УДК [669.295 + 620.18]: 539.62

ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ И КРУПНОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© Владимир Владимирович. Столяров
ИМАШ РАН, Москва, Россия
vlstol@mail.ru

Аннотация *Представлены литературные данные по сравнительному 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, медь, никель, титан, деформационное поведение, трение, адгезия

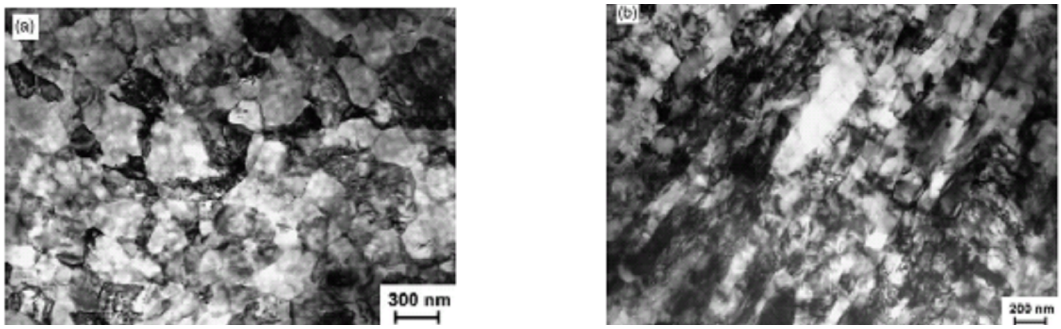
1. Введение Наноструктурные материалы (НСМ) в результате значительного уменьшения размера зерен и существенного увеличения объемной доли их границ [1] проявляют необычные механические, физические и электрохимические свойства по сравнению с обычными поликристаллами. Высокая прочность и твердость НСМ является основой для перспективных конструкционных применений и потому стимулирует 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, вследствие трудности создания массивных образцов, достаточных для исследования трения и износа. Большинство работ по исследованию изнашивания поверхностного слоя или покрытий было выполнено в 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. Они до последнего времени были малочисленны из-за трудностей в синтезе макроскопических образцов, подходящие для испытаний. Ниже представлены собственные и литературные данные для чистых металлов (меди [6], никеля [7], титана [8]), полученных разными методами (электроосаждением, деформационными методами).

2. 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–Co диаметром 10 мм скользил по медному диску размером ∅7х2 мм при амплитудной нагрузке от 5 до 40 Н с частотой 5 Гц.
Наноструктурный никель был также получен электроосаждением, методика процесса подробно описана в [7]. Размер кристаллитов 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 Н, частоте 8 Гц, тангенциальной амплитуде перемещения 100 мкм и числе циклов 10000. Крупнокристаллический никель, используемый как элемент сравнения, был получен холодной прокаткой и отжигом до формирования структуры с средним размером зерен 61 мкм. Микротвердость измерялась при нагрузке 1 Н, чтобы глубина внедрения составляла менее 10 % от толщины осажденного слоя.

Для исследования был выбран титан в виде горячекатаного прутка ∅50mm ВТ1-0, содержащем примеси 0.07 % C, 0.18% Fe, 0.10 % Si, 0.12% O, 0.04 % N и 0.01 % H. Средний размер зерен составлял 15 мкм. После обточки до ∅40 мм пруток длиной 100 мм был подвергнут теплому равноканальному угловому прессованию (РКУП), процесс которого подробно описан в [8]. Часть РКУП 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. Типичная микроструктура титана после РКУП и холодной прокатки показана на рис.1



(а) (б)

Рис.1.Микроструктура титана (РКУП+ХП) в поперечном (а) и продольном (б) сечении

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 τnn и нормальных напряжений Prn на контакте твердых тел. Это соотношение (μa = τnn / Prn) известно как адгезионная компонента коэффициента трения. Чем меньше эта величина, тем меньше схватывание и налипание. Измерение μa было выполнено по методике [10] на установке, имитирующей условия трения между полусферическим индентором из сплава ВК-8 (∅2.5x25 мм) и диском из титана (∅12x6 мм) при различных температурах контакта.

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

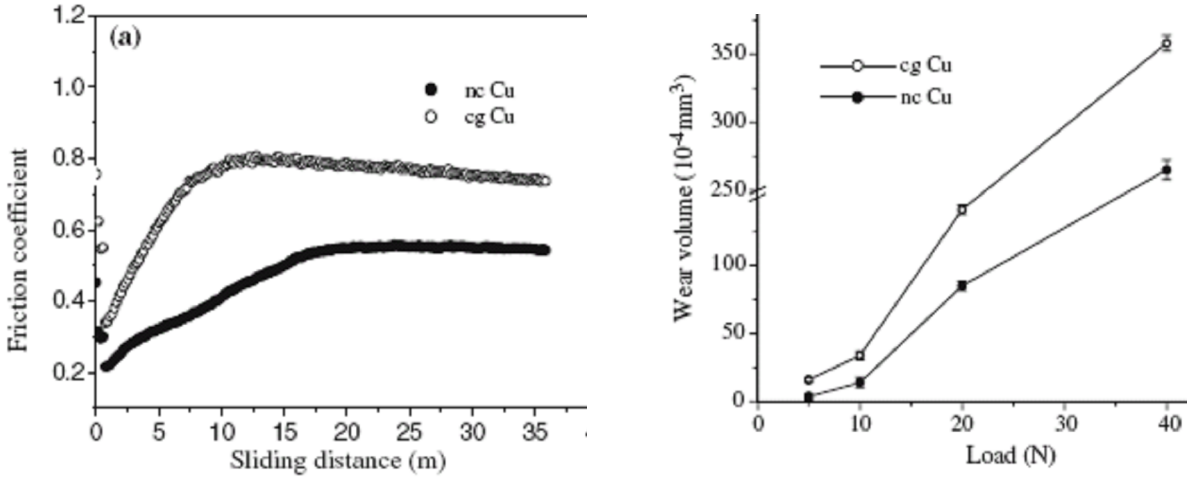
2. Результаты исследования

Медь

Рис.2 (а) показывает зависимость коэффициента трения от расстояния при нагрузке 5 Н для крупнозернистой (КЗ) и наноструктурной (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 КЗ образцов. Хотя с увеличением нагрузки до 10 Н 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 увеличением нагрузки, но скорость износа для НС меди был меньше, чем для КЗ меди.



(а) (б)

Рис.2. Коэффициент трения при нагрузке 5 Н (а) и износ (б) для КЗ и НС меди [6]

Измерение микротвердости показало, что она для НС меди (1.05 ГПа) в два раза выше, чем для КЗ меди (0.5 ГПа). 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

В табл.1 даны размер зерен, микротвердость и коэффициент трения. Размер зерен варьировался от 8 до 28 нм . Микротвердость никеля с размером зерен 8 и 10 нм была близка, 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 1 Размер зерен, микротвердость и коэффициент трения никеля.

Размер зерен, нм	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 (представлено в таблице). 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.

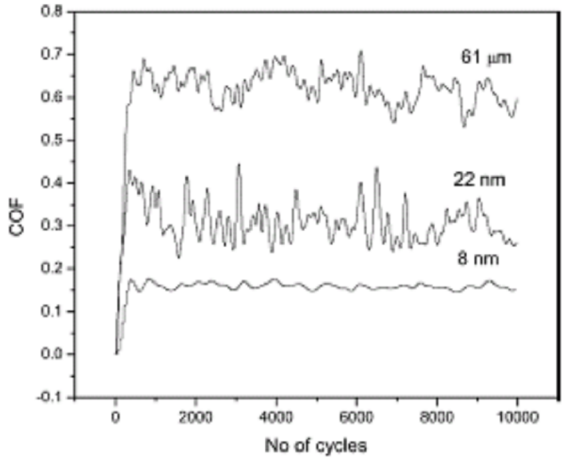


Рис.3.Изменение коэффициента трения с числом циклов для никеля с разным размером зерен [7].

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

Титан

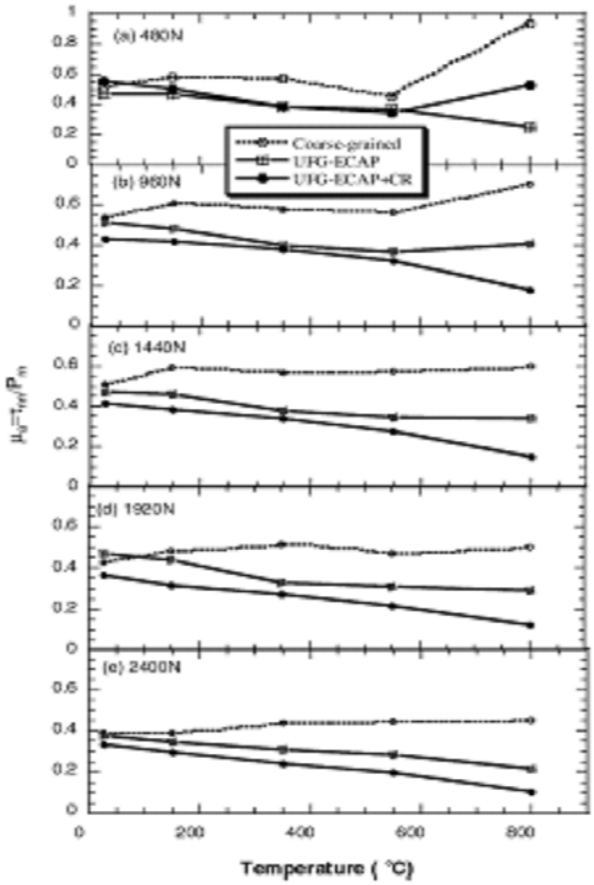


Рис.4.Температурные зависимости адгезионной составляющей коэффициента трения в КЗ, РКУП и РКУП+ХП - титане при разных нагрузках [8].

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, он увеличивается с температурой для КЗ титана и, как правило, уменьшается для УМЗ титана (кроме состояния РКУП+ХП при 480 Н и РКУП Ti при 960 Н.

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 последующие исследования механического поведения этот эффект связан с многократным упрочнением титана в результате измельчения структуры. Аналогичный эффект снижения трения и величины износа при измельчении структуры до нанометрового диапазона наблюдался в работах в титановых сплавах ВТ6 и никелид титана [11,12].

3. 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), 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.

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.

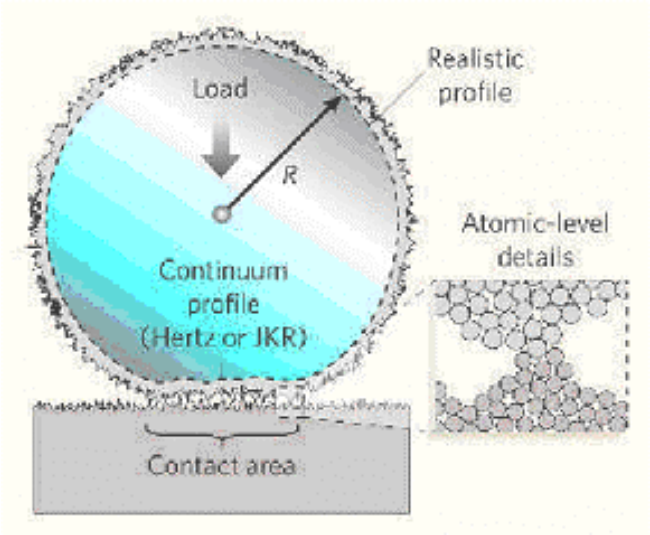


Рис.5. Механический контакт двух твердых тел. Континуальная (пунктирная линия) и реальная форма поверхности. [13]

Шаг в этом направлении сделан в работе [14], авторы которой из Johns Hopkins Univ. (США) использовали метод молекулярной динамики 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): (a) изогнутой кристаллической решеткой с атомарно гладкой поверхностью, (b) поверхностью образца, вырезанного из аморфного твердого тела, и (c) "ступенчатой" поверхностью образца, вырезанного из кристалла. В случаях (b) и (c) 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 результатов с аналитикой 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.

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, эту самую шероховатость создающего.

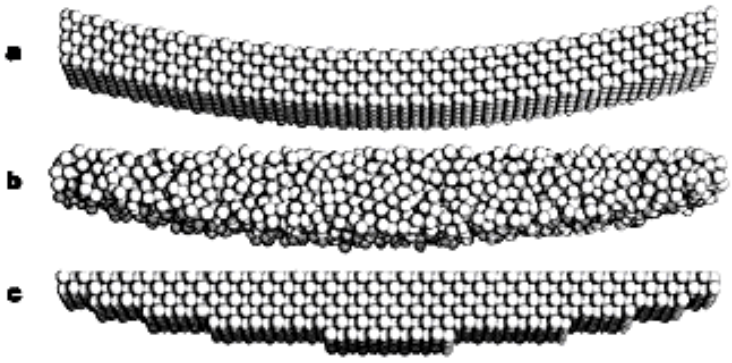


Рис. 6. Поверхности одинакового радиуса, но с различной структурой на атомном уровне [14].

Полученные результаты имеют как фундаментальное, 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 более-менее 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, не решенные пока вопросы – тема дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Заключение

Трибологическое поведение чистых металлов меди, никеля, титана в наноструктурном (нанокристаллическом) и традиционном крупнозернистом состояниях значительно отличается. Коэффициент трения и величина износа в наноструктурных металлах минимальны 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, госконтракты №№ 14.740.11.0825 и РФФИ, грант №11-08-00327_а.

Литература

[1]. H. Gleiter, Phase Transit. 24 (1990) 15.
[2]. J.R. Weertman, D. Farkas, K. Hemker, H. Kung, M. Mayo, R.Mitra, H. Van Swygenhoven, MRS Bulletin Feb.(1999) 44.
[3]. C.A. Schuh, T.G. Nieh and T. Yamasaki, Scripta Mater. 46 (2002) 735.
[4]. Y.S. Zhang, Z. Han, K. Wang and K. Lu, Wear (2006), 942-948.
[5]. X.Y. Wang and D.Y. Li, Wear 255 (2003) 836.
[6]. Z. Han, L. Lu, K. Lu, Tribology Letters, Vol. 21, No. 1, January 2006, 47-52.
[7]. R. Mishra, B. Basu, R. Balasubramaniam, Mater. Sci.&Eng, A 373 (2004)370.
[8]. V.V. Stolyarov, L.Sh. Shuster, M.Sh. Migranov, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Mater. Sci. &Eng., A 371 (2004) 313.
[9]. Л.Ш. Шустер, Адгезионное взаимодействие режущего инструмента с обрабатываемым материалом, М: Машиностроение,1988, - 96с.
[10]. G.S. Fox-Rabinovich, A.J. Kovalev, L.Sh. Shuster, Yu.F. Bokiy, G.K. Dosbaeva, D.L. Wainshtein, V.P. Mishina, Wear 206 (1997) 214.
[11]. С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер, В.В. Столяров, Трение и износ» 1(2005) Т. 26 с. 80-83.
[12]. С.В. Чертовских, автореферат канд. диссер. «Триботехнические характеристики ультрамелкозернистого титана и его сплавов», 2008, г. Москва.
[13]. J. N. Israelachvili, Nature, 2005, 435, 893
[14]. B. Luan, M.O. Robbins, Nature, 2005, 435, 929

Поступила: 23.10.11.