

PACS: 81.40.-z, 85.42.+m

В.В. Столяров

ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ И КРУПНОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
Малый Харитоньевский пер. 4, г. Москва, 101990, Россия
E-mail: vlstol@mail.ru

Статья поступила в редакцию 26 мая 2010 года

Представлены литературные данные по сравнительному поведению трибологических характеристик чистых металлов в крупнозернистом (КЗ) и наноструктурном (НС) состояниях, полученных деформационными и электрохимическими методами. Показано снижение коэффициента трения и величины износа для НС-состояния по сравнению с КЗ-аналогами. Рассматриваются аналитические методы и подходы к моделированию контакта твердых тел с учетом атомной структуры поверхности.

Ключевые слова: наноструктура, медь, никель, титан, деформационное поведение, трение, адгезия

Введение

Наноструктурные материалы (НСМ) в результате значительного уменьшения размера зерен и существенного увеличения объемной доли их границ [1] проявляют необычные механические, физические и электрохимические свойства по сравнению с обычными поликристаллами. Высокие 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 механического поведения НСМ при стандартных испытаниях на твердость, сжатие или растяжение. Однако механизмы трения и изнашивания в НСМ изучены слабо, возможно, ввиду трудности создания массивных образцов, достаточных для исследования трения и износа. Большинство работ по изучению изнашивания поверхностного слоя или покрытий было выполнено на металлических сплавах, которые показали повышенную износостойкость НСМ по сравнению с их КЗ-аналогами [3–5]. Вместе с тем значительную ценность представляют систематические исследования изнашивания в модельных чистых НСМ, в которых эффект не свя-

зан с фазовыми превращениями. Они до последнего времени были малочисленны из-за трудностей в синтезе макроскопических образцов, подходящих для испытаний. Ниже представлены собственные и литературные данные для чистых металлов (меди [6], никеля [7], титана [8]), полученных разными методами (электроосаждением, деформационными методами).

Материалы и методы исследования

В чистой меди НС-состояние было получено электроосаждением исходной крупнозернистой (50–100 μm) меди чистотой 99.99%. Средний размер кристаллов в НС-меди составил 20 nm. Испытания обоих состояний на износ в условиях сухого трения были выполнены при комнатной температуре по схеме шарик–диск, где шарик из сплава WC–Co диаметром 10 mm скользил по медному диску размером $\varnothing 7 \times 2$ mm при амплитудной нагрузке от 5 до 40 N с частотой 5 Hz.

Наноструктурный никель был также получен электроосаждением, методика процесса подробно описана в [7]. Размер кристаллитов в НС-никеле оценивался рентгеновским методом и находился в интервале от 8 до 28 nm, средний размер кристаллов составил 20 nm. Трибологические испытания выполнены без смазки по схеме стальной шарик–диск на поверхностях, очищенных ультразвуком, при нагрузке 1 N, частоте 8 Hz, тангенциальной амплитуде перемещения 100 μm и числе циклов 10000. Крупнокристаллический никель, используемый как элемент сравнения, получен холодной прокаткой и отжигом до формирования структуры со средним размером зерен 61 μm . Микротвердость измеряли при нагрузке 1 N, чтобы глубина внедрения составляла менее 10% от толщины осажденного слоя.

Титан для исследований выбран в виде горячекатаного прутка $\varnothing 50$ mm BT1-0. Содержание примесей, %: 0.07 C, 0.18 Fe, 0.10 Si, 0.12 O, 0.04 N и 0.01 H. Средний размер зерен составлял 15 μm . После обточки до $\varnothing 40$ mm прутки длиной 100 mm подвергали теплomu равноканальному угловому прессованию (РКУП), процесс которого подробно описан в [8]. Часть РКУП-образцов деформировали холодной прокаткой (ХП) на 75%, чтобы дополнительно измельчить структуру. В результате получили микроструктуру с размером зерен 0.3 μm (после РКУП) и 0.1 μm (после РКУП + ХП). Типичная микроструктура титана после РКУП и холодной прокатки показана на рис. 1.

Известно [9], 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_{nm} и нормальных P_{rn} напряжений на контакте твердых тел: $\mu_a = \tau_{nm}/P_{rn}$. Это соотношение известно как адгезионная компонента коэффициента трения. Чем меньше эта величина, тем слабее схватывание и налипание. Измерение μ_a было выполнено по методике [10] на установке, имитирующей условия трения между полусферическим индентором из сплава ВК-8 ($\varnothing 2.5 \times 25$ mm) и диском из титана ($\varnothing 12 \times 6$ mm) при различных температурах контакта.

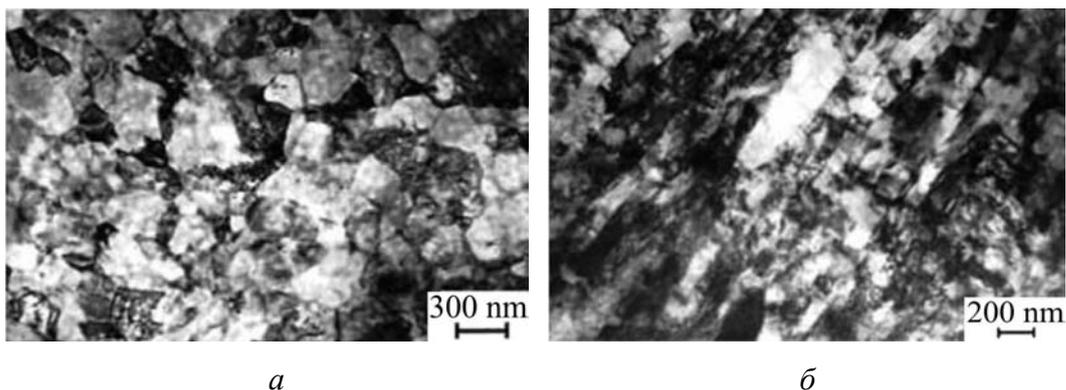


Рис. 1. Микроструктура титана после равноканального углового прессования и холодной прокатки в поперечном (а) и продольном (б) сечениях

Титан исследовали в трех состояниях: исходном крупнозернистом, РКУП и РКУП + ХП. Скорость вращения диска была 36 grad/s. Нагрев области контакта до температур 150, 350, 550 и 800°C выполняли пропуском электрического тока, длительность которого была менее 1 min.

Результаты исследования

Медь. На рис. 2,а показана зависимость коэффициента трения от расстояния при нагрузке 5 N для КЗ- и НС-меди. Каждая кривая характеризуется двумя режимами трения. Сначала коэффициент трения повышается резко, а затем достигает стадии насыщения. Переход к устойчивой стадии в НС-образцах происходит за большее время, чем для крупнозернистых. Хотя с увеличением нагрузки до 10 N ситуация меняется наоборот, коэффициент трения на стадии насыщения для НС-меди всегда меньше, чем для КЗ-меди.

Изменение величины износа от нагрузки для КЗ- и НС-меди показано на рис. 2,б. Износ увеличивается с повышением нагрузки, но скорость износа для НС-меди была меньше, чем для крупнозернистой.

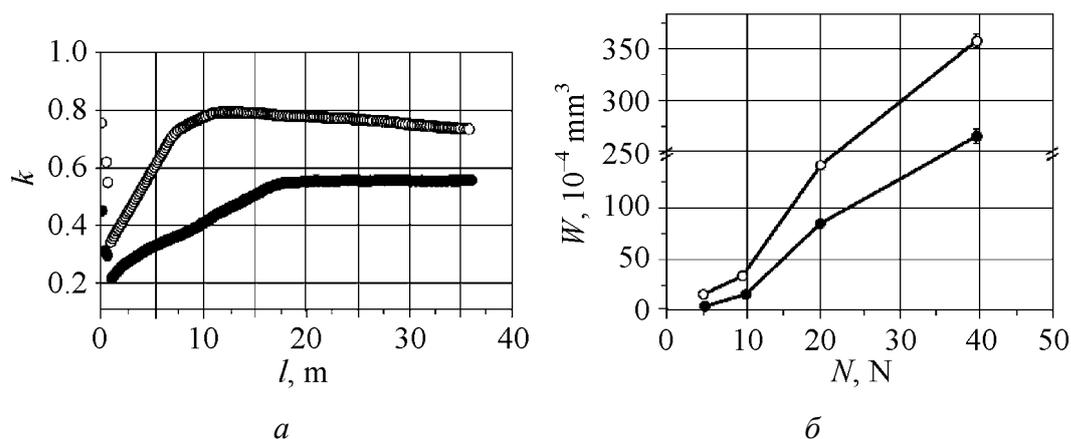


Рис. 2. Коэффициент трения k при нагрузке 5 N (а) и износ W (б) [6]: \circ – крупнозернистая медь, \bullet – наноструктурная

Измерение микротвердости показало, что она для НС-меди (1.05 GPa) в два раза выше, чем для КЗ-меди (0.5 GPa). Таким образом, меньшие значения коэффициента трения и величины износа в НС-меди, по сравнению с крупнозернистой, связаны с повышенной микротвердостью, что, в свою очередь, обусловлено меньшим размером зерен. Предполагается, что другими причинами могут быть особенности, связанные с измельчением структуры, – повышенное окисление при трении и более слабое деформационное упрочнение.

Никель. В таблице даны размер зерен, микротвердость и коэффициент трения. Размер зерен варьировался от 8 до 28 nm. Значения микротвердости никеля с размером зерен 8 и 10 nm были близки, 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.

Размер зерен, микротвердость и коэффициент трения электроосажденного никеля

Размер зерен, nm	Микротвердость, HV	Коэффициент трения
61000	269	0.62
28	572	0.55
10	724	0.29
8	689	0.16

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента трения от числа циклов для различных размеров зерен. Во всех случаях эта величина повышается в первый период (до 500 циклов) циклирования, а затем достигает устойчивой стадии насыщения (см. таблицу).

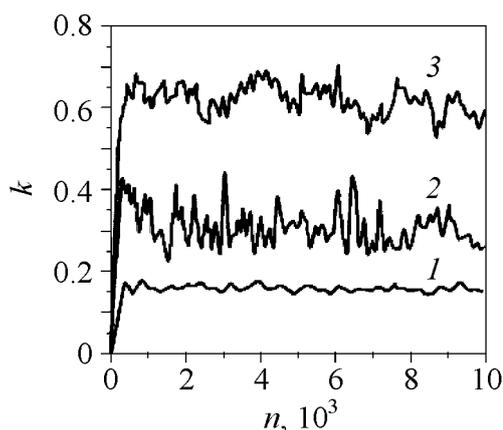


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от числа оборотов диска для никеля с разным размером зерен [7]: 1 – 8 nm, 2 – 22 nm, 3 – 61 nm

Экстремально низкий (0.16) коэффициент трения был получен для никеля с размером зерен 8 nm. Напротив, никель с наибольшим размером зерна 61 nm показал максимальное значение коэффициента трения.

Таким образом, изучение нанокристаллического никеля показало, что более высокая микротвердость электроосажденного образца, связанная с наименьшим размером зерен, является основной причиной снижения коэффициента трения.

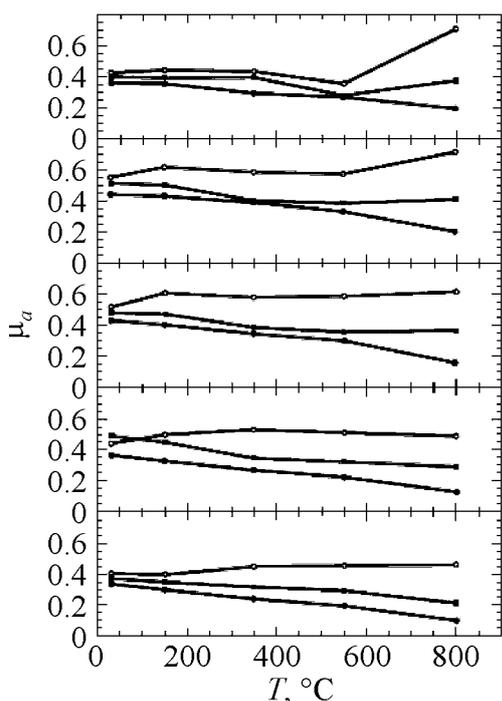


Рис. 4. Температурные зависимости адгезионной составляющей коэффициента трения μ_a в титане при разных нагрузках N , N : *a* – 480, *b* – 960, *c* – 1440, *d* – 1920, *e* – 2400; \circ – КЗ-титан, \bullet – УМЗ-титан (РКУП), \blacksquare – УМЗ-титан (РКУП + ХП)

снижения трения и величины износа при измельчении структуры до нанометрового диапазона наблюдался в титановых сплавах ВТ6 и никелиде титана [11,12].

Модели трения и износа: от континуальных моделей к микроскопике

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. Это выражение может быть обобщено и на другие геометрии путем замены R на соответствующую характеристическую длину. В некоторых случаях континуальная теория дает на удивление 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. Их неровность существенно влияет на силу адгезии.

Титан. На рис. 4 показаны температурные зависимости μ_a титана в трех состояниях при различных нагрузках. При всех температурах выше комнатной КЗ-титан имеет более высокий коэффициент трения, чем УМЗ-титан. Кроме того, с ростом температуры коэффициент увеличивается для КЗ-титана и, как правило, уменьшается для УМЗ-титана (кроме состояний РКУП + ХП при 480 N и РКУП при 960 N).

Таким образом, формирование УМЗ-структур в титане уменьшает адгезионную компоненту трения μ_a и склонность титана к налипанию и схватыванию. Важно также, что происходит уменьшение характеристики μ_a с повышением температуры и уменьшением размера зерен. Как показали дальнейшие исследования механического поведения, данный эффект связан с многократным упрочнением титана в результате измельчения структуры. Аналогичный эффект

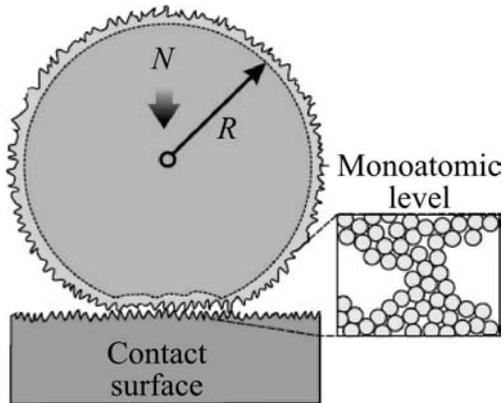


Рис. 5. Механический контакт двух твердых тел. Континуальная (пунктирная линия) и реальная формы поверхности [13]

для проверки пределов применимости макроскопического описания контактирующих поверхностей. Они изучили контакты между плоской (001) подложкой из ГЦК-кристалла и тремя различными типами цилиндрических поверхностей, имеющих одинаковый радиус кривизны (рис. 6). В случаях (б) и (в) 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 прижимающей силы N , направленной по нормали к подложке. Оказалось, что для всех типов поверхностей расчетные зависимости $d(N)$ прекрасно согласуются с предсказаниями континуальной модели. Для зависимостей $a(N)$ качественное соответствие численных и аналитических результатов сохраняется, но количественное расхождение достигает 100%. Прежде всего это касается «ступенчатой» поверхности, для которой a 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» кристаллических поверхностей величина силы трения F в пределах 10–20% совпадает со своим ожидаемым из макроскопики значением, то для аморфного образца она оказалась в ~ 5 раз меньше.

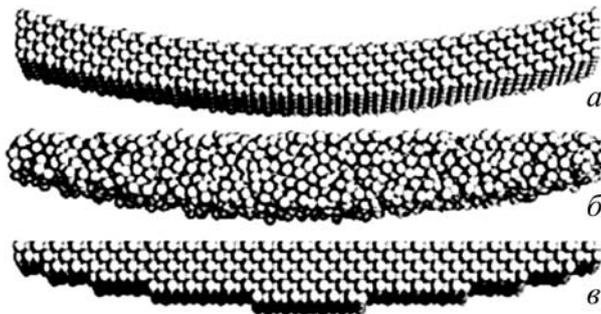


Рис. 6. Поверхности одинакового радиуса с различной структурой на атомарном уровне [14]: *a* – изогнутая кристаллическая решетка с атомарно гладкой поверхностью; *б* – поверхность образца, вырезанного из аморфного твердого тела; *в* – «ступенчатая» поверхность образца, вырезанного из кристалла

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 говорит о необходимости разработки новой, микроскопической теории контактных механических явлений.

Шаг в этом направлении сделан в работе [14], авторы которой из Johns Hopkins University (США) использовали метод молекулярной динамики

Распределение давления по области контакта также очень чувствительно к структуре поверхности на атомном уровне и в ряде случаев качественно различается 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.

Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и практическое значение. Они не только дают возможность 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 недостаточно изучен лишь предельный случай малых деформаций, что отвечает контактам металлов или керамик. Кроме того, описание взаимодействия «реальных поверхностей» в режиме «реального времени» требует обязательного учета нестационарных явлений. Эти и многие другие нерешенные пока вопросы – тема дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Выводы

Трибологическое поведение чистых металлов меди, никеля, титана в наноструктурном (нанокристаллическом) и традиционном крупнозернистом состояниях значительно отличается. Коэффициент трения и величина износа в НС-металлах минимальны и обусловлены максимальной величиной микротвердости, которая, в свою очередь, зависит от степени структурного измельчения. Переход к НС-поверхностям контакта может быть осуществлен в рамках моделей, основой которых является рельеф поверхности на атомарном уровне.

Автор выражает благодарность своим соавторам по совместным статьям и РФФИ за финансовую поддержку, гранты № 08-08-00497-а, 07-08-12132-офи.

1. *H. Gleiter*, Phase Transit. **24**, 15 (1990).
2. *J.R. Weertman, D. Farkas, K. Hemker, H. Kung, M. Mayo, R. Mitra, H. Van Swygenhoven*, MRS Bulletin, Feb., 44 (1999).
3. *C.A. Schuh, T.G. Nieh, T. Yamasaki*, Scripta Mater. **46**, 735 (2002).
4. *Y.S. Zhang, Z. Han, K. Wang, K. Lu*, Wear **260**, 942 (2006).
5. *X.Y. Wang, D.Y. Li*, Wear **255**, 836 (2003).
6. *Z. Han, L. Lu, K. Lu*, Tribology Lett. **21**, No. 1, 47 (2006).
7. *R. Mishra, B. Basu, R. Balasubramaniam*, Mater. Sci. Eng. **A373**, 370 (2004).
8. *V.V. Stolyarov, L.Sh. Shuster, M.Sh. Migranov, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu*, Mater. Sci. Eng. **A371**, 313 (2004).

9. Л.Ш. Шустер, Адгезионное взаимодействие режущего инструмента с обрабатываемым материалом, Машиностроение, Москва (1988).
10. G.S. Fox-Rabinovich, A.J. Kovalev, L.Sh. Shuster, Yu.F. Boki, G.K. Dosbaeva, D.L. Wainshtein, V.P. Mishina, Wear **206**, 214 (1997).
11. С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер, В.В. Столяров, Трение и износ **26**, 80 (2005).
12. С.В. Чертовских, Автореф. ... канд. дисс., Москва (2008).
13. J.N. Israelachvili, Nature **435**, 893 (2005).
14. B. Luan, M.O. Robbins, Nature **435**, 929 (2005).

В.В. Столяров

Трибологічна поведінка наноструктурних та крупнозернистих металевих матеріалів

Представлено літературні дані зі зрівняльної поведінки трибологічних характеристик чистих металів у крупнозернистому (КЗ) і наноструктурному (НС) станах, отриманих деформаційними і електрохімічними методами. Показано зниження коефіцієнта тертя і величини зносу для НС-стану в порівнянні з КЗ-аналогами. Розглядаються аналітичні методи і підходи до моделювання контакту твердих тіл з урахуванням атомної структури поверхні.

Ключові слов: наноструктура, мідь, нікель, титан, деформаційна поведінка, тертя, адгезія

V.V. Stolyarov

TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED AND ULTRAFINE-GRAINED METALLIC MATERIALS

Comparison of tribological behavior for pure metals in coarse-grained and nanostructured state processed by electrochemical and deformation methods is presented. It was demonstrated that friction coefficient and wear decrease in nanostructured state in comparison with conventional counterparts. Analytical methods and approaches to the modeling of solid state contact taking into account atomic surface structure is considered.

Keywords: nanostructure, copper, nickel, titanium, deformation behavior, friction, adhesion

Fig. 1. Microstructure of titanium after equal-channel angular pressing and cold rolling in transverse (*a*) and longitudinal (*b*) sections

Fig. 2. Friction coefficient *k* at a 5 N load (*a*) and wear *W* (*b*) [6]: ○ – coarse-grained copper, ● – nanostructured

Fig. 3. Friction coefficient as a function of disc rotation number for nickel of different grain size [7]: 1 – 8 nm, 2 – 22 nm, 3 – 61 μm

Fig. 4. Temperature dependences of friction coefficient adhesion component μ_a in titanium under loading *N*, N: *a* – 480, *b* – 960, *c* – 1440, *d* – 1920, *e* – 2400; ○ – CG-titanium, ● – UFG-titanium (ECAP), ■ – UFG-titanium (ECAP + CP)

Fig. 5. Two solids in mechanical contact. Continual (dotted line) and real forms of the surface [13]

Fig. 6. Surfaces of equal radius with different structure at monatomic level [14]: *a* – bent crystal lattice with monatomically smooth surface; *b* – surface of sample cut from amorphous solid; *c* – «staggered» surface of sample cut from crystal