

УДК [669.295 + 620.18]:539.62

**ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Столяров В.В.<sup>1,2</sup>**, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник (vlstol@mail.ru)<sup>1</sup> Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН  
(101990, Россия, г. Москва, Малый Харитоньевский пер., 4)<sup>2</sup> Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)  
(107023, Россия, г. Москва, Большая Семеновская ул., 38)

**Аннотация.** Представлены литературные и собственные данные по сравнительному поведению трибологических характеристик объемных образцов чистых металлов (меди, никеля, титана) в крупнозернистом и наноструктурном состояниях, полученных деформационными и электрохимическими методами. Испытания на трение были выполнены по схеме шарик – диск. Исследована температурная зависимость коэффициента трения в титане. Показано, что при комнатной и повышенных температурах наблюдается снижение коэффициента трения и износа металлов в наноструктурном состоянии по сравнению с крупнозернистыми аналогами. Температурная зависимость коэффициента трения зависит от размера зерен. В наноструктурном состоянии повышение температуры, как правило, приводит к уменьшению трибологических характеристик, а в крупнозернистом – к повышению. Рассмотрены аналитические методы и подходы к моделированию контакта твердых тел с учетом атомной структуры поверхности.

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

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-8-597-602

Наноструктурные (НС) материалы в результате значительного уменьшения размера зерен и существенного увеличения объемной доли их границ проявляют необычные механические, физические и электрохимические свойства по сравнению с обычными поликристаллами. Высокая прочность и твердость НС материалов является основой для перспективных конструкционных применений и, соответственно, стимулирует разработку и исследование новых металлов, сплавов и соединений. Существует значительное количество работ, посвященных исследованиям механического поведения НС материалов при стандартных испытаниях на твердость, сжатие или растяжение [1 – 3]. Однако механизмы трения и изнашивания в НС материалах 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 НС материалов по сравнению с их крупнозернистыми аналогами. Вместе с тем большую ценность представляют систематические исследования изнашивания в модельных чистых наноструктурных металлах, в которых эффект не связан с фазовыми превращениями. До последнего времени такие исследования малочисленны из-за трудностей в синтезе макроскопических образцов, подходящих для испытаний. Ниже представлены собственные и литературные данные для чистых металлов (меди [4], никеля [5], титана [6]), полученных разными методами (электроосаждением, деформационными методами).

В чистой меди наноструктурное состояние было получено электроосаждением исходной крупнозернистой (50 – 100 мкм) меди чистотой 99,99 %. Средний размер кристаллов в наноструктурной меди 20 нм. Испытания образцов в обоих состояниях на износ в условиях сухого трения были выполнены при комнатной температуре по схеме шарик – диск, в которых шарик из сплава WC–Co диам. 10 мм скользил по медному диску диам. 7 мм толщиной 2 мм при амплитудной нагрузке от 5 до 40 Н с частотой 5 Гц.

Наноструктурный никель был также получен электроосаждением, методика процесса подробно описана в работе [5]. Размер кристаллитов в наноструктурном никеле, оцененный рентгеновским методом, находился в интервале 8 – 28 нм, средний размер кристаллов составил 20 нм. Трибологические испытания были выполнены без смазки по схеме стальной шарик – диск на очищенных ультразвуком поверхностях при нагрузке 1 Н, частоте 8 Гц, тангенциальной амплитуде перемещения 100 мкм и числе циклов 10 000. Крупнокристаллический никель, используемый как элемент сравнения, был получен холодной прокаткой и отжигом до формирования структуры со средним размером зерен 61 мкм. Микротвердость измеряли при нагрузке 1 Н, чтобы глубина внедрения составляла менее 10 % от толщины осажденного слоя.

Исследован титан ВТ1-0 в виде горячекатаного прутка диам. 50 мм, содержащий 0,07 % С, 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 диам. 40 мм прутки длиной 100 мм были подвергнуты тепловому равноканальному угловому прессованию

(РКУП), процесс которого подробно описан в работах [6, 7]. Часть образцов после РКУП 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 и ХП) соответственно. Типичная микроструктура титана после РКУП и холодной прокатки показана на рис. 1.

Известно [8], 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  $\tau_{nn}$  и нормальных  $P_{rn}$  напряжений на контактной поверхности твердых тел. Это соотношение ( $\mu_a = \tau_{nn}/P_{rn}$ ) известно как адгезионная компонента коэффициента трения. Чем меньше эта величина, тем меньше схватывание и налипание. Измерение величины  $\mu_a$  было выполнено по методике работы [9] на установке, имитирующей условия трения между полусферическим индентором из сплава ВК-8 (диам. 2,5 мм длиной 25 мм) и диском из титана (диам. 12 мм толщиной 6 мм) при различных темпера-

турах контакта. Титан исследовали в трех состояниях: исходном крупнозернистом (КЗ), после РКУП, после РКУП и ХП. Скорость вращения диска 36 %/с. Нагрев области контакта до температур 150, 350, 550 и 800 °С выполняли пропусканием электрического тока длительностью менее 1 мин.

На рис. 2, а показана зависимость коэффициента трения ( $\mu$ ) от расстояния при нагрузке 5 Н для крупнозернистой и наноструктурной меди. Наблюдается два режима трения: сначала коэффициент трения повышается резко, затем достигает стадии насыщения. Переход к устойчивой стадии в НС образцах происходит за большее время, чем в КЗ образцах. Хотя с увеличением нагрузки до 10 Н ситуация меняется наоборот, коэффициент трения на стадии насыщения НС меди всегда меньше, чем КЗ меди.

Изменение величины износа ( $\delta$ ) КЗ и НС меди от нагрузки показано на рис. 2, б. Износ возрастает с увеличением нагрузки, но скорость износа для НС меди меньше, чем для КЗ меди.

Микротвердость НС меди (1,05 ГПа) в два раза выше, чем микротвердость КЗ меди (0,5 ГПа). Таким

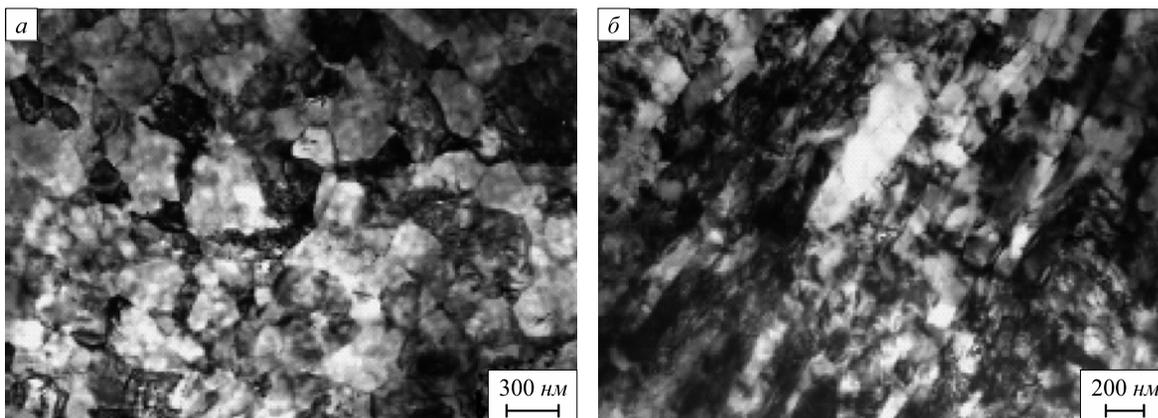


Рис. 1. Микроструктура титана после РКУП и ХП в поперечном (а) и продольном (б) сечениях

Fig. 1. Titanium microstructure after equal channel angular pressing and cold rolling in cross (a) and longitudinal (b) sections

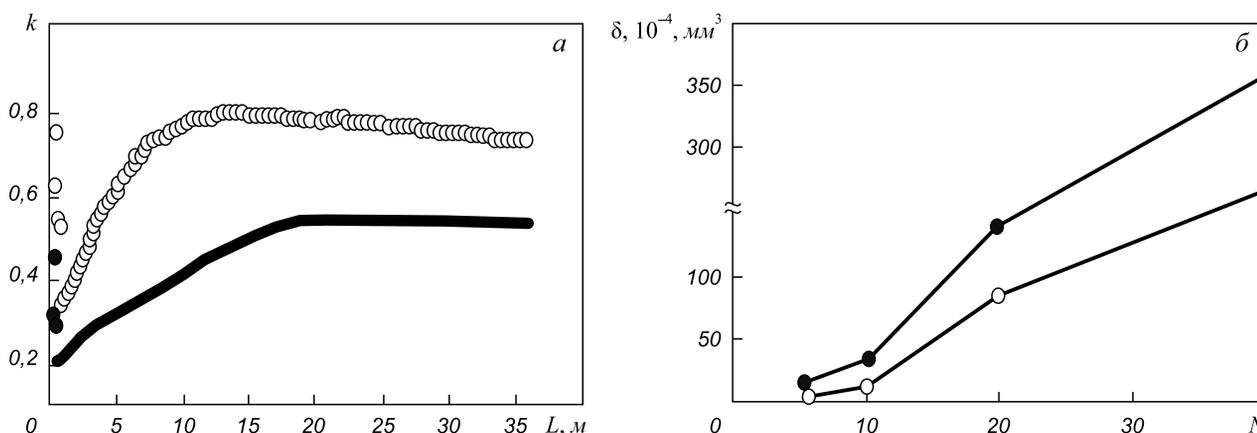


Рис. 2. Коэффициент трения при нагрузке 5 Н (а) и износ (б) КЗ (○) и НС (●) меди [4]

Fig. 2. Friction coefficient at loading of 5 Н (a) and wear (b) of coarse-grained (○) and nanostructure (●) of copper [4]

образом, меньшие значения коэффициента трения и износа в НС меди по сравнению с КЗ медью связаны 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.

Ниже приведены размеры зерен, микротвердость и коэффициент трения никеля.

Размер зерен, нм	HV	$\mu$
61 000	269	0,62
28	572	0,55
10	724	0,29
8	689	0,16

Размер зерен варьируется в пределах 8–28 нм. Микротвердость никеля с размером зерен 8 и 10 нм близки, что необычно для общей зависимости от размера зерен. Ранее [2] 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.

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. Экстремально

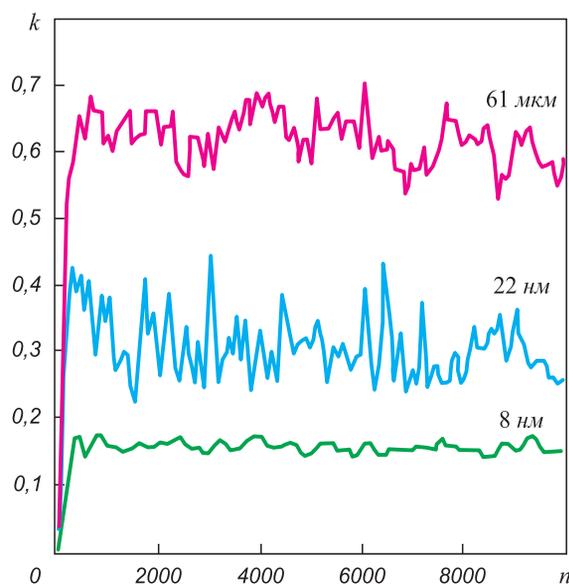


Рис. 3. Изменение коэффициента трения никеля с разным размером зерен в зависимости от числа циклов [5]

Fig. 3. Friction coefficient change of nickel with different grain sizes depending on cycles number [5]

низкий (0,16) коэффициент трения был получен для никеля с размером зерен 8 нм. Максимальный коэффициент трения у никеля с наибольшим (61 мкм) размером зерен.

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

На рис. 4 показаны температурные зависимости адгезионной составляющей коэффициента трения ( $\mu_a$ ) титана в различных состояниях при различных нагрузках. При всех температурах выше комнатной КЗ титан имеет более высокий коэффициент трения, чем ультрамелкозернистый (УМЗ) титан. Кроме того, значение коэффициента трения КЗ титана увеличивается с температурой и, как правило, уменьшается для УМЗ титана (кроме состояний после РКУП и ХП при 480 Н и после РКУП при 960 Н).

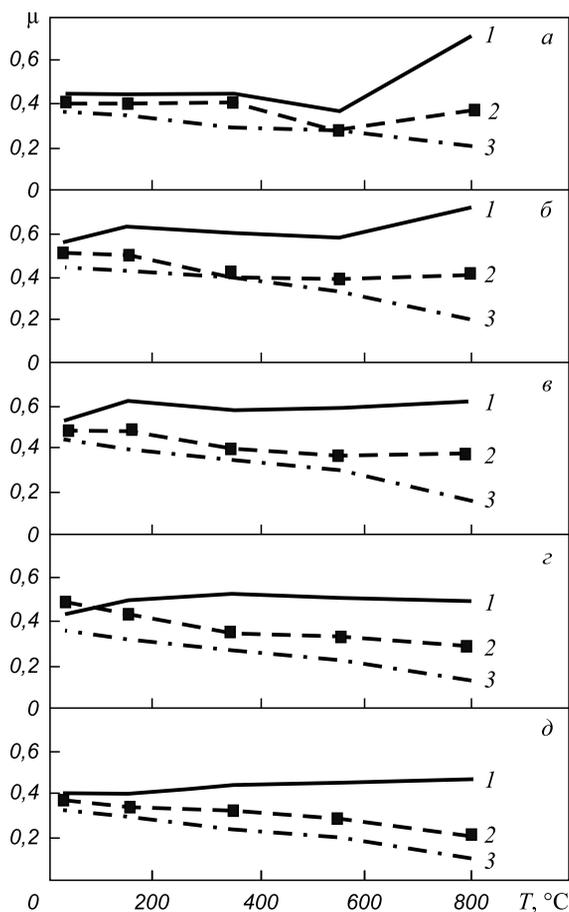


Рис. 4. Температурные зависимости адгезионной составляющей коэффициента трения титана в КЗ состоянии (1), после РКУП (2) и после РКУП и ХП (3) при различных нагрузках: а – 480 Н; б – 960 Н; в – 1440 Н; г – 1920 Н; д – 2400 Н [6]

Fig. 4. Temperature dependences of adhesion component of friction coefficient of titanium in coarse-grained states (1), after equal channel angular pressing (2) and after equal channel angular pressing and cold rolling (3) at different loadings: а – 480 N; б – 960 N; в – 1440 N; г – 1920 N; д – 2400 N [6]

Таким образом, формирование УМЗ структур в титане уменьшает адгезионную компоненту трения и склонность титана к налипанию и схватыванию. Важно также, что происходит уменьшение значения  $\mu_a$  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 титановых сплавах [10].

**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), определяется по простой формуле  $F = 3pRg$  (где  $p$  – безразмерный коэффициент, учитывающий шероховатость поверхности и упругое сжатие в точке контакта;  $g$  – поверхностная энергия). Это выражение может быть обобщено и на другие геометрии путем замены радиуса кривизны 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 электро-механическим 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 [12], 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): изогнутой кристаллической решеткой с атомарно гладкой поверхностью (*a*), поверхностью образца, вырезанного из аморфного твердого тела (*б*) и «ступенчатой» поверхностью образца, вырезанного из кристалла (*в*). В случаях *б* и *в* шероховатость поверхности не превышает одного эффективного диаметра атома (одного среднего межатомного расстояния). Сначала были рассчитаны зависимости смещения  $d$ , контактного радиуса  $a$  и статической силы трения  $F$  от 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 аналитическими сохраняется, но количественное расхождение достигает 100%. Прежде всего это касается «ступенчатой» поверхности, для которой значение  $a$  увеличивается с ростом  $N$  не мо-

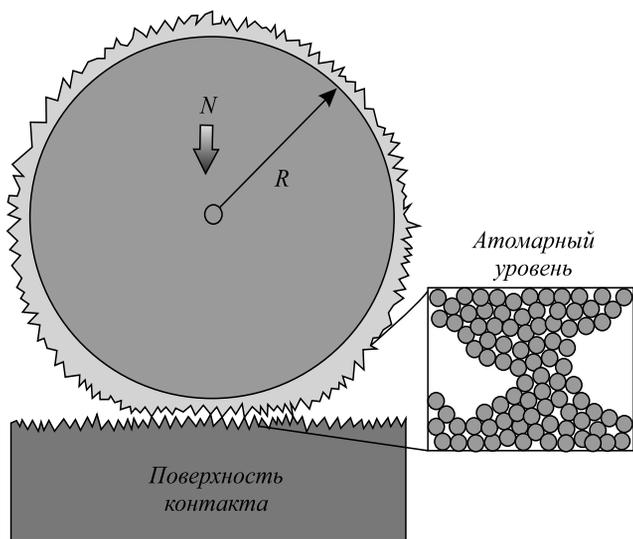


Рис. 5. Схема механического контакта двух твердых тел [8]:  
..... – континуальная форма поверхности; ---- – реальная форма поверхности

Fig. 5. Circuit of a mechanical contact of two solids [8]:  
..... – continuum surface form; ---- – real surface form

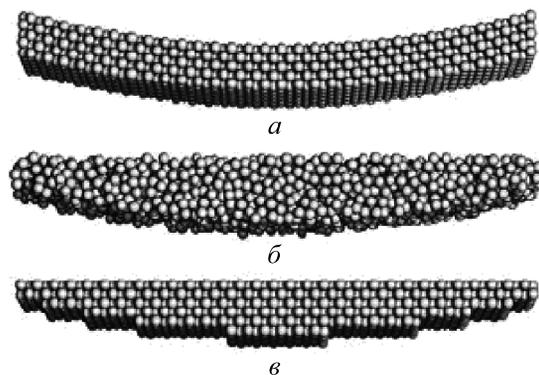


Рис. 6. Поверхности одинакового радиуса, но с различной структурой на атомном уровне [12]

Fig. 6. Surfaces of an identical radius, but with different structure at an atomic level [12]

нотонно, а скачкообразно. Континуальное приближение может давать значительно заниженную площадь контакта, особенно при малых значениях  $N$ . Если для гладкой и «ступенчатой» кристаллических поверхностей сила трения  $F$  в пределах 10 – 20 % совпадает со своим ожидаемым из макроскопии значением, то для аморфного образца она оказалась примерно в пять 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, создающего эту самую шероховатость.

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.

В настоящее время 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, 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 металлов в наноструктурном состоянии минимальны и обусловлены максимальной микротвердостью, 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.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.
2. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // Prog. Mater. Sci. 2000. Vol. 45. P. 103 – 189.
3. Liddicoat P.V., Liao X.Z., Y. Zhao Y. etc. // Nature communications. 2010. September. P. 1 – 7.
4. Han Z., Lu L., Lu K. // Tribology Letters. 2006. January. Vol. 21. № 1. P. 47 – 52.
5. Mishra R., Basu B., Balasubramaniam R. // Mater. Sci. & Eng. 2004. A 373. P. 370 – 373.
6. Stolyarov V.V., Shuster L.Sh., Migranov M.Sh. etc. // Materials Science and Engineering. 2004. A 371. P. 313 – 317.
7. Столяров В.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 11. С. 51 – 54.
8. Шустер Л.Ш. Адгезионное взаимодействие режущего инструмента с обрабатываемым материалом. – М.: Машиностроение, 1988. – 96 с.
9. Fox-Rabinovich G.S., Kovalev A.J., Shuster L.Sh. etc. // Wear. 1997. Vol. 206. P. 214.
10. Чертовских С.В., Шустер Л.Ш., Столяров В.В. // Трение и износ. 2005. Т. 26. № 1. С. 80 – 83.
11. Israelachvili J.N. // Nature. 2005. Vol. 435. P. 893.
12. Luan B., Robbins M.O. // Nature. 2005. Vol. 435. P. 929.

Поступила 23 декабря 2013 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 8, pp. 597–602.

## TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED MATERIALS

**Stolyarov V.V.**<sup>1,2</sup>, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher (vlstol@mail.ru)

<sup>1</sup> Research Institute for Machine Science named after A.A. Blagonravov of the Russian Academy of Sciences (IMASH RAN) (4, M. Kharitonevskii lane, Moscow, 101000, Russia)

<sup>2</sup> Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI) (38, B. Semenovskaya str., Moscow, 107023, Russia)

**Abstract.** The paper presents literary and own data on comparative behavior of tribological characteristics of bulk samples of pure metals (copper, nickel, titanium) in coarse-grained and nanostructured state processed by deformation and electrochemical methods. The friction tests have been carried out under the scheme ball – disk. The temperature dependence of titanium friction coefficient has been investigated. It has been shown, that at room and higher temperatures the decrease in friction coefficient and wear resistance

of metals in nanostructure state can be observed in comparison with coarse-grained counterparts. The temperature dependence of friction coefficient changes according to the grain size. In nanostructure state rise in temperature as a rule leads to the reduction of tribological characteristics, and in coarse-grained state – to the increase. The analytical methods and approaches to modeling of the solid state contact have been considered in view of the surface atomic structure.

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

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2015-8-597-602

#### REFERENCES

1. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Ob'emnye nanostrukturnye metallicheskie materialy. Poluchenie, struktura i svoystva* [Bulk nano-

- structured metallic materials. Obtaining, structure and properties]. Moscow: Akademkniga, 2007. 398 p. (In Russ.).
2. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Prog. Mater. Sci.* 2000, Vol. 45, pp. 103–189.
  3. Liddicoat P.V., Liao X.Z., Y. Zhao Y. etc. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys. *Nature communications.* 2010, September, pp. 1–7.
  4. Han Z., Lu L., Lu K. Dry sliding tribological behavior of nanocrystalline and conventional polycrystalline copper. *Tribology Letters.* 2006, January, Vol. 21, no. 1, pp. 47–52.
  5. Mishra R., Basu B., Balasubramaniam R. Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel. *Mater. Sci. & Eng.* 2004, A 373, pp. 370–373.
  6. Stolyarov V.V., Shuster L.Sh., Migranov M.Sh. etc. Reduction of friction coefficient of ultrafine-grained CP titanium. *Materials Science and Engineering.* 2004, A 371, pp. 313–317.
  7. Stolyarov V.V. Inelasticity of metals with ultrafine grained structure. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2010, no. 11, pp. 51–54. (In Russ.).
  8. Shuster L.Sh. *Adgezionnoe vzaimodeistvie rezhushchego instrumenta s obrabatyvaemym materialom* [Adhesive interaction of a cutting instrument with the processed material]. Moscow: Mashinostroenie, 1988. 96 p. (In Russ.).
  9. Fox-Rabinovich G.S., Kovalev A.J., Shuster L.Sh. etc. *Wear.* 1997, Vol. 206, pp. 214.
  10. Chertovskikh S.V., Shuster L.Sh., Stolyarov V.V. Tribotechnical properties of nitinol, obtained by intensive plastic deformation. *Trenie i iznos.* 2005, Vol. 26, no. 1, pp. 80–83. (In Russ.).
  11. Israelachvili J. N. Engineering: Skimming the surface. *Nature.* 2005, Vol. 435, pp. 893.
  12. Luan B., Robbins M.O. The breakdown of continuum models for mechanical contacts. *Nature.* 2005, Vol. 435, pp. 929.

Received December 23, 2013