto w celu rozwarstwienia próbki wysoko uporządkowanego grafitu pizolitycznego i wytworzenia warstw grafenu [114]. Testuje się wpływ drgań wysokiej częstotliwości zaaplikowanych wzdłuż klina, które umożliwią płynne ruchy przesuwne rozszczepionych warstw po powierzchni diamentowego klina, dając w efekcie warstwy lepszej jakości. Grubość uzyskanych warstw została przeanalizowana przy użyciu AFM oraz TEM w celu szczegółowego przeanalizowania struktury warstw oraz ich krawędzi. Pomiar AFM wskazuje, że zaproponowana metoda mechanicznego rozszczepienia [114] może być stosowana do wytwarzania cienkowarstwowego grafenu o grubości kilkudziesięciu nanometrów.

Mechaniczne rozszczepienie przy pomocy taśmy było pierwszą metodą, dzięki której udało się uzyskać warstwę pojedynczego grafenu [104]. Podczas mechanicznego rozszczepienia, można bardzo łatwo pokonać słabe oddziaływania Van der Waalsa występujące pomiędzy warstwami grafenu i pozostawić silne wiązania sp² struktury w stanie nienaruszonym. Siłą rozszczepiania można osiągnąć podobne efekty przy pisaniu ołówkiem: bardzo cienkie arkusze grafitu, głównie wytworzone przez rozszczepianie, pozostają na papierze. Jednakże, mechaniczne rozszczepianie przy pomocy taśmy, ma bardzo niską wydajność. Mechanicznie „obrane” arkusze 2D mają mniej defektów, niż te wytworzone za pomocą metod chemicznych. Jeżeli proces mechaniczny byłby opracowany w taki sposób, aby traktować tysiące cząsteczek w jednym przebiegu, wówczas duża ilość nanoarkuszy wysokiej jakości mogłaby być wyprodukowana zarówno do badań doświadczalnych jak i zastosowań praktycznych.

Mielenie kulowe może być użyte w celu redukcji grubości materiałów warstwowych [107, 108], a także do produkcji grafenu [109]. Jednakże, większość zabiegów mielenia kulowego są procesami niszczącymi lub zaburzającymi strukturę krystaliczną i w efekcie powodują dużą ilość defektów. Praca [115] pokazuje, że w pełni kontrolowany proces mielenia (rys. 47) może mechanicznie wytwarzać nanocząstki hBN do nanoarkuszy BN, z niewielkimi uszkodzeniami zadanymi krystalicznej strukturze. W przeciwieństwie do nisko wydajnego mechanicznego rozszczepiania, kontrolowany proces mielenia kulowego może wytwarzać dużą ilość nanoarkuszy BN w ciągu jednego procesu. Kontrolowane mielenie kulowe może być procesem, który zapewni duże ilości nanoarkuszy BN wysokiej jakości. Wydaje się, że podobna technologia może zostać opracowana do produkcji warstwowych nanocząstek smarów stałych.

Główne wnioski wynikające z powyższej analizy są następujące:

- metody mechanicznego rozwarstwiania na dużą skalę, dotyczące produkcji stałych smarów grafenopodobnych nanocząsteczek wydają się być obiecującą techniką, ze względu na małą ilość defektów,
- istnieje potrzeba precyzyjnego kontrolowania parametrów mechanicznego rozwarstwiania, aby uzyskać nanoarkusze podobne do tych przedstawionych na rysunku 47,
- proces standardowej techniki mielenia kulowego musi zostać zmodyfikowany, na podstawie analizy stanu nacisku w interfejsie kontaktowym.



Rysunek 47. Obrazy SEM oraz odpowiadające im wykresy ilustrujące dwa mechanizmy rozwarstwiania pod wpływem siły rozszczepiania, wytworzonej przez mielenie kulowe: a), b) rozszczepienie od krawędzi cząsteczki hBN; c), d) cienkie arkusze oddzielone od górnej warstwy cząsteczki hBN [20]

7.2.2. Metoda obrotowego rozwarstwiania

Urządzenie do obrotowego rozwarstwiania nano oraz mikrocząstek smarów stałych jest przedstawione na rysunku 48. Reżim nisko energicznego rozwarstwiania jest uzyskiwany przez deformację cząstek stałych przy małej prędkości, z pełną kontrolą prędkości i obciążenia.

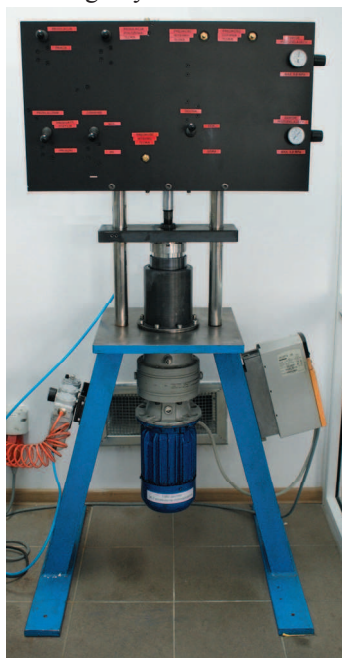
Urządzenie to składa się z dwóch zespołów:

- zespołu napędowego wraz z głowicą obrotową,
- zespołu pneumatycznego, z regulacją nacisku.

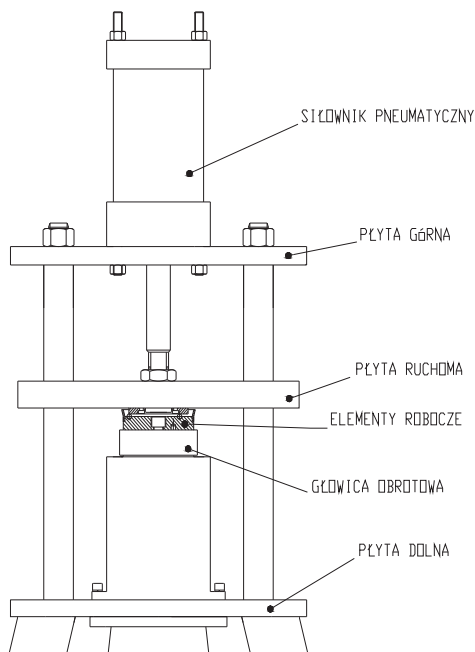
Proces obrotowego rozwarstwiania jest chroniony zgłoszeniem patentowym [116, 117].

Poznanie fizycznej natury procesu obrotowego (kulowego) rozwarstwiania wymaga zrozumienia mechaniki kontaktu dla proszkowej powłoki smarującej. Zachowanie warstw proszkowych w obszarze kontaktu obrotowego nie zostało jeszcze szczegółowo zbadane. Ponadto, zmęczenie materiału przy kontakcie obrotowym, jest zasadniczym problemem w przypadku zastosowania dużych nacisków. Pewne badania zostały przeprowadzone dla stali i twardych materiałów podlegających różnym warunkom obciążenia obrotowego, które przedstawiono w [118, 119].

a) widok ogólny



b) schemat konstrukcji



Rysunek 48. Urządzenie do rozwarstwiania obrotowego NP-1 [badania własne]

Problem kontaktu obrotowego dla jednorodnych materiałów był analizowany również w kilku innych pracach [120-122]. Giannakopoulos oraz Pallot [123] rozwiązali problem specjalnego kontaktu obrotowego, dla określonego współczynnika rozwarstwiania w zależności od zastosowanej siły nacisku. Natomiast Chuszikiewicz oraz Myslinski [124] rozwiązali problem termoelastycznego kontaktu. Sformułowali problem w oparciu o zjawisko quasi-statyczne i do obliczeń zastosowali metodę elementów skończonych, aby uzyskać przemieszczenie komponentów wewnątrz funkcjonalnej powłoki gradientowej (FGM – Functionally Graded Materials). Głównym celem ich pracy było znalezienie ciśnienia na powierzchni kontaktu oraz określenie rozkładu temperatury.

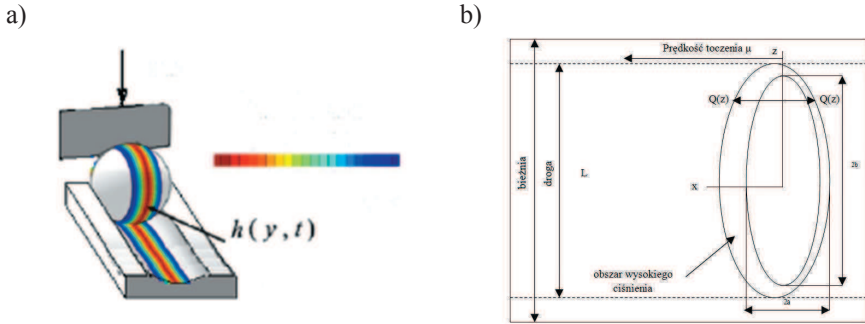
W niniejszym rozdziale zostanie przeanalizowany problem kontaktu obrotowego stałej, nanowarstwowej proszkowej powłoki smarującej, na podstawie metody przyjętej przez M.A. Guler i innych [118, 125-127], w celu określenia nacisków w samej cząsteczce warstwy podczas obciążania i odciążania. Przyjmuje się, że sztywna kulka obraca się na powierzchni pokrytej stałym smarem proszkowym ze stałą prędkością (rys. 49a). Schematycznie przedstawiono obszar kontaktu kuli na rysunku 49b [128].

Grubość oraz naciski warstwy zmieniają się wraz z współrzędną z . Aby uprościć warunki kontaktu, przyjęto geometrię kontaktu obrotowego (rys. 50). Matematyczne modelowanie kontaktu obrotowego to systemy dwóch sprzężonych, pojedynczych, integralnych równań Cauchy’ego [118] dotyczących gradientów przemieszczenia powierzchni do trajektorii kontaktowych na powierzchni.

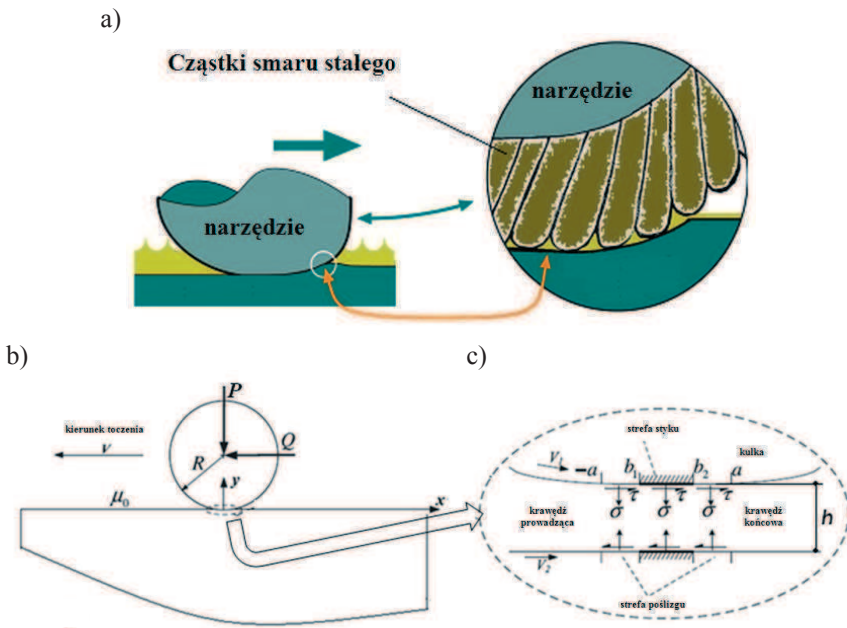
Geometria prostego kontaktu obrotowego jest przedstawiona na rysunku 50c. Podłoże jest pokryte powłoką smaru stałego. Kulka obraca się po powierzchni podłoża ze stałą prędkością, V , w przeciwnym kierunku x . Współczynnik rozwarstwienia jednorodnego podłoża jest stałą i jest określony przez G_2 natomiast współczynnik rozwarstwienia warstwy smaru przyjęto jako G_0 . Zdefiniujemy stosunek współczynnika rozwarstwienia jako:

$$\Gamma = \frac{\mu_2}{\mu_0} \quad (6)$$

gdzie Γ jest proporcją sztywności. Przyjmuje się również, że wartość stosunku Poisson’a, ν , jest taka sama dla zarówno warstwy proszkowej jak i podłoża.



Rysunek 49. Kontakt kuli z warstwą (a) oraz schematyczne przedstawienie trajektorii kontaktu kulki (b) [118]



Rysunek 50. Schemat deformacji warstw proszkowych (a), (b) – geometria kontaktu obrotowego, (c) obszar kontaktu [118]

Większość problemów związanych z mechaniką kontaktu to problemy mieszanej wartości granicznej, ze względu na fakt, że gradienty przemieszczania powierzchni są określane wewnątrz warstwy smaru, podczas gdy trajektorie są określane przy interfejsie powłoki/podłoża smaru. M.A. Guler i inni [125-127] wykazali, że równania regulujące, powiązane z problemem kontaktu powłoki/podłoża, występują w poniższej formie:

$$\beta\tau(x) + \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \left[\frac{1}{t-x} - k_{31}(t,x) \right] \sigma(t) dt - \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a k_{32}(t,x) \tau(t) dt = f(x) \quad (7)$$

$$-a < x < a$$

$$-\beta\sigma(x) + \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a \left[\frac{1}{t-x} - k_{41}(t,x) \right] \tau(t) dt - \frac{1}{\pi} \int_{-a}^a k_{42}(t,x) \sigma(t) dt = g(x) \quad (8)$$

$$-a < x < a$$

gdzie funkcje $k_{ij}(t, x)$, $i = 3,4; j = 1,2$, są przekształceniami całkowymi Fredholm'a oraz

$$f(x) = p \frac{\partial}{\partial x} v(x, 0) \quad (9)$$

$$g(x) = p \frac{\partial}{\partial x} u(x, 0) \quad (10)$$

$$p = \frac{4\mu_0}{k+1} \quad (11)$$

$$\beta = -\frac{k-1}{k+1} \quad (12)$$

Wartości $u(x,y)$ oraz $v(x,y)$ są komponentami przemieszczenia wewnątrz warstwy granicznej podłoża, odpowiednio, w kierunkach x oraz y , k natomiast jest stałą Kolosov'a i jest równa 3-4v. Równania (7) i (8) ukazują parę całkowych równań dla nieznanymi nacisków kontaktu $\sigma(x)$ oraz $\tau(x)$, jeżeli funkcje $u(x,0)$ oraz $v(x,0)$ są dane [118]. Również następujące zależności zachodzą w obszarze kontaktu:

$$\sigma(x) = \sigma_{yy}(x, 0) = -p(x), \quad -a < x < a \quad (13)$$

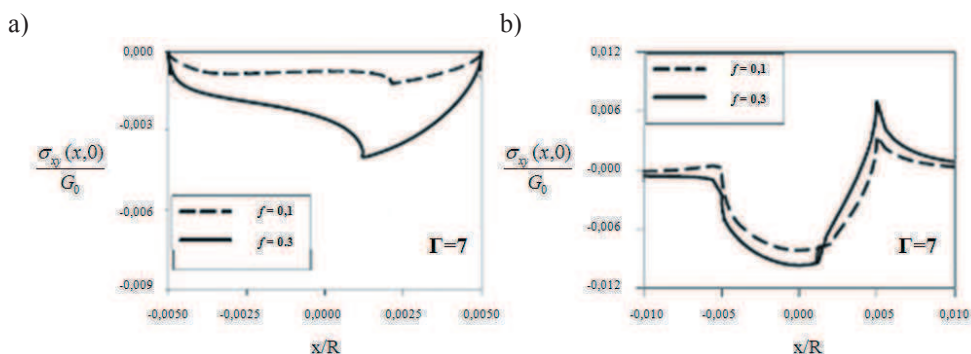
$$\tau(x) = \sigma_{xy}(x, 0) = q(x) \quad -a < x < a \quad (14)$$

gdzie $p(x)$ oraz $q(x)$ są, odpowiednio, normalną powierzchnią i trajektorią styczną. Ponadto, w niniejszej analizie przyjęto, że współczynnik tarcia, f pozostaje stały.

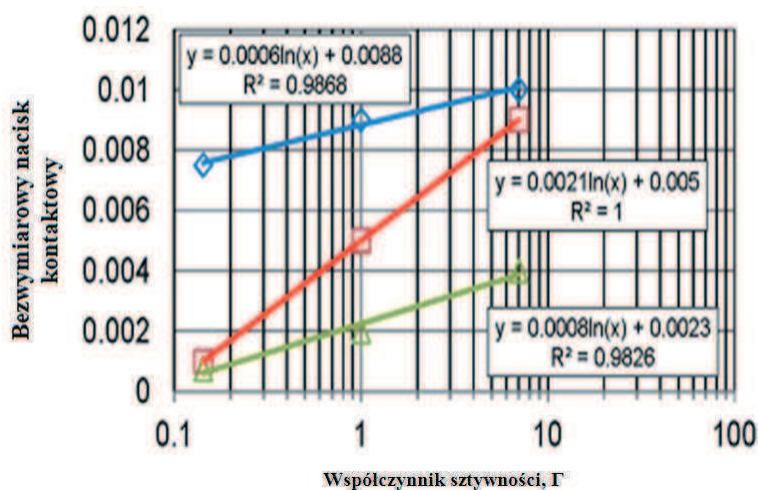
Równania całkowe (7), (8) zostały rozwiązane w [118] dla różnych warunków tarcia. Rysunek 51 przedstawia wpływ współczynnika tarcia f na nacisk normalny i nacisk powodujący rozwarstwienie w bezwymiarowych współrzędnych, z uwzględnieniem parametrów kontaktu: $\nu = 0,3$, $a/h = 0,5$, $R/h = 100$, $Q/fP = 0,75$. Wyniki pokazują zmianę normalnych nacisków oraz nacisków przy rozwarstwianiu dla różnych wartości współczynnika tarcia. Można zauważyć, że wartość f zwiększa nacisk normalny i działa w kierunku ściskającym.

Wyniki obliczeń siły nacisku dla różnych proporcji sztywności Γ zostały przedstawione na rysunku 52. Współczynnik rozwarstwienia MoS_2 jest znany i wynosi około $G_0 = 4$ GPa [129], oraz G dla podłoża stalowego wynosi 79 GPa. Dlatego też, wyższe wartości Γ ($\Gamma = 20$) prowadzą do rozciągającego, normalnego nacisku σ o wartości około 40 MPa, oraz nacisku τ o wartości około 180 MPa w cząsteczkach MoS_2 .

Uwzględniając wybrane parametry kontaktowe $a/h = 0,5$, $R/h = 100$ (grubość warstwy proszkowej wynosi około 30 μm) możemy wnioskować, że cząstki smaru stałego uległy rozwarstwieniu.



Rysunek 51. Rozkład nacisku w obszarze kontaktu. Wyniki modelowania [118]:
a) nacisk rozwarstwienia, b) nacisk normalny



Rysunek 52. Wyniki obliczeń siły nacisku dla różnych proporcji sztywności Γ . Linia niebieska – nacisk normalny σ/G_0 przy krawędzi prowadzącej; linia czerwona – nacisk normalny σ/G_0 przy krawędzi rozciągającej; linia zielona – nacisk rozwarstwienia τ/G_0 [118, 128]

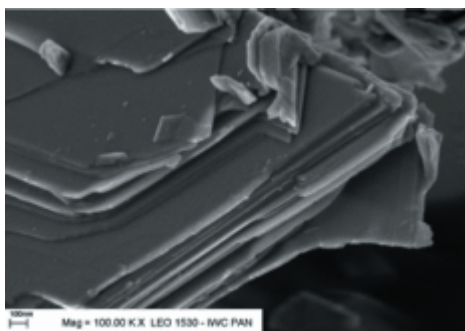
7.2.3. Charakterystyka siarczkowych mikro i nanocząstek grafenopodobnych

Typowy obraz SEM MoS_2 został przedstawiony na rysunku 53. Obrazy SEM na rysunku 54 charakteryzują siarczkowe nano i mikrocząstki otrzymane w obrotowym urządzeniu do rozwarstwiania w różnym czasie. Poprzeczny wymiar płatków w mieszance proszkowej różni się w zakresie 0,2-1,2 μm , podczas gdy grubość wynosi znacznie poniżej 1 μm wskazując, że materiał jest rozwarstwiany w znacznie cieńsze płatki.

Obrazy (rys. 54d,e) wyraźnie pokazują cienkie płatki uzyskane przez rozwarstwianie, dzięki korzystnej kombinacji normalnego oraz rozwarstwiającego nacisku. Dalszą charakterystykę cienkich płatków mieszanki proszkowej przeprowadzono za pomocą AFM oraz TEM.

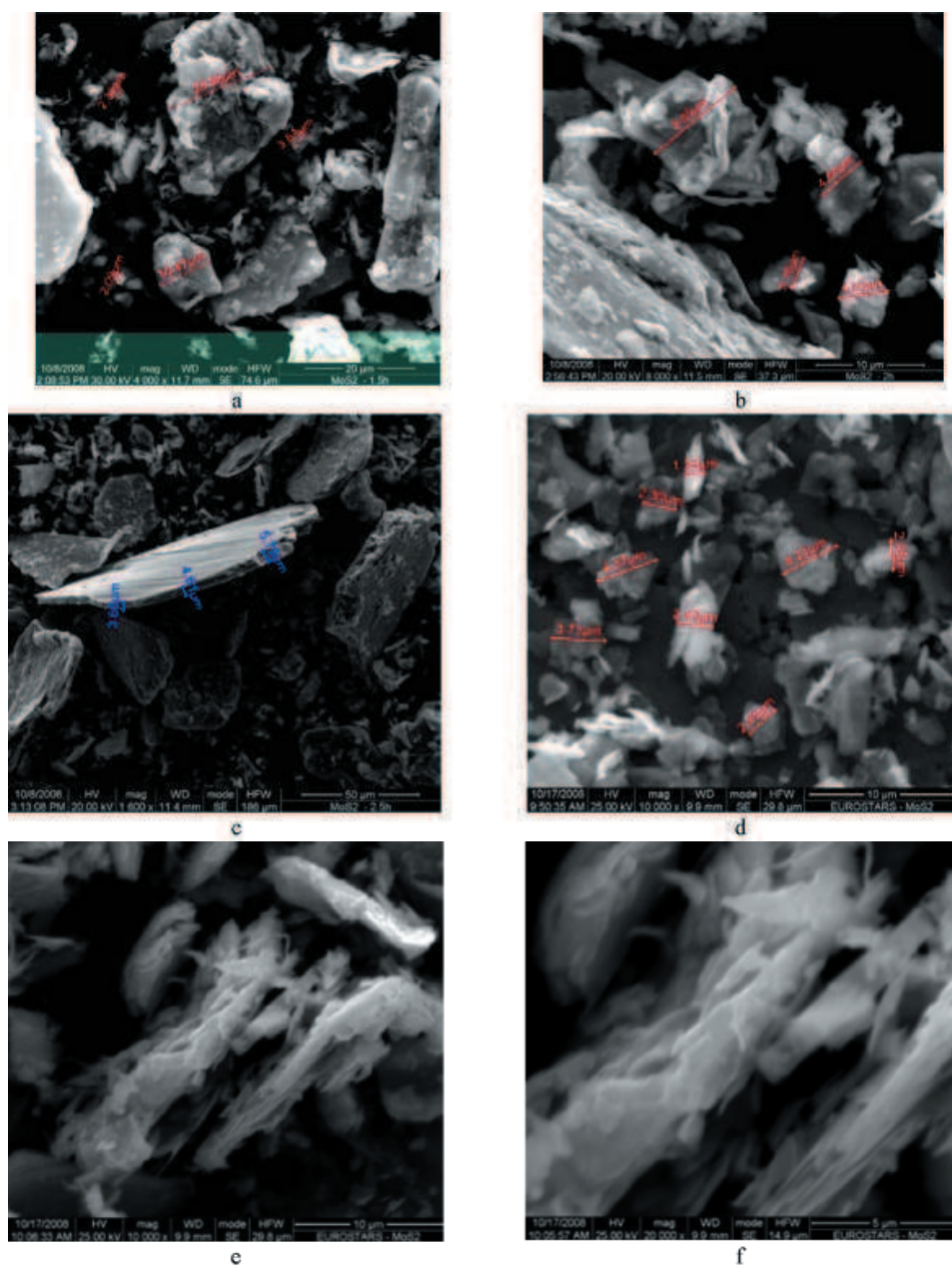
AFM (SPM) była do tej pory metodą bezpośredniej identyfikacji, potwierdzającej grubości oraz chropowatości pojedynczego i kilkuwarstwowego grafenu. Odegrało to znaczącą rolę w odkryciu grafenu [101]. Mikroskop ze skanującą sondą jest zaprojektowany do badań właściwości powierzchni w nanometrycznej skali. Pozwala on na wizualizację oraz wykonywanie ilościowych pomiarów mechanicznych własności próbki, od kilku mikronów do angstroma.

Dla powodzenia badań nad nanocząstkami, bardzo ważne było opracowanie odpowiedniej metody do przymocowania nano i mikrocząstek na powierzchni próbki, ponieważ badania powinny być realizowane w trybie kontaktowym. W pierwszym etapie, zostało to wykonane poprzez osadzenie nano i mikrocząsteczki MoS_2 w miękkim metalu indu. Przebadano dwa typy proszków MoS_2 : MoS_2 przed obróbką termiczną (MoS_2BHT – MoS_2 Before High Temperature) oraz MoS_2 po obróbce termicznej (MoS_2AHT – After High Temperature). Widok ogólny



Rysunek 53. SEM cząsteczki MoS_2 [badania własne]

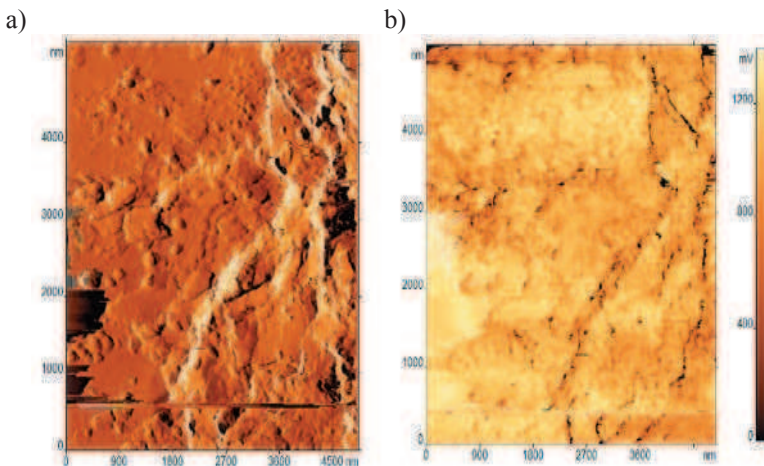
powierzchni próbki indu z wciśniętym MoS_2BHT jest pokazany na rysunku 55. Łatwo można zaobserwować, że cząstki MoS_2BHT są równomiernie rozproszdzone po powierzchni indu.



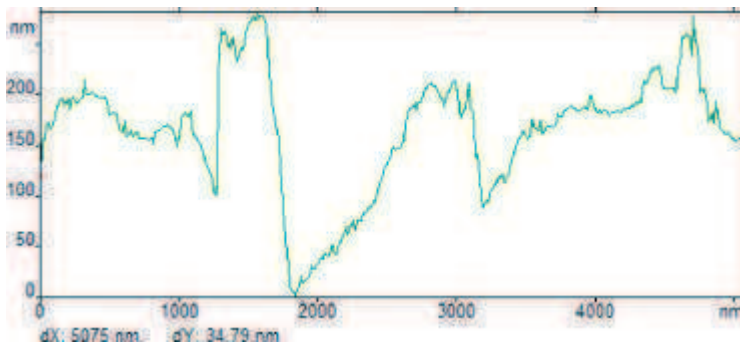
Rysunek 54. Obrazy SEM nano i mikrocząstek MoS_2 po rozwarstwieniu w urządzeniu obrotowym w czasie 1,5 godziny (a), 2,0 godziny (b), 2,5 godziny (c) oraz 3,5 godziny (d, e, f) [badania własne]

Różnica wysokości zmierzonej w tym obszarze jest w zakresie 0-300 nm (rysunek 55). Typowe różnice wysokości dla próbki indu z wciśniętym MoS₂BHT przedstawione są na rysunku 56. Aby przebadac indywidualną cząsteczkę MoS₂, zastosowano inną metodę do przygotowania próbki. Chemicznie czysta woda została użyta do przygotowania zawiesiny cząsteczek naniesionych na powierzchnię mika.

Po wysuszeniu, jednostka mika była dobrze przymocowana na powierzchni i nie przemieszczała się podczas badań również w trybie tarcia. Typowe obrazy pojedynczych nanocząstek MoS₂BHT są pokazane na rysunku 57. Rysunek 58 ilustruje typowe wymiary pojedynczych mikrocząstek: długość 1857 nm, grubość 330 nm. Łatwo jest zaobserwować warstwową strukturę.



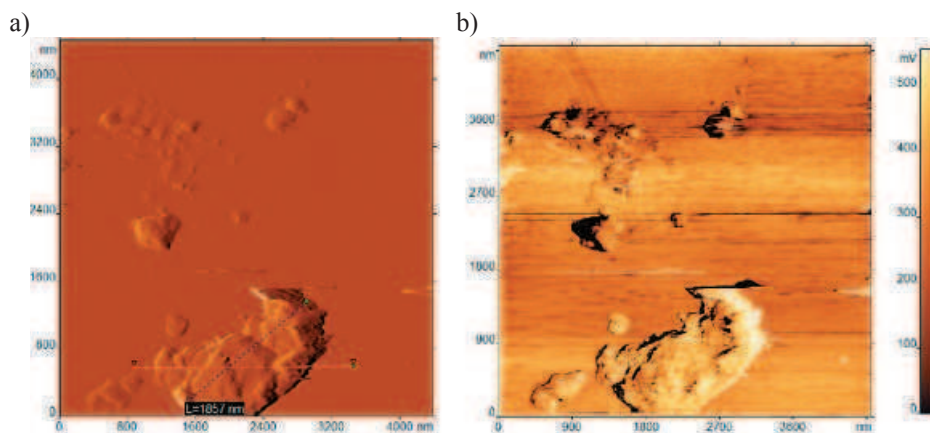
Rysunek 55. Widok ogólny: a) tryb kontaktowy oraz b) tryb tarcia powierzchni próbki indu z wciśniętym MoS₂BHT [badania własne]



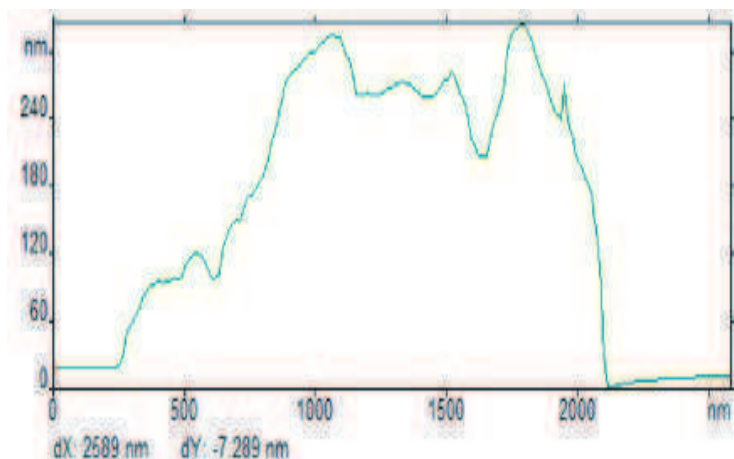
Rysunek 56. Typowe różnice wysokości dla próbki indu z wciśniętym MoS₂BHT

Wyniki badania pokazują, że mechaniczna metoda pozwala wytwarzać płatki MoS_2BHT z grafenopodobną, warstwową strukturą.

Kilka różnych płatków zostało przeanalizowanych w celu zmierzenia grubości jednej warstwy. Rysunek 59 ukazuje obraz mikroplątków, gdzie łatwo zaobserwować wysokość odpowiadającą różnym warstwom. Analiza profilu wysokości (rys. 60) pokazuje, że grubość indywidualnej warstwy równa się ~ 19 nm.



Rysunek 57. Ogólny widok: a) tryb kontaktowy oraz b) tryby tarcia pojedynczego mikroplątka MoS_2BHT na powierzchni mika

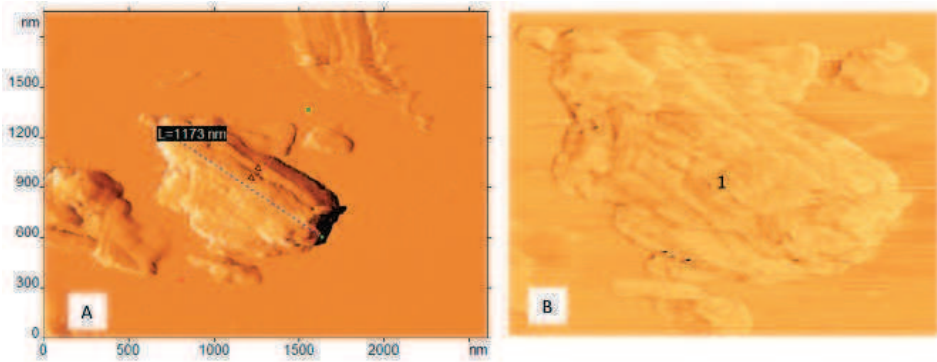


Rysunek 58. Typowe różnice wysokości dla pojedynczych cząstek MoS_2BHT na powierzchni mika

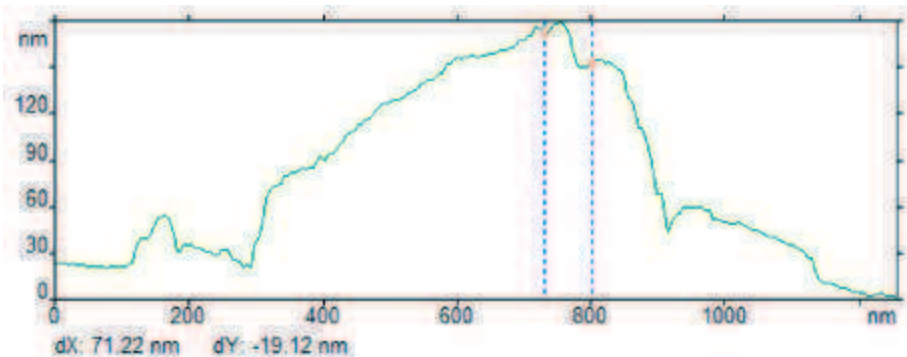
Mechaniczne właściwości pojedynczych mikroplątków MoS_2BHT zostały przeanalizowane dla podłoża mika. Poziom przyczepności jest względnie wysoki i wynosi ~ 16 nN. Charakterystyczny kształt krzywej może być wywołany przez odłamywanie się poszczególnych warstw MoS_2BHT .

Rysunek 61 pokazuje, że w przypadku MoS_2AHT po obróbce termicznej są to głównie małe nanocząstki. Rysunek 62 przedstawia typowy wymiar mierzonych cząstek, umiejscowionych wewnątrz obszarów 1, 2 i 3 na rysunku 61. Wyniki pomiaru pokazują, że typowy wymiar nanocząstki zawiera się w przedziale 50-250 nm.

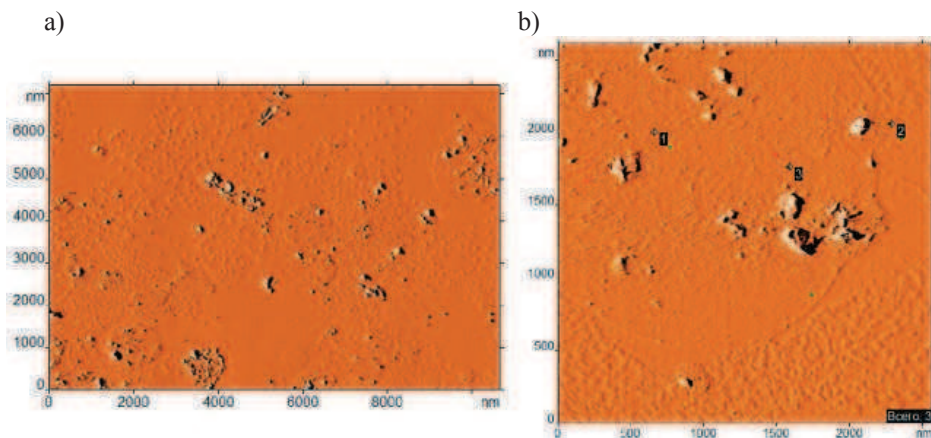
Badania SPM wykazują, że metodą rozwarstwiania obrotowego jest możliwe wytwarzanie na dużą skalę, płytek nano i mikrocząstek smarów stałych MoS_2 . Rysunek 63 przedstawia



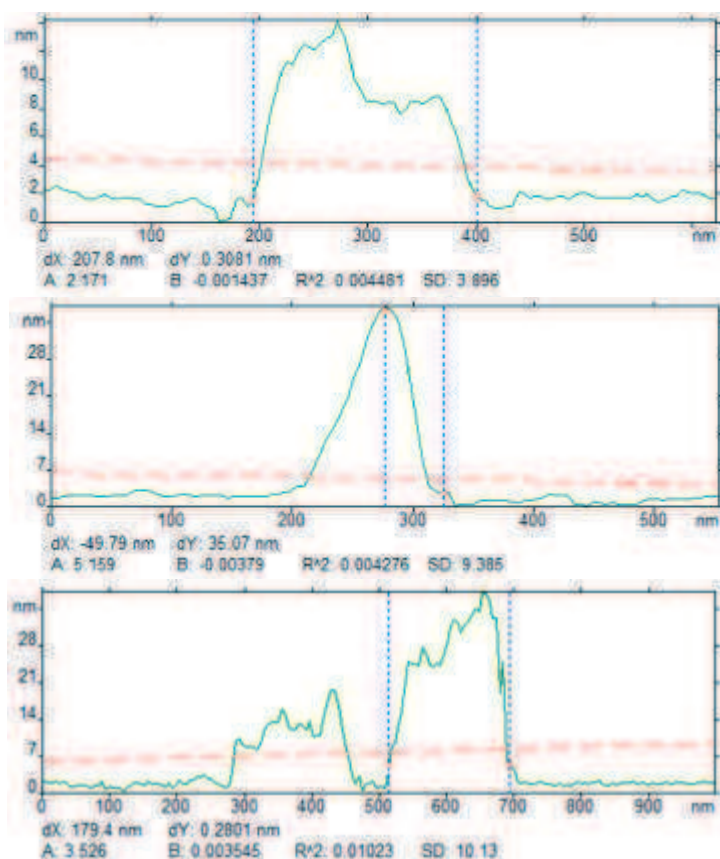
Rysunek 59. a) Pomiar grubości pojedynczej warstwy mikro-plątka MoS_2BHT na powierzchni mika, b) powiększony obraz pojedynczego mikroplątka



Rysunek 60. Różnice w wysokości dla pojedynczych mikroplątków MoS_2BHT na powierzchni mika. Grubość pojedynczej warstwy wynosi ~ 19 nm

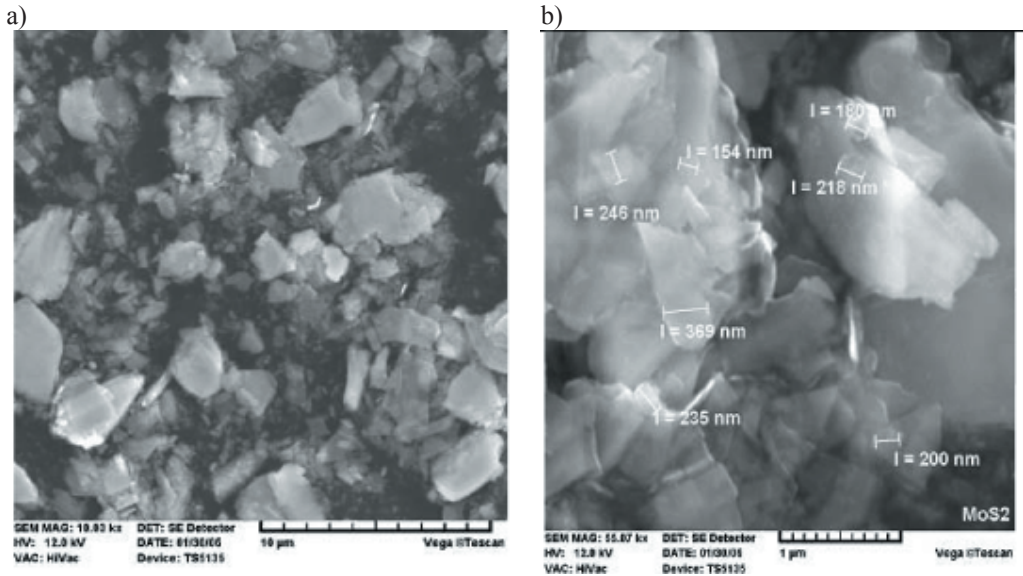


Rysunek 61. Ogólny widok z tylnym podświetleniem pojedynczych nanocząstek MoS₂/AHT na powierzchni mika: a) obszar 11,5x11,5 mikronów, b) obszar 2,5x2,5 mikronów

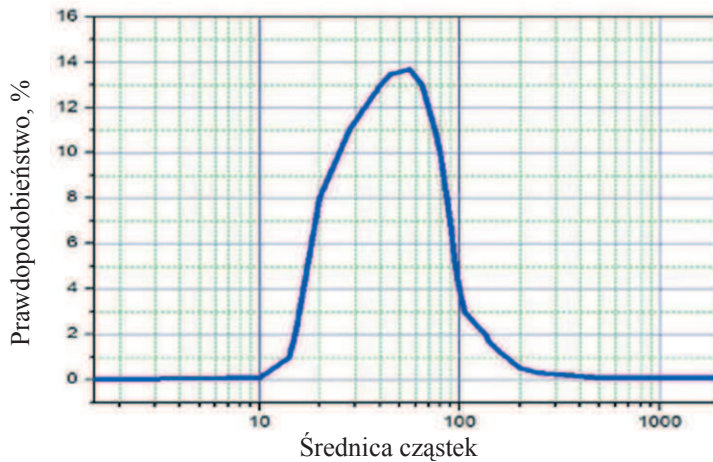


Rysunek 62. Różnice wysokości dla pojedynczych nanocząstek MoS₂/AHT, na powierzchni mika

obecność cienkich płytek o wielkości 200-500 nm. Niektóre z nich wyglądają przejrzysto, a to oznacza, że grubość tych płytek jest niższa 15 nm. Przygotowane proszki przesiano, aby oddzielić granulometryczną część < 5 μm oraz poddano laserowej analizie sitowej. Wyniki analizy sitowej (rys. 64) ukazują, że głównie nanocząstki MoS₂ mają wymiar około 60-100 nm.



Rysunek 63. Cienkie płytki uzyskane przez rozwarstwienie obrotowe cząstek MoS₂:
a) powiększenie 10 000x, b) powiększenie 55 000x [badania własne]



Rysunek 64. Nano i mikrocząstki MoS₂, po 5 h rozwarstwianiu obrotowym [badania własne]

7.3. Technologia modyfikacji warstwy wierzchniej nanocząstkami

7.3.1. Impregnacja próżniowa. Metodyka badań

Nowoczesne technologie są stosowane do produkcji wysokiej jakości tanich łożysk i kół zębatach o długotrwałej wydajności i niezawodności pracujących w dużych obciążeniach i przy dużych prędkościach. Również technologia PM (*PM – Powder Metallurgy*), oferuje różne typy łożysk samosmarnych i tulei np. smar stały osadzony w łożyskach, impregnowane olejem łożysko z brązu, żelaza czy też łożysko żelazo-grafitowe itd. Samosmarne łożyska ślizgowe i tuleje PM produkowane na całym świecie zgodnie z normą MPIF Standard 35, są szeroko stosowane w różnych dziedzinach przemysłu. Jedną z głównych zalet technologii PM jest możliwość zapewnienia kontroli porowatości przy samosmarowaniu. Połączony system porów zapewnia wprowadzenie oleju do impregnacji w całej powierzchni elementu. Płyn smarujący przepływa przez strukturę porów i zostaje doprowadzony do powierzchni metalu, zapewniając trwałe smarowanie.

Zgodnie z MPIF standard 35, producenci łożysk używają obciążenia łożyska P , prędkości wału V i produktu $P \times V$ jako głównego kryterium wydajności łożyska i zazwyczaj parametr $P \times V$ znajduje się w zakresie $P \times V = 75-127 \text{ MPa} \times \text{m/min}$. Łożyska impregnowane olejem z wyższymi limitami PV , które przenoszą większe obciążenia lub pracują przy wyższych prędkościach obrotowych są wykonywane ze specjalnych, stosunkowo drogich, materiałów kompozytowych. Podwyższenie właściwości tribologicznych porowatych łożysk spiekanych może nastąpić poprzez zastosowanie nowoczesnych kompozycji impregnacyjnych, zamiast olejów impregnacyjnych.

W niniejszym rozdziale przedstawiono analizę nowej technologii impregnacji nanocząstkami smarów stałych (NP) porowatych łożysk ślizgowych.

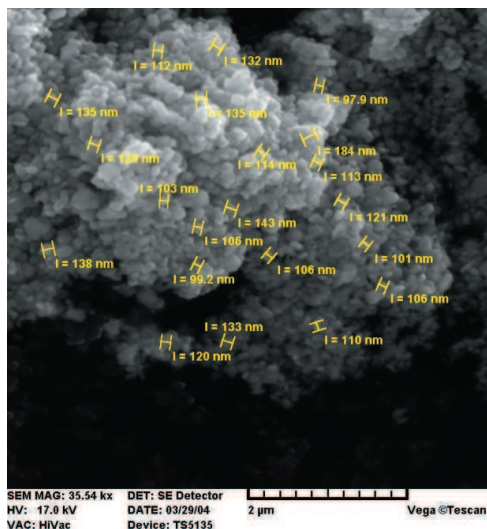
W ciągu ostatnich dwóch dekad możemy dostrzec, iż zsyntezowano materiały o różnych nanocząstkach dichalkogenidu metalu MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{etc.}; X = \text{S}, \text{Se}$), zarówno ze strukturą warstwową jak i zwykłą [86, 87]. Rozmiar tych wklęsłych nanocząstek może być zmieniany między 10 i 500 nm. Rozmiar nanocząstek płytkowych wynosi od 50 do 350 nm. Niska energia powierzchniowa, duża stabilność chemiczna, sferyczny kształt i słabe wiązania międzymolekularne pozwalają przypuszczać, że mogą być one użyteczne w wielu zastosowaniach tribologicznych [88-90]. W niniejszej pracy rozważane są dwa rodzaje modyfikacji

powierzchni nanocząstkami MoS₂: impregnacja nanocząstkami MoS₂ w porach po spiekaniu próbek z materiałów proszkowych, oraz kształtowanie powłoki z nanocząstkami smarów stałych w operacji kucia. Ostatnie badania doświadczalne pokazały, że smary stałe z grafenopodobnymi nanocząstkami posiadają właściwości smarne lepsze niż płytki 2H w szerokim zakresie parametrów technologicznych: w różnych stężeniach i przy różnych obciążeniach. Stwierdzono, że fullerenopodobne nanocząstki (IF) pod wpływem ekstremalnych obciążeń, są stopniowo niszczone, co prowadzi do zwiększenia współczynnika tarcia oraz wzrostu zużycia [90]. Ponadto, można zaobserwować, że skupienie nanocząstek IF na powierzchni styku zwiększa opór na powierzchni współpracujących elementów. Natomiast obecność nanocząstek w porach pozwala na powolne uwalnianie nanocząstek na powierzchnię styku i tym samym zmniejszenia zarówno zużycia i tarcia przy zapewnieniu integralności mechanicznej nanokompozytu w długim okresie czasu.

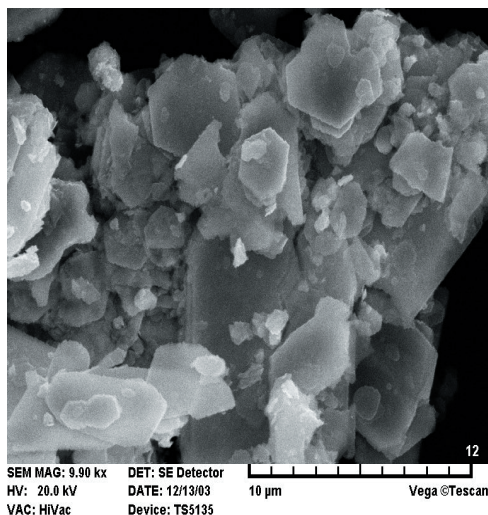
Obniżenie współczynnika tarcia poprzez modyfikację powierzchni nanocząstkami MoS₂ jest spowodowane następującymi czynnikami: (1) tworzeniem się stałej powłoki smarującej na granicy pierwszego ciała oraz pomiędzy cząstkami tarcia (ciało trzecie); (2) uwalnianiem i doprowadzeniem nanocząstek z otwartych porów spieku na powierzchnię styku; (3) efektem hydrodynamicznego smarowania na powierzchni styku. Ten rozdział zawiera także analizę roli smarów stałych jako ciała trzeciego. Można przypuszczać, że interakcja pomiędzy nanocząstkami smaru stałego oraz cząstkami zużycia, zasadniczo determinuje tarcie i zużycie kompozytów na bazie materiałów proszkowych. Niniejszy rozdział jest zatem poświęcony analizie modyfikacji powierzchni nanocząstkami smarów stałych oraz wpływowi tarcia na te procesy.

Badania tribologiczne modyfikowanych nanocząstkami smarów stałych tulei wykonanych ze spieczonych materiałów proszkowych przeprowadzono na testerze zbudowanym w INOP. Tuleje wytworzono z proszków stali nierdzewnej oraz proszków stali nierdzewnej z dodatkiem niklu (zgodnie z normą MPIF Standard 35). Proces wytwarzania próbek został opisany w [91]. Nanocząstki MoS₂ zostały przygotowane za pomocą opracowanej w INOP metody rozwarstwiania obrotowego, opisaniej w poprzednim rozdziale. Mieszanka z nanocząstkami smarów stałych do modyfikacji została przedstawiona na obrazie SEM (rys. 65). Początkowe płytki 2H cząsteczek MoS₂ zostały przedstawione na rysunku 66.

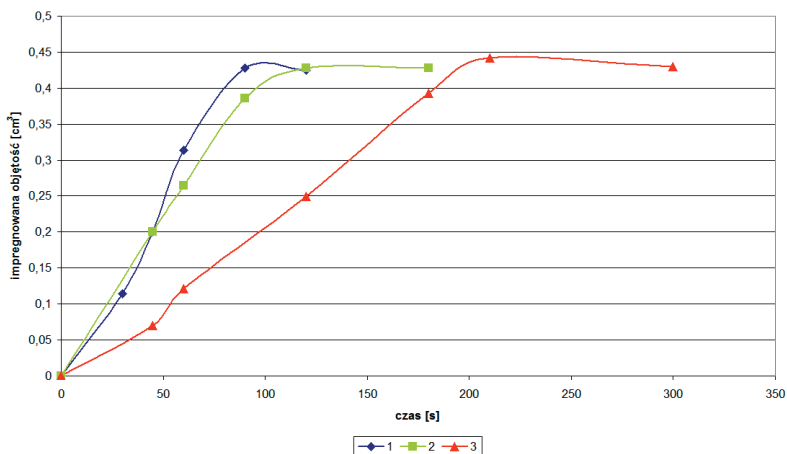
Dla określenia parametrów impregnacji, przeprowadzono badania przepływu zawiesiny nanocząstek MoS₂ w nośniku olejowym oraz badania opisujące wpływ morfologii porów na impregnację.



Rysunek 65. Nanocząstki MoS_2 wytworzone metodą obrotowego nawarstwiania [badania własne]

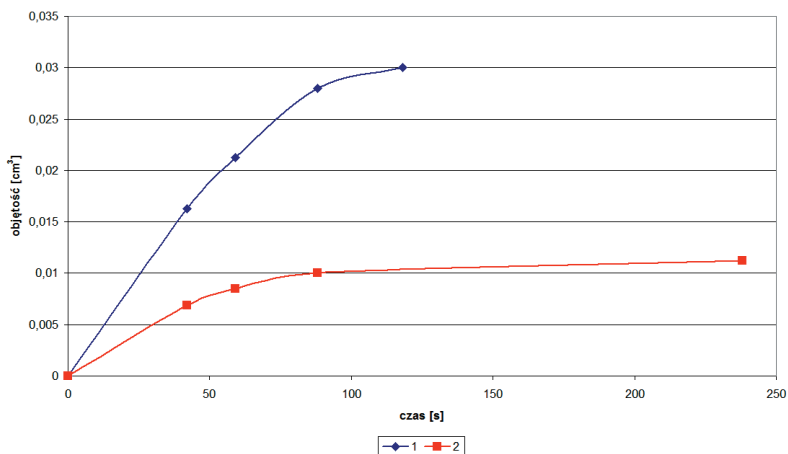


Rysunek 66. Obraz SEM cząstek 2H-MoS_2 [badania własne]



Rysunek 67. Wyniki testów impregnacji stalowych porowatych dysków (porowatość 46%)
1 – olej, 2 – mieszanka oleju + NP- MoS_2 , 3 – mieszanka oleju + 2H-MoS_2
[badania własne]

Stwierdzono, że dla impregnacji zawiesiną oleju i smaru stałego najkorzystniejsza jest porowatość o wartości 50...55%. Mieszanina siarczkowych nanocząstek grafenopodobnych i oleju zajmuje blisko 25...30% wolnej objętości porów. Suszenie powoduje zmniejszenie objętości zawiesiny w porowatej matrycy do wartości 10...20%.



Rysunek 68. Objętość smaru stałego porowatej matrycy w funkcji czasu impregnacji
1 – mieszanka olej + NP-MoS₂, 2 – mieszanka olej + 2H-MoS₂ [badania własne]

Jednym z ważniejszych parametrów wpływających na impregnację jest przepuszczalność ścianki. Na rysunku 67 przedstawiono zależność objętości impregnowania 10% zawiesiną siarczkowych nanocząstek w medium (olej), od czasu impregnacji dla porowatych, stalowych dysków.

Przepuszczalność typowych łożysk wykonanych z materiałów porowatych wynosi od $0,01 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ do $0,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ [130], dlatego też dodatki NP-MoS₂ (nanocząstkowy dwusiarczek molibdenu) do oleju, zasadniczo nie zmieniają przepuszczalności. Zdolność penetracji siarczków została określona przez natężenie osadzania się cząstek w kanałach porowatych, w funkcji czasu impregnacji (rys. 68). Objętość NP-MoS₂ w stalowych pierścieniach porowatych okazała się trzy razy większa w porównaniu do objętości cząstek 2H-MoS₂ (komercyjny dwusiarczek molibdenu) o rozmiarze 3-5 mkm (rys. 67).

Oznacza to, że nanocząstki MoS₂ mają znacznie lepsze zdolności penetracji w połączeniu z płynami nośnymi takimi jak olej.

7.3.2. Impregnacja porowatego materiału bazowego

7.3.2.1. Wprowadzenie i określenie zadania

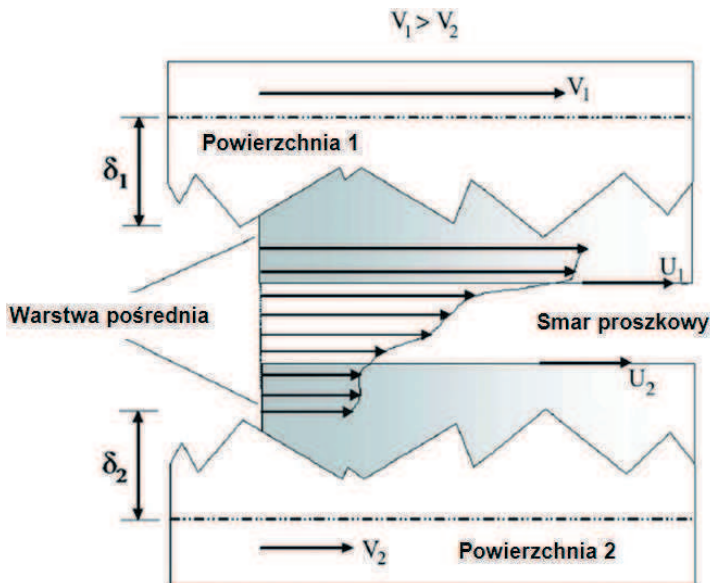
Wraz z szybkim rozwojem przemysłu i zaawansowanych technologii wytwarzania, zwiększył się popyt na elementy pracujące w trudnych warunkach eksploatacyjnych, w tym również

w podwyższonych i wysokich temperaturach. Dotyczy to na przykład przeróżnych urządzeń stosowanych w lotnictwie i elektrotechnice, komponentów ślizgowych silnika, czy też mechanicznych urządzeń w przemyśle nuklearnym. Konwencjonalne systemy smarowania nie spełniają obecnych wymagań dotyczących pracy w podwyższonych i wysokich temperaturach, tak więc istnieje pilna potrzeba opracowania materiałów o bardzo dobrych właściwościach samosmarnych, w temperaturze pokojowej, jak też 1000°C. Sliney oraz jego współpracownicy opracowali kilka materiałów samosmarnych, przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach [95, 131-133], w tym trzy typowe materiały PS101 (30% Ni-Cr, 30% Ag, 25% CaF, 15% szkło), PS200 (80% Ni-Co-Cr₃C₂, 10% Ag, 10% BaF₂/CaF₂), oraz PS300(80% Ni-Cr-Cr₂O₃, 10% Ag, 10% BaF₂/CaF₂). Materiały te wykazują bardzo dobre właściwości samosmarne (współczynnik tarcia około 0,1-0,3) w szerokim zakresie temperatur i są powszechnie uważane za kluczowe w rozwoju nowych smarów stałych, możliwych do zastosowania w wysokich temperaturach [134]. Nanocząstkowe materiały smaru stałego zostały określone jako materiały, które można stosować w przemyśle w wysokich temperaturach ze względu na ich oryginalną dwuwymiarową strukturę płytkową oraz doskonale parametry tarcia. Uważa się je za doskonałe do wysokotemperaturowych zastosowań tribologicznych, ze względu na ich atomową strukturę, silne wiązania kowalencyjne oraz niekompaktowe wypełnienie przestrzeni. Szczegółowa analiza mechanicznego zachowania nanocząstek w trakcie pracy jest kluczowa, aby zrozumieć złożoną naturę fizyczną tych nanostruktur, szczególnie podczas procesu tarcia. Istotne są takie właściwości nanostruktur jak kształt, wytrzymałość, przelom czy międzycząstkowe tarcie. Wiele z wcześniejszych badań modyfikowało modele, które były oryginalnym opracowaniem dla spiekanych materiałów proszków. Jednakże, proszki luźne zachowują się zdecydowanie inaczej, niż spiekane proszki metali. Dla przykładu luźne proszki metali, ceramiczne, farmaceutyczne przepływają jak materiał granulowany. Z mechaniki gleby powszechnie wiadomo [135], że kompresja gleb jest wynikiem kilku mechanizmów: I) przegrupowania ziaren, II) przelomu i przegrupowania tych ziaren oraz III) zniekształcenia lub zginania ziaren. Spójność pomiędzy cząstkami proszku wzrasta razem z gęstością względną. Jeżeli spójność jest bardzo wysoka, proszek zachowuje się wtedy jak spiekany materiał porowaty (trzeci mechanizm). Bardzo trudno jest opracować kompleksowy model konstytutywny, który określałby zmianę charakterystyk w innych warunkach dla typowych procesów ślizgowych przy wysokiej temperaturze. Wiele różnic występujących pomiędzy medium proszkowym, a oddzielnymi nanocząstkami smaru stałego wynika z jego indywidualnych cech.

Oprócz fragmentacji lub krystalograficznego poślizgu cząsteczek smaru stałego, grupa tych cząsteczek może poruszać się i obracać z międzyfazowym tarcie. Takie zachowanie jest znane jako „ciało trzecie”, czyli można przyjąć koncepcje opracowaną przez M. Godet oraz Y. Berthier [129, 136, 137]. Zachowanie ciała trzeciego zależy od typu i rozmiaru cząstek, a w szczególności nanocząstek smaru stałego. Rysunek 69 ilustruje schemat smarowania w oparciu o koncepcję ciała trzeciego.

Łożysko ślizgowe, pracujące w warunkach quasi-hydrodynamicznego smarowania, musi mieć zapewnioną warstwę smaru proszkowego o określonej grubości (rys. 69). Grubość tej warstwy wynosi: $\delta_2 > \delta_1 + \delta_2$, gdzie: δ_1 – chropowatość powierzchni 1, δ_2 – chropowatość powierzchni 2.

Dlatego też prosta impregnacja próżniowa porowatego łożyska ślizgowego nie będzie efektywna w przypadku wysokotemperaturowego smaru suchego, a interfejs ślizgowy wymaga odpowiedniej ilości nano i mikrocząstek smaru stałego np. siarczków. Technologia impregnacji ciśnieniowej oparta na zasadach filtracyjnych może rozwiązać problem wytwarzania cienkich powłok na powierzchni łożysk wykonanych z materiałów proszkowych. Zatem celem tego rozdziału jest opis zjawisk występujących w procesie impregnacji ciśnieniowej oraz opracowanie głównych **zasad definiowania parametrów zastosowania tej technologii impregnacji ciśnieniowej**.



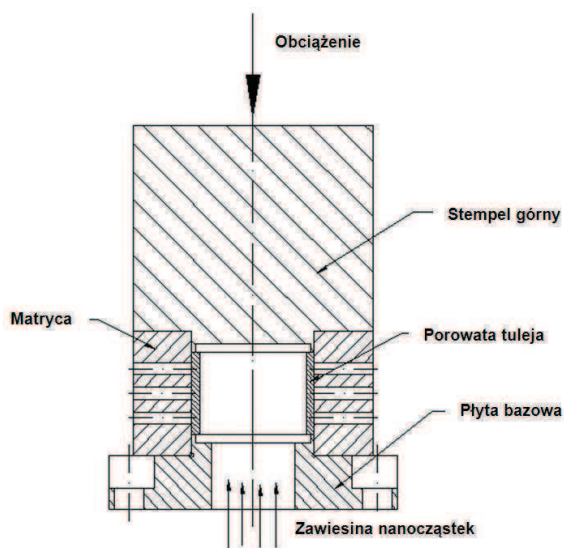
Rysunek 69. Smar proszkowy jak ciało trzecie [138]

7.3.2.2. Urządzenie do impregnacji ciśnieniowej

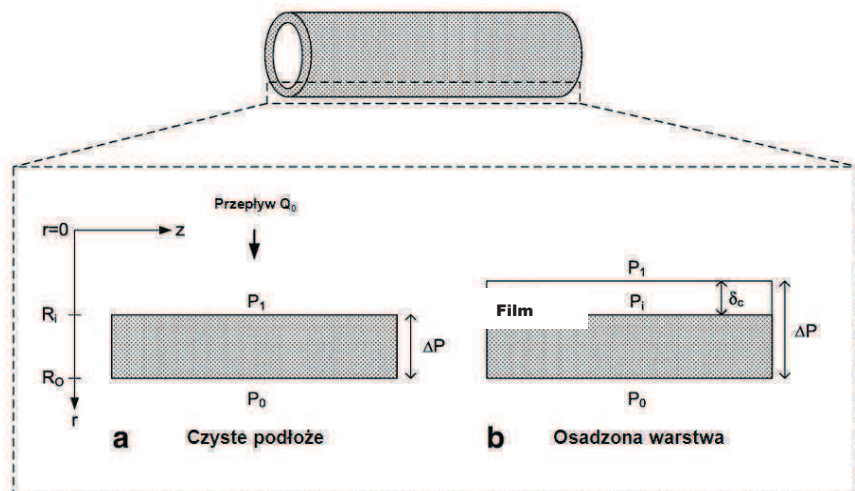
Smary stałe takie jak WS_2 oraz MoS_2 są zazwyczaj stosowane jako dodatki do mieszanki materiałów proszków. Jednakże efektywność ich zastosowania zarówno WS_2 oraz MoS_2 jest w tym przypadku bardzo niska, ze względu na termiczną degradację, która ma miejsce podczas spiekania. W przypadku wysokotemperaturowego tarcia, o wiele lepszym procesem jest modyfikacja warstwy wierzchniej elementu smarami stałymi po operacji spiekania. Porowate tuleje wykonano z proszku stali nierdzewnej AISI 316L. Opracowany w INOP schemat urządzenia impregnacji ciśnieniowej jest przedstawiony na rysunku 70.

Szybką i dogodną metodą osadzania jednorodnych powłok o kontrolowanej grubości i wysokim stopniu odtwarzalności powłok bezpośrednio z ciekłej zawiesiny jest przesycanie porowatego podłoża. Schemat procesu został przedstawiony na rysunku 71 zgodnie z [139].

Kierunek przepływu jest prostopadły do powierzchni. Przed osadzeniem (a), natężenie przepływu nośnika płynu jest mierzone w czystym podłożu w funkcji spadku ciśnienia. ($\Delta P = P_1 - P_0$). Po tym jak osadzone nanocząstki sformowały warstwę na powierzchni podłoża (b), pomiar zostaje powtórzony. Następnie obliczono ciśnienie interfejsu (P_i) [139].



Rysunek 70. Przyrząd do ciśnieniowej modyfikacji porowatej tulei nanocząstkami smarów stałych [badania własne]



Rysunek 71. Schemat pomiaru przesycania [139]

Przyjmuje się, że głównym mechanizmem przesycania (filtracji) jest dyfuzja Knudsena. Niekiedy jednak zdarzają się wyjątki i wówczas przyjmuje się zasady lepkiego przepływu Darcy'ego. Wówczas zastosowanie znajduje metoda przenikania opracowana przez [139]. Celem tego podrozdziału jest określenie porowatości warstwy wierzchniej z nano i mikrocząstkami siarczokowych struktur grafenopodobnych.

7.3.2.3. Modelowanie przesycania warstwy wierzchniej siarczokowymi strukturami grafenopodobnymi

Ostatnie wyniki prac [140] nad modelowaniem stałego przepływu nanocząstek podczas przesycania wskazują na trzy istotne parametry: osadzanie w porach (głęboka penetracja materiału), zatykanie porów oraz wzrost bryły. Osadzanie w porach występuje, kiedy cząsteczki penetrują osnowę i osadzają się na wewnętrznej strukturze porów. Charakterystyczne jest wówczas lekkie przyspieszenie opadania ciśnienia, kiedy cząstki gromadzą się przy wlocie porów. W dalszej części procesu następuje kompletnie zatykanie porów osnowy i w efekcie następuje wzrost bryły. Ze względu na szybkie przejście z osadzania w porach do zatkania porów, ostatni osad jest głównie zlokalizowany na zewnątrz osnowy [140].

Kinetyka procesów przesycania (infiltracji) zależy od przepuszczalności porowatej matrycy. Charakterystyczny jest pomiar krzywej przepływu i opadania ciśnienia (ΔP) dla porowatego

materiału [141]. Rysunek 71 w schematyczny sposób ilustruje zasadę pomiaru przesycania cylindrycznej porowatej osnowy. Mieszanka przenika przez wnętrze pierścienia i prostopadle przenika przez powierzchnie osnowy (a). Natężenie przepływu mieszanki przesycającej ΔP zmniejsza się stopniowo ze względu na zwiększony opór osadu (b) na wewnętrznej stronie tulei. W ten sposób uzyskuje się dwie krzywe, które mogą być przeanalizowane w celu uzyskania powyżej wspomnianych parametrów strukturalnych. Elmoe [139, 140] wybrał model masowego transferu (tak zwany „Model pyłowego gazu” DGM), który był wcześniej z powodzeniem stosowany w definiowaniu przepływu przez wielowarstwowe, porowate medium [141]. Obejmuje on kombinację strumieni Knudsen’a i Darcy’ego, a zatem zawiera zakres od molekularnego do lepkiego przepływu.

Głównym zadaniem analizy przesycania jest określenie właściwej porowatości bryły ε_c . Elmoe [139] opracował metodę określania porowatości bryły w przypadku gdzie określenie osadzonej masy poprzez ważenie przed i po osadzeniu staje się wyjątkowo trudne. Zaproponował monitorowanie natężenia przepływu (Q_0) przez porowatą osnowę podczas osadzania. Masa osadu może zostać obliczona z bilansu masy całkowitej mieszanki przesycającej lub koncentracji masy płynu (C_m). W oparciu o te parametry osadzona masa może być określona jako:

$$m_c(t) = c_m \int_{t=0}^t Q_0(t) dt \quad (15)$$

gdzie c_m jest masą koncentracji zawiesiny. Zanim porowatość bryły będzie mogła być określona, jest ona wyeliminowana z bilansu masy, jako że znana jest masa bryły (m_c):

$$\delta_c = \frac{m_c}{A_c(1 - \varepsilon_c)\rho_p} \quad (16)$$

Dla sferycznych, monodispersyjnych cząstek osadzających się podczas przesycania przy stałej prędkości U , porowatość wynikowej bryły staje się stałą średnicy jednego pora osnowy i jest równa [140]:

$$\varepsilon_c = 1 - 0,15 \left(1 + \frac{1,5}{Pe} \right)^{-0,5} \quad (17)$$

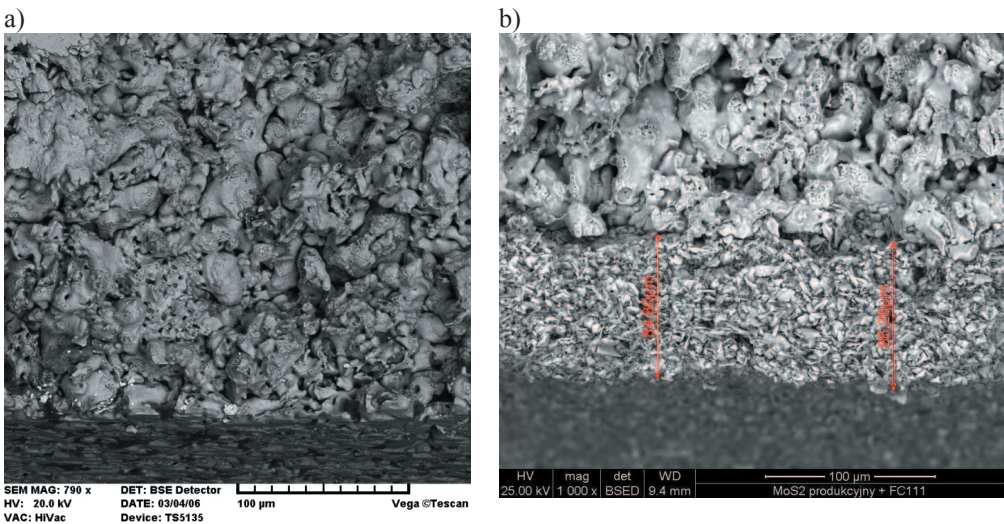
gdzie Pe jest liczbą Peclet, która ukazuje stosunek przepływu konwekcyjnego do dyfuzyjnego. Jest ona zdefiniowana jako:

$$Pe = \frac{Ud_p}{2D} \quad (18)$$

gdzie d_p oraz D są odpowiednio, średnicą cząstki i współczynnikiem dyfuzji oraz U , który jest prędkością na powierzchni osnowy. Im wyższy numer Pe , tym niższa dyfuzja. Obszar przesycania A_c może być obliczony jako $A_c = 2\pi(R_i + \delta_o)L$.

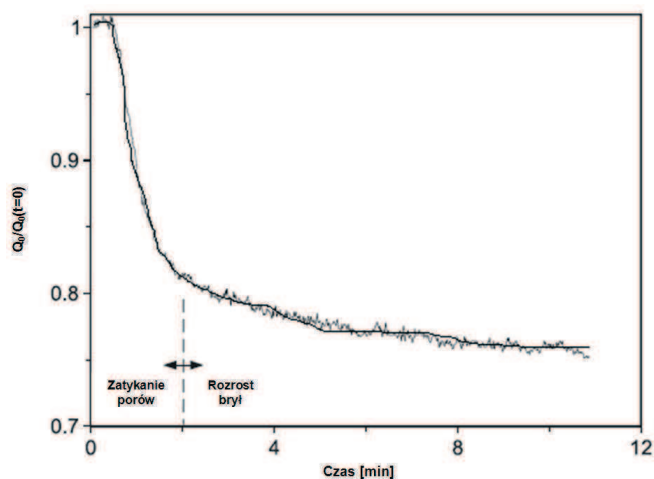
7.3.2.4. Wyniki eksperymentalnej impregnacji ciśnieniowej

Rysunek 70 przedstawia schemat urządzenia do impregnacji ciśnieniowej siarczkowymi nanocząstkami grafenopodobnymi. Wewnątrz urządzenia zlokalizowana jest porowata tuleja ($\varepsilon_s = 25\%$, przeciętny wymiar porów, $d_{muleja} \approx 25,0 \mu\text{m}$). Porowata struktura tulei jest przedstawiona na rysunku 72. Podłoże (rys. 72a) składa się z dużych cząstek nierdzewnej stali o wymiarze $100 \mu\text{m}$, podczas gdy warstwa składa się z aglomeracji cząstek MoS_2 , o wymiarze $\approx 800 \text{ nm}$, tworzących koronkową strukturę.

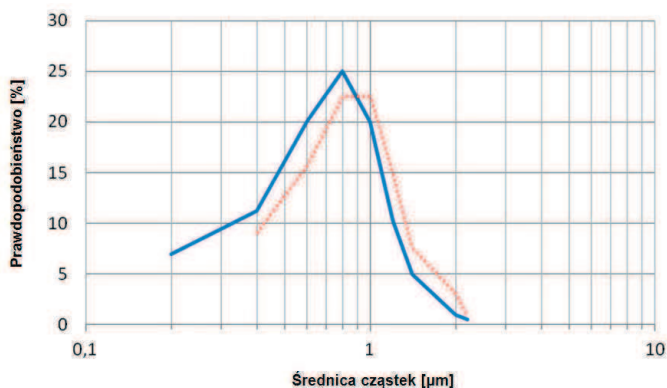


Rysunek 72. Zdjęcia SEM tulei podłoża (a) oraz przekroju powłoka–podłoże (b) [badania własne]

Obliczenia przepływu pokazują, że liczba Reynolds (Re) wewnątrz tulei wynosiła ≈ 1200 , co oznacza, że przepływ jest laminarny, a więc nie należy oczekiwać zwiększenia się szybkości osadzania [140]. Impregnację ciśnieniową wykonywano przez 5, 10, 15 min i zbadano efekty osadzania na morfologię tulei. Mierzono natężenie przepływu przez podłoże podczas przesycania, gdzie ilość osadzonego materiału (w_d) jest obliczana z całkowitej koncentracji masy zawiesiny (C_m). Rysunek 73 ilustruje krzywą przepływu uzyskaną podczas stałego spadku ciśnienia przesycania wynoszącego $\Delta P = 1$ MPa.



Rysunek 73. Krzywa impregnacji ciśnieniowej [badania własne]



Rysunek 74. Rozkład wielkości cząstek MoS_2 w bryle (w oparciu o obrazy SEM) [badania własne]

Można wyraźnie rozpoznać dwa z trzech etapów impregnacji. Pierwszy, osadzanie w porach, nie zostaje zaobserwowany, ze względu na to, że zazwyczaj kończy się już parę sekund po rozpoczęciu procesu. Drugi etap (patrz rys. 73), określane jako zatykanie porów, jest charakteryzowany przez szybko zmniejszające się natężenie przepływu i kończy się po ok. 2 minutach od rozpoczęcia procesu. Wreszcie, trzeci etap, wzrost bryły i powstanie warstwy wierzchniej.

Wielkość rozkładu cząstek MoS₂ w bryle (w oparciu o obrazy SEM) jest przedstawiona na histogramie (rys. 74). Rozkład jest log-normalny jak wynika z niskiego, standardowego odchylenia, które można zaobserwować od linii ciągłej do przerywanej. Podstawowy wymiar cząstek wynosi około 800±30 nm. Grubość płytek wynosi około 10-200 nm.

Dane doświadczalne przedstawione na rysunku 73 wskazują na szerokie możliwości kontrolowania procesu impregnacji ciśnieniowej, a w szczególności grubości i porowatości uzyskiwanej warstwy smaru stałego. Jednakże gęstość wytworzonej warstwy wierzchniej na porowatej tulei wynosi ok. 75% (rys. 71b). Tak więc, osadzona warstwa wierzchnia musi zostać zagęszczona, aby zwiększyć jej właściwości mechaniczne.

7.3.3. Zagęszczanie wierzchniej warstwy kompozytu

Nowe zaawansowane materiały oparte na nanoproszkach, są powszechnie uważane za kluczowe w rozwoju nowych technologii i materiałów do zastosowań w nowoczesnych gałęziach gospodarki. Grafenopodobne nanocząstki i nieorganiczne, fullerenopodobne materiały, ze względu na swoje oryginalne mechaniczne i elektroniczne właściwości, zostały określone jako potencjalnie kluczowe dla wielu zastosowań przemysłowych, zwłaszcza do wytwarzania elementów pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych. Analogicznie do fullerenów węglowych (C₆₀, etc.), grafenopodobne oraz fullerenopodobne materiały posiadają dwuwymiarową strukturę, tak jak BN, CN_x, MoS₂, CdCl₂, itd. Szczegółowa analiza ich właściwości jest istotna w zrozumieniu złożonego zachowania fizycznego tych nanostruktur w trakcie procesu zagęszczania. Jak wcześniej wspomniano w rozdziale 7.3.2.1, aby w pełni wyjaśnić te zjawiska, należy przyjąć model mechaniczny [135, 142-150].

W przeszłości zaproponowano kilka fenomenologicznych modeli dla kształtowania procesów zagęszczania proszków na podstawie kontinuum mechaniki [135, 142-155]. Modele te traktują zagęszczanie proszków w formie ciągłego, porowatego medium. Modele kontinuum determinują warunek płynięcia porowatego medium przy użyciu drugiego inwariantu siły nacisku J_2 oraz

pierwszego inwariantu siły nacisku J_1 . Dwie bardzo popularne grupy modeli kontinuum obejmują modele z plastyczności gleby oraz są oparte na teorii izotopów. Jedną ogólną formą funkcji płynięcia, proponowaną przez wielu badaczy jest:

$$\phi = AJ'_2 + B(J_1 + k)^2 - Y^2 = 0 \quad (19)$$

gdzie A, B oraz k są funkcjami względnej gęstości ρ , σ_{ij} jest makroskopowym naciskiem oraz Y jest siłą nacisku podczas płynięcia. Również:

$$\begin{aligned} J_1 &= \sigma_{kk} = 3\sigma_m = 3p \\ J'_2 &= \frac{1}{2} \sigma'_{ij} \sigma'_{ij} \\ \sigma'_{ij} &= \sigma_{ij} - \sigma_m \delta_{ij} \end{aligned} \quad (20)$$

gdzie δ_{ij} jest funkcją delta Kroneckera. Różne modele dla porowatych materiałów metalowych, jak przebadano w [151, 152] są przedstawione w formie równania (15) z $k=0$. Fizycznym powodem dla zastosowania współczynnika „ k ” w równaniu (19) jest odzwierciedlenie wewnątrzcząstkowej wytrzymałości podczas rozciągania i ściskania. Dla materiałów porowatych w równaniu (19), większość badaczy przyjęło, że siła nacisku podczas płynięcia Y jest ułamkiem siły nacisku przepływu proszku bazowego, Y_θ , to jest:

$$Y^2 = \eta(\rho)Y_\theta^2 \quad (21)$$

Konkretne równania A , B , k oraz η używane przez wielu badaczy są, w pewnym stopniu, oparte na danych eksperymentalnych.

Ze względu na brak bezpośredniego połączenia z mechaniką, na poziomie cząstek proszków, stosowanie równania (15) w znacznym stopniu opiera się na eksperymentach i danych materiałowych, jak również na teorii plastyczności.

Tszeng [143] używa danych eksperymentalnych określających hydrostatyczny nacisk i wytrzymałość na rozciąganie, aby określić współczynniki A , B i k w równaniu (19). Jednakże, powiązania określone w [143] nie zostały jednoznacznie udowodnione dla niespieczonych materiałów proszkowych. Ponadto, określenie wytrzymałości na rozciąganie poszczególnych

materiałów proszkowych, w szczególność nanoproszków jest bardzo trudne, a w niektórych przypadkach nawet niemożliwe.

W tym rozdziale zostanie przeanalizowany model fenomenologiczny w sposób przedstawiony przez równanie (19) dla opisanego konstytutywnego zachowania nanocząstkowego medium podczas procesów izotropowego zagęszczania. Ten model został zastosowany do izotropowego zagęszczenia miedzi i rozdrobnienia grafenopodobnych płytek proszku WS_2 . Materiały fullerenopodobne WS_2 o kształcie płytek oraz proszków miedzi mają bardzo różną morfologię cząstek. Proponuję ten nowy model konstytutywny, który opiera się na związku ciśnienie-gęstość do określenia wpływu morfologii, aglomeracji oraz odkształcenia na proces zagęszczania proszków. Jednym z celów niniejszej pracy, jest scharakteryzowanie zastosowań oraz ograniczeń proponowanego modelu konstytutywnego oraz zdefiniowanie możliwych sposobów dodatkowego zagęszczania nano i mikrocząstek smaru stałego, a także określenie właściwości mechanicznych (w szczególności tribologicznych) poszczególnych mikro i nanoproszków. Ponadto, przeanalizowana zostanie morfologia poszczególnych nanocząstek oraz grup nanocząstek.

7.3.3.1. Opis płynięcia materiału proszkowego

Proponuje się zastosowanie funkcji płynięcia równania (19), dla materiału porowatego, które określi plastyczność cząsteczek bazowych, Y_0 , oraz grupy cząstek, k , jako mechanicznych charakterystyk proszków.

Po pierwsze, rozważamy izotropowe (hydrostatyczne) zagęszczanie, gdzie siła nacisku wynosi $\tilde{\sigma} = (-p, -p, -p)$. Stąd, funkcja płynięcia materiału (19) może być przedstawiona jako:

$$B(J_1 + k)^2 - Y^2 = 0 \quad (22)$$

Według T.C. Tszeng oraz W.T. Wu [143] dla proszków niesprasowanych współczynnik k w równaniu (22) wyniesie zero, a materiał stanie się porowaty, kiedy zatrzyma się wewnątrzcząstkowe ślizganie podczas zagęszczania. Skoro $k = 0$ dla materiału porowatego, możemy zastosować równanie (22) dla określenia Y_0 przy użyciu równania (21).

Wówczas współczynniki A oraz B przyjmuje się jako niezależne funkcje porowatości, funkcje $A(\rho)$, $B(\rho)$ oraz $\eta(\rho)$ [24]:

$$A(\rho) = 2 + \rho^2, \quad B(\rho) = \frac{1 - \rho^2}{3}, \quad \eta(\rho) = \frac{\rho^2 - \rho_c^2}{1 - \rho_c^2}, \quad (23)$$

gdzie ρ_c jest eksperymentalnym parametrem, który może być interpretowany jako krytyczna, względna gęstość, gdzie siła nacisku podczas płynięcia materiału porowatego wynosi zero; a więc $Y = 0$ przy $\rho = \rho_c$. Na parametr $\eta(\rho)$ ma wpływ wyłącznie relatywna gęstość porowatego materiału i reprezentuje on kwadrat zależności siły nacisku podczas pozornego odkształcenia Y , do siły nacisku odkształcania materiału bazowego Y_0 . Zatem równania (21, 22) w funkcji porowatości (23) służą do określenia płynięcia materiału porowatego podczas izotropowego prasowania proszków w obszarze dużej gęstości, kiedy $k = 0$.

Umieszczając (23) w (22) i dla $k = 0$ w obszarze dużej gęstości, Y_0 może być obliczony z równania:

$$Y_0^2 = \frac{3(1 - \rho^2)(1 - \rho_c^2)}{\rho^2 - \rho_c^2} p^2 \quad (24)$$

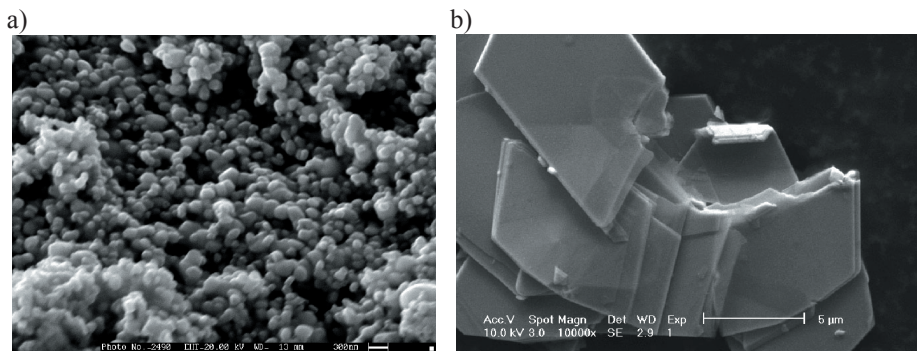
Zatem, k – funkcja w funkcji płynięcia (19) może być obliczona jako:

$$k = Y_0 \left[\frac{3(\rho^2 - \rho_c^2)}{(1 - \rho^2)(1 - \rho_c^2)} \right]^{\frac{1}{2}} - 3p \quad (25)$$

7.4. Analiza wyników badań

Badania zostały wykonane przy użyciu IF-WS₂ oraz nanoproszku 2H-WS₂. Przeciętny wymiar cząstek IF-WS₂ wynosił blisko 100 nm, podczas gdy tych 2H-WS₂ wynosił 4 μm. Proszki 2H-WS₂ zostały rozdrobnione za pomocą technologii obrotowego rozwarstwiania, co pozwoliło uzyskać płytki o średnim rozmiarze 0,5 μm.

Na rysunku 75a widoczne są okrągłe kształty IF-WS₂, podczas gdy rozdrobniony, do rozmiaru nanoproszku, metodą rozwarstwiania obrotowego proszek komercyjny 2H-WS₂ składa się z cząstek płytkowych (rys. 75b).



Rysunek 75. a) fullerenopodobne nanocząstki WS_2 , b) nanoproszek 2H- WS_2 [badania własne]

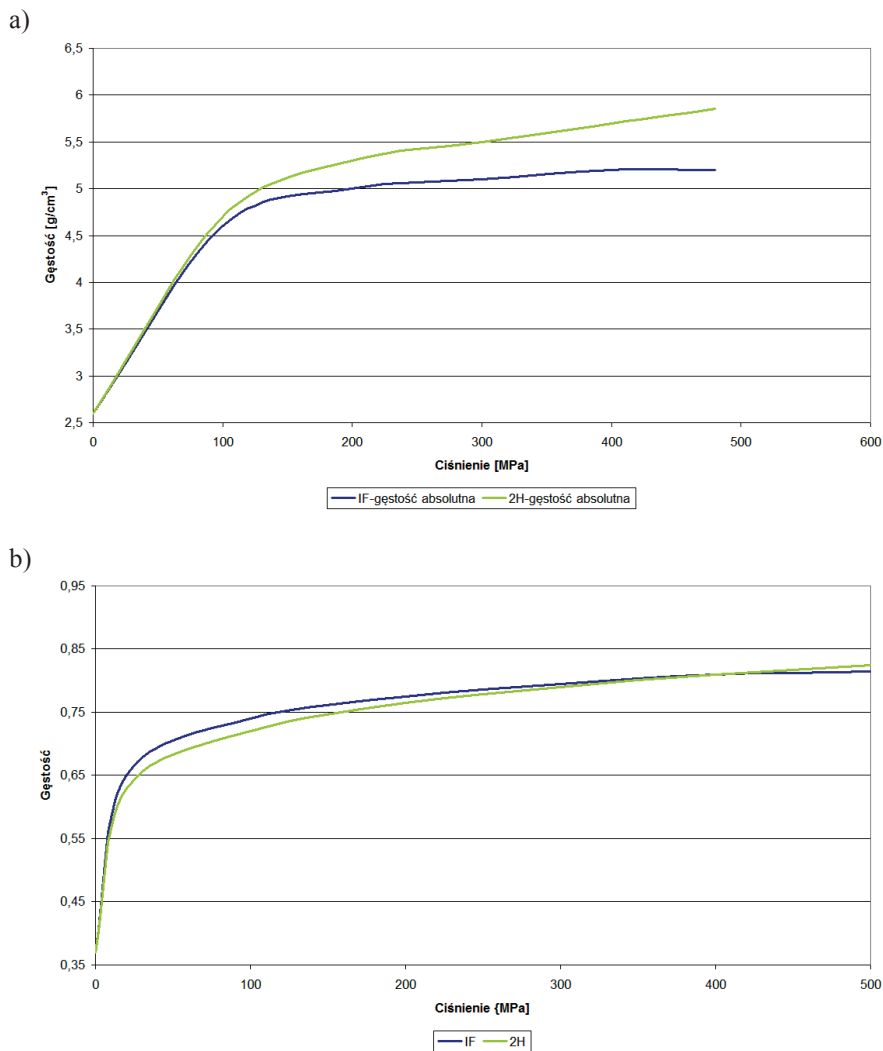
Badania doświadczalne hydrostatycznego prasowania nanoproszków zostały przeprowadzone przy użyciu poliuretanowego oprzyrządowania własnej konstrukcji. Ciśnienie prasowania wynosiło od 3 do 500 MPa. Po prasowaniu na zimno zielona gęstość wyprasek była mierzona zgodnie z prawem Archimedesza. Prasowanie zostało wykonane na maszynie testowej INSTRON siłą 200 KN.

Rysunek 76 przedstawia zależność pomiędzy hydrostatycznym ciśnieniem oraz gęstością otrzymanych wyprasek w procesie hydrostatycznego prasowania na zimno.

Krzywa na rysunku 76a, ciśnienie-bezwzględna gęstość, dla IF- WS_2 oraz proszków 2H- WS_2 , przedstawia uzyskaną (przy $p = 500$ MPa) gęstość wyprasek z proszków 2H- WS_2 , która wynosi około 6 g/cc, podczas gdy gęstość wyprasek z proszków IF- WS_2 wynosi około 5,37 g/cc.

Teoretyczna gęstość 2H- WS_2 wynosi 7,2 g/cc, podczas gdy teoretyczna gęstość IF- WS_2 wynosi 6,6 g/cc. Porównanie krzywych hydrostatycznego prasowania wskazuje na dwuetapowy proces. Względne gęstości przy niskich wartościach ciśnienia (pierwsza faza prasowania) różniły się dla poszczególnych typów proszków. Ściśliwość nanocząstek IF- WS_2 jest znacznie większa niż dla nanoproszku 2H- WS_2 .

W drugiej fazie (przy wyższych ciśnieniach hydrostatycznych) możemy zaobserwować opóźnienie w zagęszczaniu zarówno dla nanocząstek IF- WS_2 (od $p = 200$ MPa) oraz proszków 2H- WS_2 (od $p = 300$ MPa). Powodem są zmiany w strukturze i właściwościach medium proszkowego. Ściśliwość cząstek 2H- WS_2 jest taka sama lub minimalnie większa niż cząstek IF- WS_2 . Dane pokazują, że procesy prasowania poszczególnych nanoproszków różnią się od siebie, w zależności od początkowej struktury cząstek. W drugim etapie prasowania, ze względu na swoją strukturę, ściśliwość cząstek płytkowych 2H- WS_2 jest wyższa niż cząstek IF- WS_2 (rys. 76b).



Rysunek 76. Krzywa prasowania: a) ciśnienie – bezwzględna gęstość, b) ciśnienie – względna gęstość

Jednocześnie, bezwzględna gęstość wyprasek z nanocząstek IF-WS₂ pozostaje niska przy wysokich hydrostatycznych ciśnieniach.

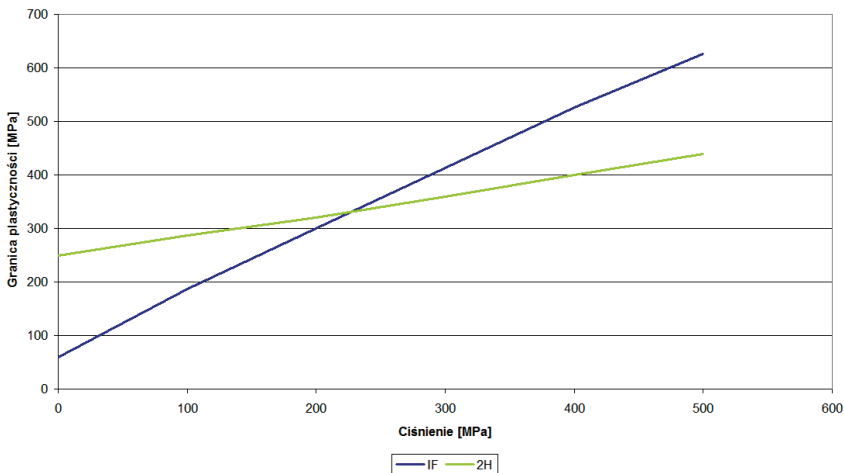
Dwustopniowy mechanizm operacji prasowania cząstek – przegrupowanie ziaren poprzez międzycząstkowe ślizganie oraz odkształcanie ziaren (bez efektywnego międzycząstkowego ślizgania) – jest bardzo trudny do rozdzielenia. Przejście pomiędzy tymi fazami nie jest wyraźne. Lecz oczywistym jest, że w obszarze wysokich gęstości prasowania, dominuje wyłącznie jeden

proces zagęszczania – odkształcania ziaren bez ich efektywnego ślizgania. Tak więc, ta strefa krzywej ciśnienie-gęstość może być przyjęta do obliczania granicy płynięcia materiału (24). Wyniki takich obliczeń zostały przedstawione na rysunku 77. Ze względu na zachodzące hartowanie proszku bazowego podczas prasowania, możemy zaobserwować stały wzrost granicy plastyczności.

Dane te pokazują, że zależność granicy plastyczności może być przedstawiona równaniem $Y_{\theta} = \lambda p + Y_S$, gdzie Y_S jest początkowym punktem płynięcia osnowy przy ciśnieniu hydrostatycznym $p = 0$, λ – jest współczynnikiem hartowania [145]. Porównanie początkowego punktu płynięcia Y_S fullerenopodobnych nanocząstek WS_2 z nanocząstkami płytkowymi WS_2 pokazuje, że Y_S od WS_2 jest minimalne, podczas gdy współczynnik hartowania jest maksymalny. Hartowanie nanocząstek WS_2 jest tak wysokie, że ściśliwość tego nanocząstkowego medium w ostatniej fazie prasowania proszków jest niższa, niż ściśliwość innych proszków (rys. 76).

Obliczenie κ – funkcji bazowej konstytutywnego równania (19) zostało wykonane w relacji z (25) do zakresu niskiego hydrostatycznego ciśnienia.

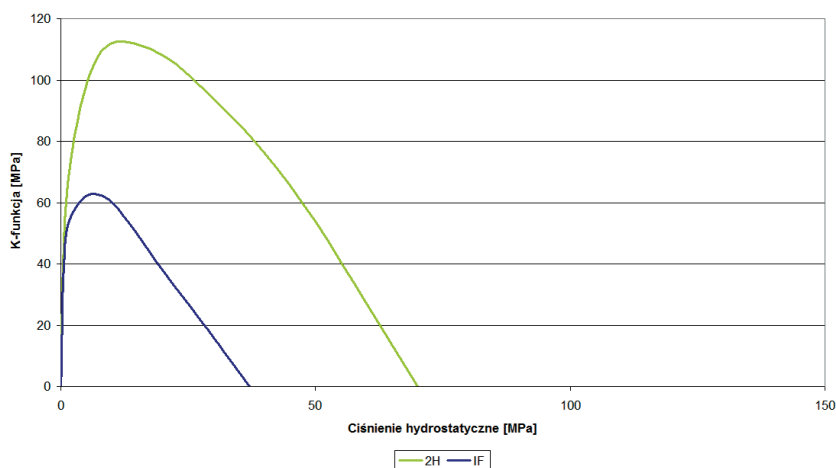
Podsumowane wyniki obliczeń są przedstawione na rysunku 78. Można zauważyć, że międzycząstkowa wytrzymałość nanocząstek IF- WS_2 jest dwa razy mniejsza niż ta 2H- WS_2 pomimo, że siły Van Der Waalsa nanocząstek są wysokie. Funkcja κ – posiada maksimum, które wynika z równania (25). Rzeczywiste wartości κ mają znak dodatni i zbliżają się do zera,



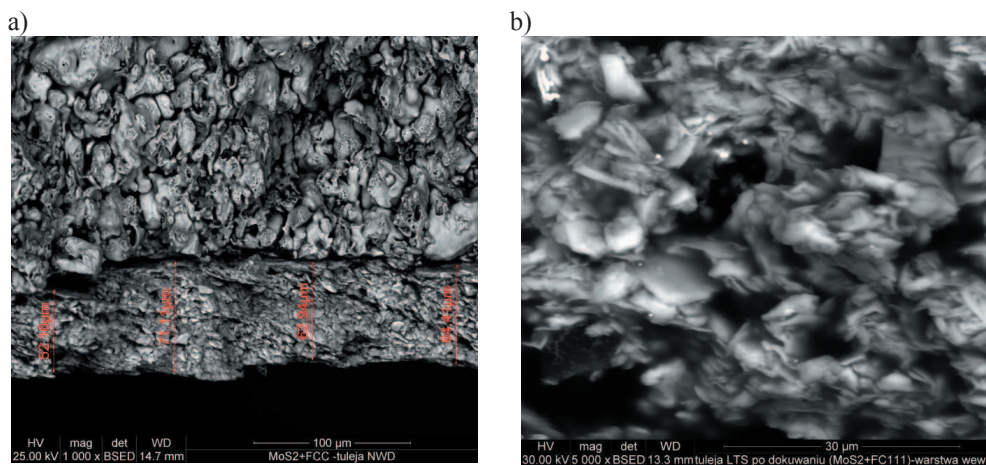
Rysunek 77. Linowe przybliżenia granicy plastyczności: 1 – IF- WS_2 , 2 – 2H- WS_2

wraz z tym jak zwiększa się ciśnienie. Właściwie, przegrupowywanie ziaren występuje do gęstości 0,60-0,65 i w tym zasięgu gęstości, międzycząstkowa wytrzymałość silnie wpływa na ślizganie ziaren.

Wyniki dodatkowego zagęszczania siarczkowych grafenopodobnych nanocząstek (rys. 79) przedstawiają efektywne przegrupowanie podczas tego procesu. Obserwujemy obecność porów o rozmiarze około 3 μm (rys. 79b).



Rysunek 78. κ – funkcja dla WS_2 (IF & 2H)



Rysunek 79. Obrazy SEM warstwy siarczkowych struktur grafenopodobnych MoS_2 po dodatkowym dogęszczaniu [badania własne]

7.5. Wnioski

1. Wyniki badań tribologicznych mieszaniny z syntetyzowanymi nanocząstkami IF-WS₂, oraz mieszaniny z cząstkami mielonymi WS₂ wykazały bardzo niskie współczynniki tarcia (0,03) i zużycia ($2,9 \cdot 10^{-12}$ mm³/Nm) przy smarowaniu granicznym.
2. Niski współczynnik tarcia i małe zużycie spowodowane jest prawdopodobnie obecnością skupisk podobnych do grafenów oraz rozwarstwieniem nanocząstek. Wywołana ścinaniem reorientacja nanocząstek podobnych do grafenów przy wzroście naprężeń stykowych, zapewnia niski współczynnik tarcia w porównaniu do smarowania olejem.
3. Zdolność dostosowania się struktury połączenia jako funkcji parananocząstek podobnych do grafenów jest unikalna i umożliwia otrzymanie niskiego współczynnika tarcia i małego zużycia elementów ślizgowych.
4. Za bardzo ważne należy uznać rozwój i optymalizację metod mechanicznego rozwarstwiania materiałów przeznaczonych do wytwarzania grafenopodobnych nanocząstek i ich mieszanin.