ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ И КРУПНОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ^{*}

В. В. Столяров

Реферат. Представлен сравнительный обзор данных по поведению трибологических характеристик чистых металлов в крупнозенистом и наноструктурном состоянии, полученном деформационными и электрохимическими методами. Показано снижение коэффициента трения и величины износа для наноструктурного состояния по сравнению с крупнозернистыми аналогами. Рассматриваются аналитические методы и подходы к моделированию контакта твердых тел с учетом атомной структуры поверхности.

Ключевые слова: наноструктура, пластическая деформация, трибологическое поведение

Введение

Наноструктурные материалы (НСМ) в результате значительного уменьшения размера зерен и существенного увеличения объемной доли их границ [1] проявляют особые механические, физические и электрохимические свойства по сравнению с обычными поликристаллами. Высокая прочность и твердость НСМ являются основой для перспективных конструкционных применений и потому стимулируют разработку и исследование новых металлов, сплавов, и соединений [2]. Существует значительное число работ, посвященных исследованиям механических характеристик НСМ при стандартных испытаниях на твердость, сжатие или растяжение. Однако механизмы трения и изнашивания в НСМ изучены слабо, возможно, вследствие трудности создания массивных образцов, достаточных для исследования трения и износа. Большинство работ по исследованию изнашивания поверхностного слоя или покрытий было выполнено на металлических сплавах, которые показали повышенную износостойкость НСМ по сравнению с их крупнозернистыми аналогами [3-5]. Вместе с тем, большую ценность представляют систематические исследования изнашивания в модельных чистых

наноструктурных металлах, в которых эффект не связан с фазовыми превращениями. Такие металлы до последнего времени были малочисленны из-за трудностей в синтезе образцов макроскопических размеров, подходящих для испытаний. В работе представлены информационные источники для чистых металлов (меди [6], никеля [7], титана [8]), полученных разными методами (электроосаждением, деформационными методами).

Материалы и методы исследования

В чистой меди наноструктурное состояние было получено электроосаждением исходной крупнозернистой (50–100 мкм) меди чистотой 99,99%. Средний размер кристаллов в наноструктурной меди составил 20 нм. Испытания обоих состояний на износ в условиях сухого трения были выполнены при комнатной температуре по схеме «шарик – диск», в которых шарик из сплава WC–Со диаметром 10 мм скользил по медному диску размером \emptyset 7×2 мм при амплитудной нагрузке от 5 до 40 H с частотой 5 Гц.

Наноструктурный никель был также получен электроосаждением; методика процесса подробно описана в работе [7]. Размер кристалли-

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 08-08-00497-а, 08-08-90403-Укр_а, 07-08-12132-офи).

тов в наноструктурном никеле оценивался рентгеновским методом и находился в интервале от 8 до 28 нм, средний размер кристаллов составил 20 нм. Трибологические испытания были выполнены без смазки по схеме «стальной шарик – диск» на поверхностях, очищенных ультразвуком, при нагрузке 1 H, частоте 8 Гц, тангенциальной амплитуде перемещения 100 мкм и числе оборотов диска n = 10000. Крупнокристаллический никель, используемый как элемент сравнения, был получен холодной прокаткой и отжигом до формирования структуры со средним размером зерен 61 мкм. Микротвердость измерялась при нагрузке 1 H, чтобы глубина внедрения составляла менее 10% от толщины осажденного слоя.

Также для исследования был выбран *титан* в виде горячекатаного прутка Ø50 мм BT1-0, содержащем примеси: 0,07% C; 0,18% Fe; 0,10% Si; 0,12% O; 0,04% N; 0,01% H. Средний размер зерен составлял 15 мкм. После обточки до Ø40 мм пруток длиной 100 мм был подвергнут теплому равноканальному угловому прессованию (РКУП), процесс которого подробно описан в работе [8]. Часть образцов была деформирована холодной прокаткой (ХП) на 75%, чтобы дополнительно измельчить структуру. В результате была получена микроструктура с размером зерен 0,3 мкм (после РКУП) и 0,1 мкм (после РКУП+ХП), соответственно (рис. 1).

Из работы [9] известно, что тенденция к схватыванию и налипанию (характерная для титана) зависит от сопротивления материала к адгезии в условиях сдвиговых напряжений, которые могут быть оценены отношением касательных τ_{nn} и нормальных напряжений P_{nn} на контакте твердых тел. Это соотношение $\mu_{a} = \tau_{nn}/P_{nn}$ известно как адгезионная компонента коэффициента трения. Чем меньше эта величина, тем меньше схватывание и налипание. Измерение μ_a было выполнено по методике, изложенной в [10], на установке, имитирующей условия трения между полусферическим индентором из сплава ВК-8 (\emptyset 2,5×25 мм) и диском из титана (\emptyset 12×6 мм), при различных температурах контакта.

Титан исследовался в трех состояниях: исходном крупнозернистом (КЗ); РКУП и РКУП+ХП. Скорость вращения диска составляла 36 рад/с. Нагрев области контакта до температур +150, 350, 550 и 800 °С выполнялся пропусканием электрического тока, длительность которого была менее 1 мин.

Результаты исследования

Медь. Зависимость коэффициента трения от пути скольжения l при нагрузке N = 5 H для крупнозернистой (K3) и наноструктурной (HC) меди показывает (рис. 2, a) [6], что каждая кривая характеризуется двумя режимами трения. Сначала коэффициент трения резко повышается, а затем достигает стадии насыщения. Переход к устойчивой стадии в HC образцах происходит за большее время, чем для K3 образцов. Хотя с увеличением нагрузки до 10 H зависимость становится обратной: коэффициент трения на стадии насыщения для HC меди всегда меньше, чем для K3 меди.

С увеличением нагрузки износ возрастает, но скорость износа для НС меди меньше, чем для КЗ меди (рис. 2, *б*) [6].

Измерение микротвердости показало, что для НС меди она (1050 МПа) в два раза выше,



Рис. 1. Микроструктура титана после равноканального углового прессования и холодной прокатки в поперечном (а) и продольном (б) сечениях



Рис. 2. Коэффициент трения k при нагрузке 5 H (а) и износ W (б): ● – наноструктурная медь; ○ – крупнозернистая медь

чем для КЗ меди (500 МПа). Таким образом, меньший коэффициент трения и величина износа в НС меди, чем для КЗ меди, связан с повышенной микротвердостью, что в свою очередь обусловлено меньшим размером зерен. Предполагается, что другими причинами могут быть особенности, связанные с измельчением структуры – повышенным окислением при трении и более слабым деформационным упрочнением.

Никель. Размер зерен варьировался от 8 до 28 нм. Микротвердости никеля с размером зерен 8 и 10 нм были близки (табл.), что необычно для общей зависимости от размера зерен. Ранее было показано, что в этой области размеров происходит отклонение от закона Холла – Петча не только в количественном отношении, но и по знаку. Это может быть связано с изменением механизма деформации от чисто дислокационного в поликристаллическом никеле к межзеренному проскальзыванию в нанокристаллическом образце.

Таблица

Размер зерен, микротвердость и коэффициент трения электроосажденного никеля

Размер зерен, нм	Нv, МПа	Коэффициент трения
61000	2690	0,62
28	5720	0,55
10	7240	0,29
8	6890	0,16

При исследовании зависимости коэффициента трения от числа оборотов диска для различных размеров зерен было выяснено, что во всех случаях эта величина повышается на первой стадии (до 500 оборотов), а затем достигает устойчивой стадии насыщения (рис. 3, см. табл., [7]). Экстремально низкий коэффициент трения (0,16) был получен для никеля с размером зерен 8 нм. Напротив, никель с наибольшим размером зерна 61 мкм показал максимальное значение коэффициента трения.

Таким образом, изучение нанокристаллического никеля показало, что более высокая микротвердость электроосажденного образца,



КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

связанная с наименьшим размером зерен, является основной причиной снижения коэффициента трения.

Титан. При всех температурах выше комнатной КЗ титан имеет более высокий коэффициент трения, чем ультрамелкозернистый (УМЗ) титан (рис. 4). Кроме того, этот коэффициент увеличивается с температурой для КЗ титана и, как правило, уменьшается для УМЗ титана (кроме состояния РКУП+ХП при нагрузке 480 H и РКУП Ті при 960 H) [8].

Таким образом, формирование УМЗ структур в титане уменьшает адгезионную компоненту трения μ_a и склонность титана к налипанию и схватыванию, Важно также, что с повышением температуры и уменьшением размера зерен также происходит уменьшение μ_a . Последующие исследования механических ха-



рактеристик металла показали, что этот эффект связан с многократным упрочнением титана в результате измельчения его структуры. Аналогичное уменьшение трения и величины износа при измельчении структуры до нанометрового диапазона наблюдалось в работах над титановыми сплавами ВТ6 и никелидом титана [11, 12].

Модели трения и износа: от континуальных моделей к структурным

Для расчета сил адгезии и трения, действующих между соприкасающимися поверхностями твердых тел, используют методы континуальной контактной механики, основанные на линейной теории упругости. Поверхности при этом предполагаются гладкими и ровными; их атомное строение не учитывается. Например, сила, необходимая для отрыва поверхности с радиусом кривизны *R* от плоской подложки (рис. 5) [13], находится по простой формуле F = 3pRg, где g – поверхностная энергия; p – безразмерный коэффициент, учитывающий шероховатость и упругое сжатие в точке контакта. Это выражение может быть обобщено для других геометрий путем замены *R* на соответствующую характеристическую длину. В некоторых случаях континуальная теория дает довольно точные результаты, а иногда расходится с экспериментом в десятки раз.

Причина этого заключается в том, что поверхности реальных твердых тел в большинстве случаев сильно отличаются от своих идеализированных математических образов.



Рис. 5. Механический контакт двух твердых тел: ---- – континуальная форма поверхности; ---- реальная форма поверхности

 μ_{a}

Их неровность существенно влияет на силу адгезии. Кроме того, в последнее время наблюдается всплеск интереса к микро- и даже наноразмерным электромеханическим устройствам. Они часто оказываются неработоспособными из-за нежелательной адгезии. А континуальные модели в принципе не годятся для расчета их характеристик. Все это свидетельствует о необходимости разработки новой, микроскопической теории контактных механических явлений.

Шаг в этом направлении был сделан в работе [14], авторы которой из Университета им. Джона Хопкинса (Johns Hopkins University, США) использовали метод молекулярной динамики для проверки пределов применимости структурного описания контактирующих поверхностей. Они изучили контакты между плоской (001) подложкой из гранецентрированного кристалла и тремя различными типами цилиндрических поверхностей, имеющих одинаковый радиус кривизны (рис. 6).

Для образцов, вырезанных из аморфного твердого тела и из кристалла (см. рис. 6 б и *в*, соответственно), шероховатость поверхности не превышала одного эффективного диаметра атома (одного среднего межатомного расстояния). Сначала были рассчитаны зависимости смещения *d*, контактного радиуса *a* и статической силы трения *F* от величины нагрузки *N*, направленной по нормали к подложке. Оказалось, что для всех типов поверхностей расчетные зависимости d(N) прекрасно согласуются с прогнозом континуальной модели. Для зависимостей a(N) качественное соответствие численных результатов с аналитикой сохраняется, но количественное расхождение достигает 100%.

Прежде всего, это касается «ступенчатой» поверхности, для которой *а* увеличивается с ростом *N* не монотонно, а «скачками». Континуальное приближение может давать значительно заниженную площадь контакта, особенно при малых *N*. Если для гладкой и «ступенчатой» кристаллической поверхностей величина силы трения *F* в пределах 10-20% совпадает со своим ожидаемым при использовании структурных моделей значением, то для аморфного образца она оказалась в ~ 5 раз меньше.

Распределение давления по области контакта также очень чувствительно к структуре поверхности на атомном уровне и в ряде случаев качественно отличается даже при одинаковой шероховатости, количественно определяемой в терминах среднеквадратичного отклонения атомов от идеально гладкой поверхности. Таким образом, шероховатость является усредненной величиной, не позволяющей однозначно предсказать механические характеристики контакта без детализации конкретного вида атомного беспорядка, создающего эту самую шероховатость.

Заключение

Трибологическое поведение чистых металлов меди, никеля, титана в наноструктурном и крупнозернистом состояниях значительно отличается. Коэффициент трения и величина износа в наноструктурных металлах минималь-



Рис. 6. Поверхности одинакового радиуса с различной структурой на атомном уровне: а – изогнутая кристаллическая решетка с атомарно гладкой поверхностью; б – поверхность образца, вырезанного из аморфного твердого тела; в – «ступенчатая» поверхность образца, вырезанного из кристалла

ны и обусловлены максимальной величиной микротвердости, которая, в свою очередь, зависит от степени структурного измельчения. Переход к наноструктурным поверхностям контакта может быть осуществлен в рамках моделей, основой которых является рельеф поверхности на атомарном уровне.

Полученные результаты имеют как научное, так и практическое значение. Они не только позволяют лучше понять физическую природу контактных явлений, но и прокладывают путь к «поверхностной инженерии», которая позволит изготавливать контакты с требуемыми макроскопическими свойствами путем надлежащей микрообработки контактирующих поверхностей.

Пока в некоторой степени изучен только предельный случай малых деформаций, что соответствует контактам металлов или керамик. Кроме того, описание взаимодействия «реальных поверхностей» в режиме «реального времени» требует обязательного учета нестационарных явлений. Эти и многие другие, не решенные пока вопросы, – тема дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Список литературы

- Gleiter H. Crystallite size dependence of coefficient of thermal expansion of metals // Phase Transit. 1990. No. 24. P. 15.
- Weertman J.R., Farkas D., Hemker K., Kung H., Mayo M., Mitra R., H. Van Swygenhoven. Structure and mechanical behavior of bulk nanocrystalline materials // MRS Bulletin. 1999. Feb. P. 44.
- C.A. Schuh, T.G. Nieh and T. Yamasaki. Hall– Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel // Scripta Mater. 2002. No. 46. P. 735.
- Y.S. Zhang, Z. Han, K. Wang and K. Lu. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper // Wear. 2006. No. 260. P. 942–948.
- 5. X.Y. Wang and D.Y. Li, Mechanical,

electrochemical and tribological properties of nano-crystalline surface of 304 stainless steel // Wear. 2003. No. 255. P. 836.

- Z. Han, L. Lu, K. Lu, Dry sliding tribological behavior of nanocrystalline and conventional polycrystalline copper // Tribology Letters. 2006. No. 1, January, Vol. 21. P. 47–52.
- Mishra R., Basu B., Balasubramaniam R. Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel // Materials Science and Engineering. 2004. A 373. P. 370–373.
- Stolyarov V.V., Shuster L.Sh., Migranov M.Sh., Valiev R.Z., Zhu Y.T. Reduction of friction coefficient of ultrafine-grained CP titanium // Materials Science and Engineering. 2004. A 371. P. 313–317.
- Шустер Л.Ш. Адгезионное взаимодействие режущего инструмента с обрабатываемым материалом. – М.: Машиностроение, 1988. – 96 с.
- 10.Fox-Rabinovich G.S., Kovalev A.J., Shuster L.Sh., Bokiy Yu.F., Dosbaeva G.K., Wainshtein D.L., Mishina V.P. Characteristic features of alloying HSS-based deformed compound powder materials with consideration for tool self-organization at cutting: 1. Characteristic features of wear in HSS-based deformed compound powder materials at cutting // Wear. 1997. No. 206. P. 214.
- Чертовских С.В., Шустер Л.Ш., Столяров В.В. Триботехнические свойства нитинола, полученного интенсивной пластической деформацией // Трение и износ. 2005. № 1. Т. 26. С. 80–83.
- 12. Чертовских С.В. Триботехнические характеристики ультрамелкозернистого титана и его сплавов: автореф. дис. канд. техн. наук. М., 2008.
- Israelachvili J. N. Engineering: Skimming the surface // Nature. 2005. No. 435. P. 893.
- 14.Luan B., Robbins M.O. The breakdown of continuum models for mechanical contacts // Nature. 2005. No. 435. P. 929.

СТОЛЯРОВ Владимир Владимирович

E-mail: **vlstol@mail.ru** Тел. +**7 (495) 623-42-37** Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН. Область научных интересов – физическое материаловедение, наноструктурные материалы. Автор более 250 научных работ.

Материал поступил в редакцию 27.11.2009

конструкционные материалы