

BY DAVID H. BUCKLEY

SURFACE EFFECTS IN ADHESION,
FRICTION, WEAR,
AND LUBRICATION

Д. Бакли

ПОВЕРХНОСТНЫЕ
ЯВЛЕНИЯ
ПРИ АДГЕЗИИ
И ФРИКЦИОННОМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

«Машиностроение»

TRIBOLOGY SERIES, 5

SURFACE EFFECTS IN ADHESION, FRICTION, WEAR, AND LUBRICATION

DONALD H. BUCKLEY
National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, Cleveland,
Ohio USA



ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY
Amsterdam - Oxford - New York 1981

Б-8

Д. Бакли

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ АДГЕЗИИ И ФРИКЦИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

Перевод с английского
канд. техн. наук А. В. Белого
канд. техн. наук Н. К. Мышкина
Под редакцией чл.-корр. АН БССР
А. И. Свириденка



МОСКВА
«МАШИНОСТРОЕНИЕ» 1986

Бакли Д.
 Б19 Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии/Пер. с англ. А. В. Белого, Н. К. Мышкина; Под ред. А. И. Свириденка.—М.: Машиностроение, 1986.—360 с., ил.

(В пер.): 2 р. 10 к.

Представлен обширный обзор поверхностных явлений, наблюдаемых в адгезии и трибологии. Изложен экспериментальный материал, полученный с использованием современных физических методов исследования поверхностей тел. Обращен вопрос о твердосмазочных покрытиях. Кратко описаны некоторые классические виды изнашивания.

Для инженеров, научных работников, занимающихся вопросами контактного взаимодействия твердых тел, а также для аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Б 2702000000-197
 038(01)-86-197-86

ББК 34.41
 531

Предисловие редактора перевода	7
Предисловие автора к русскому изданию	9
Глава 1. Идеальная поверхность твердого тела	11
1.1. Межатомные связи	13
1.2. Кристаллическая структура	16
1.3. Электропная структура поверхностей	20
1.4. Поверхностная энергия	21
1.5. Плоскости спайности	22
1.6. Прочность твердых тел на разрыв	23
1.7. Прочность твердых тел на сдвиг	24
1.8. Реальная поверхность	26
1.9. Поверхностные дефекты	26
1.10. Атомы внедрения и замещения	28
1.11. Дислокации	29
1.12. Напряженно-деформированное состояние поверхностей	35
1.13. Влияние границ зерен	37
1.14. Процессы упорядочения	40
1.15. Поверхностная сегрегация	41
1.16. Взаимодействие поверхностей с окружающей средой	49
Список литературы	58
Глава 2. Поверхности трения	60
2.1. Шероховатые и гладкие поверхности	63
2.2. Атомарная структура поверхностей трения	77
2.3. Металлургические эффекты	84
2.4. Химический состав поверхностей трения	90
Список литературы	93
Глава 3. Адгезионное взаимодействие твердых тел	95
3.1. Расщепление твердых тел	95
3.2. Эффекты, обусловленные поверхностной энергией	96
3.3. Влияние поверхностной сегрегации на адгезионное взаимодействие	115
3.4. Адгезия и чистота поверхности	121
3.5. Адгезия полимеров	125
Список литературы	134
Глава 4. Трение твердых тел	136
4.1. Физическая природа поверхностей трения	143
4.2. Металлургические эффекты	151
4.3. Роль кристаллографической ориентации материалов	157
4.4. Влияние границ зерен	162
4.5. Изменение кристаллической структуры при трении	164
4.6. Влияние зонной структуры материала	168
4.7. Предел текучести на сдвиг	169
4.8. Влияние легирующих элементов на трение	171
4.9. Процессы упорядоченно-разупорядочения	174
4.10. Химия трения	176

4.11. Реакции замещения на поверхности	189
4.12. Влияние механической активации на химические свойства поверхностей	191
Список литературы	201
Глава 5. Изнашивание твердых тел	203
5.1. Напряженное состояние контакта	203
5.2. Плотность дислокаций в контактирующих телах	205
5.3. Зарождение дефектов	207
5.4. Взаимосвязь деформации и плотности дислокаций	210
5.5. Режимы изнашивания	213
5.6. Виды изнашивания	213
5.7. Адгезионное изнашивание	215
5.8. Абразивное изнашивание	225
5.9. Коррозионное изнашивание	247
5.10. Эрозионное изнашивание	254
5.11. Усталостное изнашивание	258
5.12. Фреттинг	262
5.13. Кавитация	264
Список литературы	265
Глава 6. Смазка твердых тел	267
6.1. Роль молекулярной структуры в смазочном действии	268
6.2. Состояние поверхности и смазочное действие	274
6.3. Химическое состояние поверхности	276
6.4. Роль окружающей среды в смазочном действии	279
6.5. Концентрация смазочного вещества на поверхности и смазочное действие	282
6.6. Влияние окружающей среды на концентрацию смазочных веществ	287
6.7. Роль механических эффектов в смазочном действии	290
Список литературы	299
Глава 7. Влияние пленок на механические свойства поверхности твердых тел	300
7.1. Эффект Крамера	301
7.2. Эффект Роско	303
7.3. Эффект Йорфе	305
7.4. Эффект Ребиндера	306
7.5. Суммирование поверхностных эффектов	308
Список литературы	310
Глава 8. Твердосмазочные покрытия	312
8.1. Графит и дисульфид молибдена	316
8.2. Прочие твердосмазочные вещества	319
8.3. Нанесение твердосмазочных покрытий методом плазменной технологии	323
Список литературы	318
Список дополнительной литературы	343
Именной указатель	350
Предметный указатель	353

Последние два-три десятилетия во всех промышленно-развитых странах характеризуются усилением внимания к проблемам трения и износа, вредные последствия которых оцениваются безвозвратной потерей 5—10% национального валового продукта ежегодно. Актуальность этой проблемы возрастает и вследствие бурного развития космонавтики и авиации, энергетики, электроники и транспорта. Необходимость решения новых, высоких по уровню и сложности, триботехнических проблем потребовала существенного развития фундаментальных исследований, связанных с изучением структурных изменений, происходящих на поверхностях контакта взаимодействующих тел. При этом наиболее актуальными в теоретическом аспекте задачи возникли в оценке роли адгезии, в исследовании природы и механизма ее многогранного проявления в поверхностных процессах. Возможность их решения стала реальной только благодаря объединенным усилиям ученых разных специальностей — физиков, химиков, механиков и машиностроителей на основе привлечения новейших физических и физико-химических методов структурного анализа, математических методов моделирования и обработки экспериментальных данных с использованием вычислительной техники.

Новые результаты и тенденции развития современной теории адгезии и трибологии нашли отражение в ряде монографий, вышедших в свет в нашей стране и за рубежом. Среди них обращает на себя внимание предлагаемая читателю в переводе на русский язык работа Д. Бакли «Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии». Доктор Д. Бакли уже многие годы плодотворно работает в одной из ведущих трибологических лабораторий Исследовательского центра им. Льюиса (НАСА), г. Кливленд, США. Его взгляды на природу адгезии и структурные превращения, происходящие при фрикционном взаимодействии твердых тел, базируются на тщательных экспериментах, выполняемых с привлечением оптического, инфракрасного, электронной микроскопии и других тонких методов анализа. Для специалистов-практиков несомненный интерес представляют результаты исследований и рекомендации по технологическим методам управления адгезионными и фрикционными характеристиками поверхностей.

Однако хотелось бы отметить, что в предлагаемой читателям

* © «Машиностроение», 1986.

книге вне обсуждения ряда интересных научных и практических результатов остались многие основополагающие работы советских авторов, опубликованные в последние годы в СССР в виде монографий и статей в периодических изданиях, и в частности, в общесоюзных академических журналах «Трение и износ» и «Поверхность. Физика, химия, механика».

Поэтому с согласия д-ра Д. Бакин мы дополнили перевод некоторыми важными литературными ссылками на работы советских авторов, относящиеся к теме перевода. В связи с дискуссионностью некоторых положений автора, соответствующие места книги снабжены примечаниями редактора перевода.

Мы надеемся, что предлагаемая читателям книга будет полезна не только ученым и инженерам, но и аспирантам, студентам высших технических учебных заведений.

А. И. Свириденко

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Природа поверхности в большой мере определяет адгезию и трение. Это положение можно проиллюстрировать целым рядом ярких примеров. Так, даже частичное покрытие поверхности твердого тела монослоем адсорбированных атомов или молекул существенно сказывается на адгезии и трении. Всего лишь 1% легирующего элемента, содержащегося в материале, при сегрегации его к поверхности может определять износостойкость данного материала. Малые количества присадок в смазочных материалах, взаимодействуя с поверхностью твердых тел, эффективно защищают их от адгезионного изнашивания и схватывания.

Исторически сложилось так, что исследования в области триботехники выполнялись в основном инженерами-механиками и химиками. Первоначальной их целью было понимание механики контактного взаимодействия с учетом нагрузочно-скоростных параметров, геометрии контакта и объемных механических свойств твердых тел. В области смазочного действия основное внимание уделялось стабильности молекулярной структуры, смазочной способности и химии присадок.

Примерно 25 лет назад стало возможным использование таких методов анализа, как дифракция медленных электронов и оже-спектроскопия, для выявления структуры и химического состава тончайших поверхностных слоев твердых тел. Эти методы использовались специалистами для изучения как чистых, так и содержащих примеси поверхностей. Для автора этой книги стало очевидным, что указанные методы анализа могут быть успешно использованы в фундаментальных исследованиях свойств поверхностей в процессах трения, изнашивания и смазки. Аналитические приборы могут при этом быть встроены в установку для триботехнических испытаний, позволяя проводить анализ непосредственно в процессе трения.

С тех пор как появились методы анализа поверхностных слоев для специалиста в области трения и изнашивания стало возможным использование многих аналитических приборов. Целью этой книги являлось ознакомление специалистов с некоторыми из этих приборов, равно как и с традиционными методами, применяемыми для изучения поверхностей. В книге обсуждаются возможности аналитических методов и объем информации, который с их помощью может быть получен при оценке трения и изнашивания.

действия. Автор при этом стремится показать важность оценки свойств поверхности при изучении адгезии и фрикционного взаимодействия.

Конечно, при написании книги, посвященной определенному предмету, невозможно сделать ее всеобъемлющей. За рамками ее всегда останутся сведения некоторых важных литературных источников и результаты исследований. Однако автор надеется, что читатель простит ему указанные упущения.

Автор хотел бы выразить от своего лица и лица своей организации признательность профессору А. И. Свириденку из Института механики металлополимерных систем АН БССР и его коллегам за перевод книги на русский язык. Вследствие специфики ряда терминов осуществление перевода было весьма трудной задачей. Замечания и критика русских коллег будут приняты с благодарностью.

Дональд Х. Бакли
19 июля 1985 г.

Глава 1

ИДЕАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Твердые тела состоят из атомов. Предположим, что структура металла исследуется в атомарном масштабе. В этом случае поверхность можно представить в виде, схематически изображенном на рис. 1.1. Находящийся на поверхности атом металла (на рисунке закрашен) окружен соседними атомами той же природы. Между ними существует взаимодействие, природа которого аналогична природе межатомных связей внутри материала. Вместе с тем количество соседних атомов у поверхностного атома меньше и, как следствие, суммарные энергии поверхностного и объемного взаимодействия атомов различны. Атом внутри твердого тела связан с соседними атомами прочнее, чем на поверхности.

Взаимодействие атома с окружающими соседними атомами приводит к появлению энергии связи, значение которой и определяет возможность образования твердого тела. Эту энергию часто называют энергией когезионного взаимодействия. В табл. 1.1 приведены значения энергии связи для различных материалов при температуре абсолютного нуля. Для каждого элемента, представленного в таблице, значения энергии когезионного взаимодействия даны в электрон-вольтах на атом (верхняя цифра в ячейке) и в килокалориях на моль (нижняя цифра). Данные табл. 1.1 позволяют судить о том, насколько прочно связан атом с соседними атомами в твердом теле. Так, можно предположить, что атом вольфрама, имеющий энергию связи 8,66 эВ, закреплен в решетке значительно прочнее, чем атом железа, у которого энергия связи составляет 4,29 эВ.

С энергией когезионного взаимодействия связаны многие физические и механические свойства твердых тел, в частности, модуль упругости. В переходных металлах большему значению этой энергии соответствует больший модуль упругости, поэтому материал труднее деформировать. Аналогично у переходных материалов легко проследить взаимосвязь температуры плавления и энергии когезионного взаимодействия. Металлы с большей энергией обладают большей температурой плавления. Следовательно, можно ожидать, что рений с энергией связи 8,10 эВ расплавится при значительно более вы-

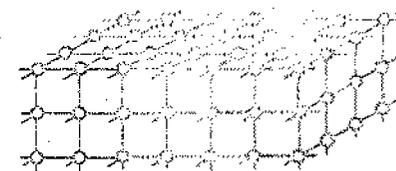


Рис. 1.1. Атом на поверхности твердого тела

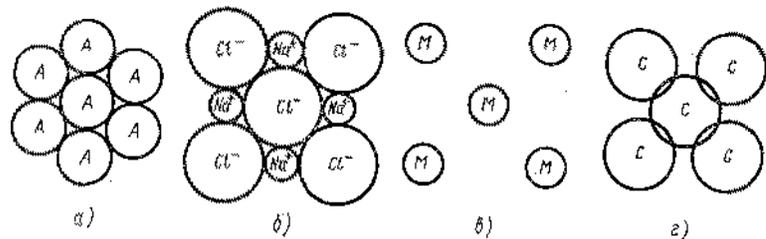


Рис. 1.2. Основные типы межатомного взаимодействия в кристаллическом твердом теле:

а — силы Ван-дер-Ваальса между атомами аргона; б — ионное взаимодействие в кристаллах хлористого натрия; в — металлические связи; г — ковалентная связь между атомами алмаза

Второй, часто распространенный в твердых телах вид межатомной связи — ионный (рис. 1.2, б). Этот вид связи характерен для твердых тел, образованных атомами различной химической природы. Классическим примером является хлористый натрий (каменная или поваренная соль). В кристалле хлористого натрия происходит передача электрона от щелочного атома (натрий) к галогену (хлор). Между ними возникает электростатическое взаимодействие с образованием двух противоположно заряженных ионов. Ионная связь между анионами и катионами (т. е. отрицательно и положительно заряженными ионами) характеризуется передачей электрона от одного атома к другому и весьма высокой прочностью. Достаточно сослаться на распространенную во фрикционном материаловедении окись алюминия, отличающуюся высокой прочностью.

Третий тип связи в твердых телах — металлический, схематически изображенный на рис. 1.2, в. Строение металла в достаточно хорошем приближении описывается моделью ионного остова, погруженного в газ свободных электронов. Именно газ электронов обуславливает ряд специфических свойств металлов, в частности, высокую тепло- и электропроводность. Энергия металлических связей колеблется в широких пределах. В таких металлах, как индий, галлий и ряде других, энергия связи атомов невелика. В то же время, осмий, вольфрам отличаются высокой прочностью и тугоплавкостью.

Четвертый распространенный тип связи — ковалентный (рис. 1.2, г). Примером кристалла с ковалентной связью является алмаз. Взаимодействие нейтральных атомов при ковалентной связи обусловлено перекрытием электронных оболочек. Ковалентные связи отличаются высокой прочностью. Наглядное подтверждение этому — высокая твердость и температура плавления алмаза.

На рис. 1.3, а—в показано расположение атомов или ионов в твердых телах с ионной, ковалентной и металлической связями. При исследовании трения и изнашивания приходится сталкиваться и с другими типами организации атомной и молекулярной структуры. Большинство смазочных веществ образовано органическими

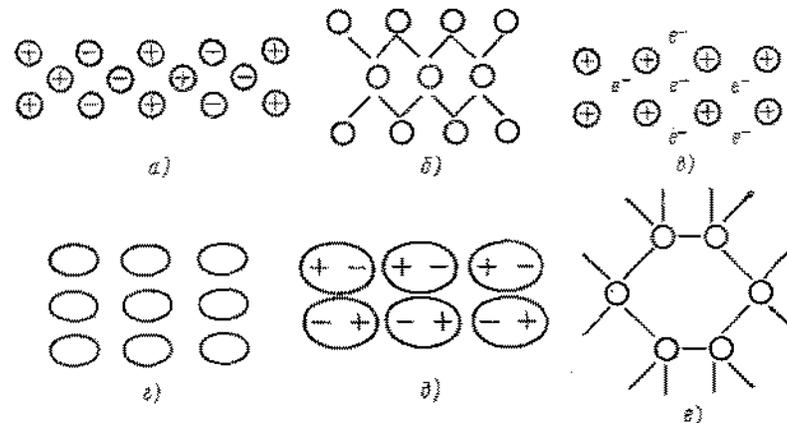


Рис. 1.3. Природа межатомных связей в твердых телах:

а — ионная связь; б — ковалентная связь; в — металлическая связь; г — взаимодействие неполярных молекул; д — взаимодействие полярных молекул (диполей); е — образование цепчатых структур

молекулами, причем встречаются как полярные, так и неполярные молекулы. Неполярная молекула изображена схематически на рис. 1—3, а. Такая молекула электрически нейтральна и симметрична. Полярная молекула представляет собой электрический диполь (рис. 1.3, б). Наличие дипольного момента играет важную роль в процессах адсорбции. В частности, если на поверхности твердого тела имеется избыток электронов, полярная молекула адсорбируется на ней положительно заряженным концом. Значение энергии взаимодействия определяется дипольным моментом молекулы и количеством избыточных электронов. В настоящее время в литературе имеются достаточно точные сведения о значениях дипольных моментов [1].

В некоторых больших молекулах возможен еще один специфичный вид связи, обусловленный образованием кольцеобразной, или хелатной, структуры (рис. 1.3, в). Молекулы с такой структурой обладают рядом характерных свойств. Их описание

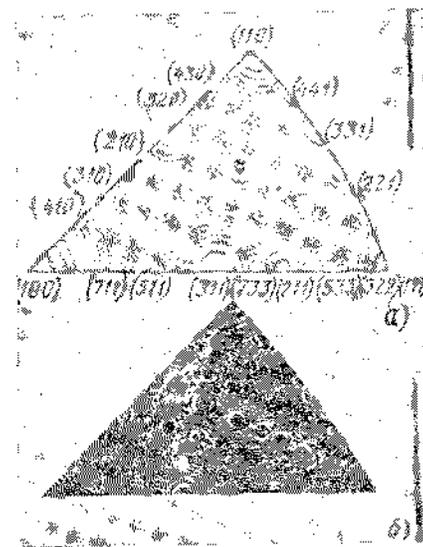


Рис. 1.4. Поверхность грансцентрированного кубического кристалла:

а — по данным расчета на ЭВМ; б — изображение поверхности иридия в полеовом ионном микроскопе (радиус острия равен 90 нм (900 Å))

выходит за рамки этой книги, с ним можно ознакомиться в соответствующей литературе по химии.

Как уже отмечалось, твердые тела существуют в кристаллической или аморфной фазе. При исследовании фрикционного взаимодействия чаще приходится сталкиваться с кристаллическими телами. К ним относятся большинство металлов и сплавов, ионные соединения и даже некоторые смазочные материалы.

Поскольку атомы не видны, очевидно, что мы можем изобразить лишь упрощенную схему реальной поверхности (см. рис. 1.1). Важнейшей особенностью этой схемы является наличие регулярной атомной структуры. Более адекватное изображение поверхности может быть получено с применением ЭВМ (рис. 1.4, а). Для сравнения на рис. 1.4, б показано острое образца прирда, полученное с помощью полевого ионного микроскопа при увеличении в 1 млн. раз.

На рис. 1.4, а каждое темное пятно соответствует отдельному атому на поверхности твердого тела, а кольца — атомным плоскостям, индексы которых даны по периметру рисунка. На микрофотографии 1.4, б атомы имеют вид светлых пятен. По существу, в этом и состоит основное различие расчетного и экспериментального изображения поверхности. В целом же сравнение рис. 1.4, а и 1.4, б говорит об эффективности применения ЭВМ для расчета структуры кристаллических поверхностей. Реальные поверхности твердых тел содержат множество дефектов строения. Ниже мы обсудим возможность моделирования поверхности с дефектами.

1.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Какова природа атомных плоскостей? В кристаллическом теле атомы образуют регулярно повторяющиеся конфигурации. В разных направлениях плотность атомов различна. При рассмотрении монокристалла под разными углами поверхности раздела характеризуются различной плотностью атомов и могут трактоваться как атомные плоскости. Атомы этих плоскостей связаны друг с другом. В свою очередь, между отдельными атомными плоскостями также действуют силы притяжения.

На рис. 1.4 показана поверхность прирда, имеющего гранецентрированную кубическую решетку. В гранецентрированном кубическом кристалле плоскость (111) (см. рис. 1.4, а), является плоскостью наибольшей атомной плотности. Это значит, что при разрушении вдоль плоскости (111) поверхность кристалла будет содержать наибольшее число атомов.

На рис. 1.5, а и б показаны элементарная ячейка гранецентрированного кубического кристалла и расположение атомов в плоскости (111). Многие элементы, в том числе переходные металлы, при кристаллизации образуют гранецентрированную кубическую структуру. Ее элементарная ячейка представляет собой

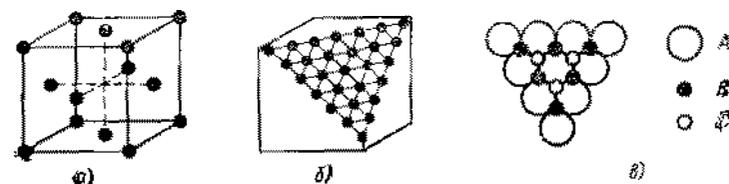


Рис. 1.5. Гранецентрированная кубическая решетка:

а — элементарная ячейка; б — упаковка атомов в плоскости (111); в — последовательность укладки плоскостей (111)

куб, содержащий атомы в вершинах и центрах граней. Ряд металлов кристаллизуется в объемно-центрированную кубическую решетку.

Элементарная ячейка таких кристаллов представляет собой куб с атомами в вершинах граней и центре объема.

В случае гранецентрированной структуры (см. рис. 1.5, а) угловые атомы решетки связаны с четырьмя центрирующими атомами, а объемно-центрированной — только с одним.

Если разрезать куб, показанный на рис. 1.5, а, таким образом, чтобы обнажить атомы, образующие плоскость (111), о которой мы говорили при описании рис. 1.4 (плоскость наибольшей плотности атомов), то получится срез кристалла, показанный на рис. 1.5, б. В плоскости (111) атомы связаны друг с другом в треугольной решетке, каждый с шестью ближайшими соседними атомами.

Таким образом, плоскости (111) — это диагональный срез кристаллической решетки. Такие срезы повторяют сами себя по упаковке атомов в каждой четвертой плоскости. Три плоскости имеют различные ориентации, а ориентация четвертой совпадает с ориентацией первой. Это показано схематически на рис. 1.5, в, на котором приведена последовательность расположения плоскостей (111). За ориентацией А следует В и С, а затем снова А, т. е. последовательность имеет вид А, В, С, А, В, С, А, В, С и т. д. по решетке.

И в гранецентрированной и в объемно-центрированной системах имеются три главные плоскости, которые представляют наибольший интерес при анализе кристаллической природы твердых тел. Это плоскости (100), (110) и (111), которые упоминались при обсуждении рис. 1.4 и 1.5.

Эти три характерных плоскости приведены на рис. 1.6. На рис. 1.6, а показаны плоскости (100), которые являются гранями кубической структуры, изображенной на рис. 1.5, а. В единичной гранецентрированной ячейке в каждой плоскости будет пять атомов, тогда как в объемно-центрированной — только четыре. Плоскости (110) выделены на рис. 1.6, б. В кубическом кристалле их шесть.

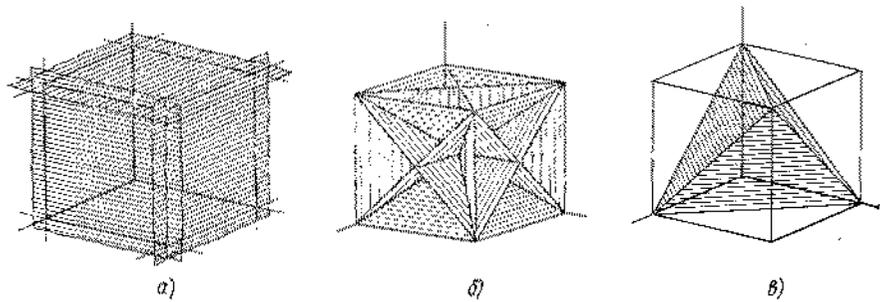


Рис. 1.6. Возможные плоскости скольжения в кубическом кристалле:
 а — три плоскости {100}; б — шесть плоскостей {110}; в — четыре плоскости {111}. Плоскости с большими индексами не показаны

На рис. 1.6, в показаны плоскости {111} в гранецентрированном кубическом кристалле. Как уже упоминалось, это плоскости максимальной плотности атомной упаковки и минимальной поверхностной энергии. Именно эти плоскости перемещаются относительно друг друга при деформации, например при трении. Подробно это явление будет обсуждаться ниже в связи с анализом дефектов кристаллического строения.

На схемах рис. 1.7 показано более детальное строение некоторых кристаллографических плоскостей. Видно, что в плоскости

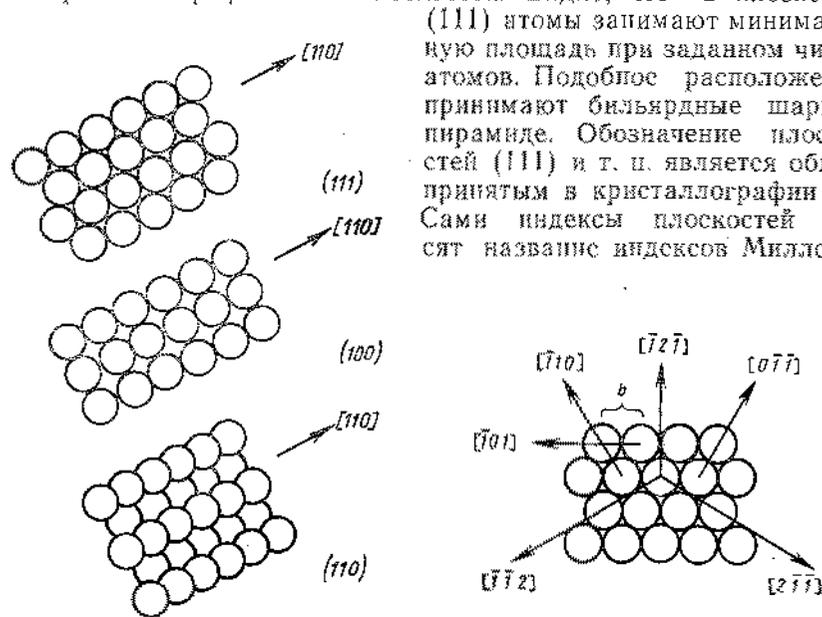


Рис. 1.7. Внешний вид некоторых кристаллографических поверхностей

{111} атомы занимают минимальную площадь при заданном числе атомов. Подобное расположение принимают бильярдные шары в пирамиде. Обозначение плоскостей {111} и т. п. является общепринятым в кристаллографии [2]. Сами индексы плоскостей носят название индексов Миллера.

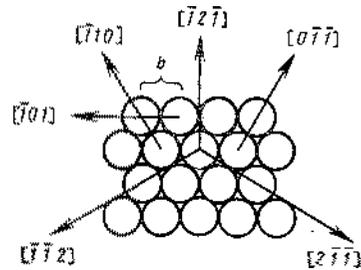


Рис. 1.8. Три плоскости {111}

Хорошо изложены основы кристаллографии в книгах Баррета [3] и Киллита [4]. Применение круглых скобок указывает на вполне конкретную атомную плоскость, а при использовании фигурных речей идет о целом семействе плоскостей.

Полное описание поведения кристаллов требует введения наряду с индексами кристаллографических плоскостей индексов направлений движения плоскостей атомов относительно друг друга. Индексы направлений берутся в квадратные скобки.

На рис. 1.7 указано направление [110] для трех атомных плоскостей: {111}, {100} и {110}. Если речь идет не об одном направлении, а о целом семействе, то используют знак <...> около индексов. На средней из схем рис. 1.7 показано упорядочение атомов в плоскости {100}. Такую ориентацию имеют грани куба (см. рис. 1.6, а).

На нижней схеме рис. 1.7 приведено изображение плоскости {110}. Образующие ее атомы, строго говоря, лежат в одной плоскости. В случаях, представленных на первых двух схемах, все атомы также находятся в одной плоскости.

Плоскость {111} содержит множество кристаллографических направлений (рис. 1.8). Плотности атомов в различных направлениях обычно различны. Их совпадение позволяет говорить об идентичности кристаллографических направлений. Символом *b* на рис. 1.8 обозначено межатомное расстояние в данной кристаллографической решетке.

Изображенные на рис. 1.7 плоскости могут находиться внутри кристалла или на его поверхности. В случае гранецентрированных или объемно-центрированных кубических монокристаллов любая из перечисленных плоскостей может образовывать его наружную поверхность. В подкристалле соседние зерна имеют различную ориентацию и его поверхность образована целым семейством различных кристаллографических плоскостей [2—6].

При обсуждении рис. 1.1 отмечалось, что у поверхностного атома имеется меньше связей, чем у атома в объеме материала. Например, в гранецентрированном кристалле металла атом имеет 12 ближайших соседних атомов, т. е. 12 межатомных связей. На поверхности {111} такого же кристалла атом имеет лишь девять ближайших соседних атомов, т. е. три связи у него отсутствуют. Уменьшение числа связей приводит к увеличению энергии атома.

В макромасштабе это явление выступает как поверхностная энергия твердого тела. Особенно большое значение поверхностной энергии имеют атомарно-чистые поверхности.

В табл. 1.1 приводились значения энергии когезионного взаимодействия для ряда твердых тел. Взаимодействие определяется количеством и прочностью межатомных связей; у поверхностного атома количество разрушающихся связей будет меньше. Поверхностные явления удобнее анализировать, используя термин „поверхностная энергия“ (она определяется как работа, затраченная на образование новой поверхности единичной площади).

Ниже показано изменение координационного числа, т. е. числа ближайших соседних атомов, на различных участках поверхности:

Расположение атома	Угол	Край	Грань(111)	Грань(100)
Координационное число	5	7	9	8

Как видим, диапазон изменения координационного числа достаточно велик.

1.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТЕЙ

На рис. 1.7 изображено расположение атомов в кристаллографических плоскостях (111), (100), (110) гранецентрированной кубической решетки. Видно, что характер упорядочения атомов в этих плоскостях существенно различен. Это обуславливает соответствующие особенности электронной структуры поверхностей. Переход от рассмотрения упорядочения атомов к распределению электронов вблизи поверхности — шаг к более глубокому пониманию свойств твердого тела. Именно поверхностные электроны определяют адгезионное взаимодействие твердых тел, их адсорбционные свойства и смазочные характеристики. Следовательно, распределение электронов на поверхности твердого тела чрезвычайно важно.

Анализ электронной структуры обнаруживает существенные отличия в распределении электронов на разных кристаллографических плоскостях. На рис. 1.9, а показано распределение плотности электронов в плотноупакованной грани, например в грани (111). Для такой ориентации отсутствуют резкие изменения заряда поверхности. Положительными зарядами являются ионные остовы, а отрицательными — газ свободных электронов, окружающий ионы. С точки зрения упорядочения электронов плотноупакованные плоскости оказываются относительно «гладкими». Однако, если рассмотреть грани с менее плотной упаковкой (см. рис. 1.9, б), например (110), обнаружим, что решетка положительно заряженных ионов и газ свободных электронов оказывают сильное возмущающее влияние друг на друга. В результате распределение зарядов характеризуется явно выраженными колебаниями плотности. Области положительно заряженных ионов находятся несколько выше поверхности, а области отрицательно заряженных

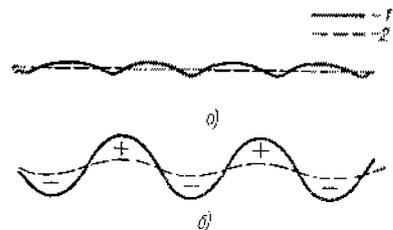


Рис. 1.9. Примерный вид распределения плотности зарядов на поверхности твердого тела [7]:

а — поверхность с плотной упаковкой атомов; б — поверхность с менее плотной упаковкой; 1 — распределение ионов; 2 — распределение электронов (по существу след поверхности, на которой плотность электронов равна половине объема).

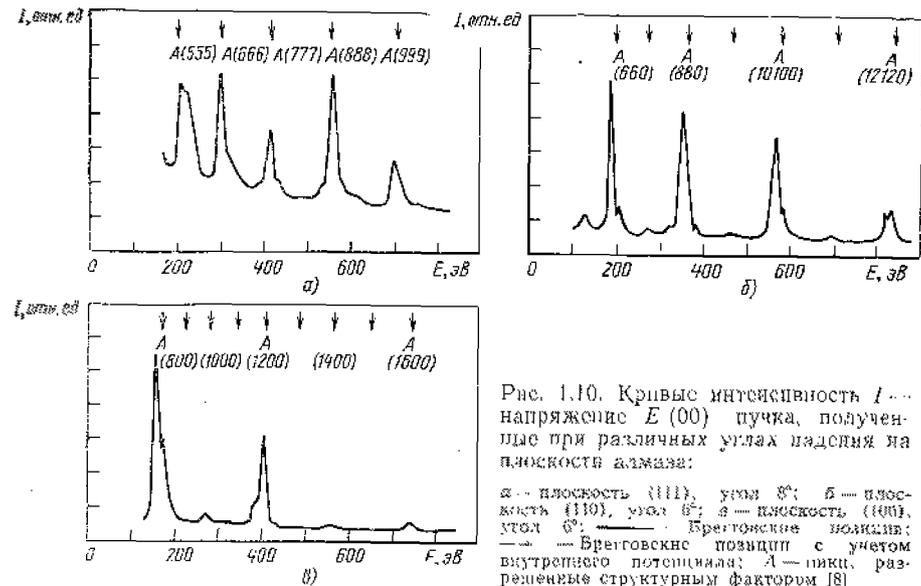


Рис. 1.10. Кривые интенсивности I — напряженис $E(00)$ пучка, полученные при различных углах падения на плоскости алмаза:
а — плоскость (111), угол 30° ; б — плоскость (110), угол 45° ; в — плоскость (100), угол 60° . — Брегговские позиции; — — — Брегговские позиции с учетом внутреннего потенциала; А — пики, разрешенные структурным фактором [8]

электронов — несколько ниже. Колебания плотности электронов на поверхности твердого тела отражаются на реакционной способности данного материала.

Энергетика поверхности также изменяется. Например, плотноупакованная грань (111) в гранецентрированном кристалле обладает сравнительно низкой поверхностной энергией [7]. Фактически это минимально возможная энергия для гранецентрированного кристалла. В то же время грани с менее плотной упаковкой (например, грань (110)) обладают большей поверхностной энергией и химически более активны. Следовательно, они более активны при контактировании с другими твердыми телами, смазывающими материалами, окружающей средой.

Структурные различия, хорошо видимые на рис. 1.7, могут быть исследованы экспериментально, например, методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 1.10 приведены спектры медленных электронов при исследовании трех плоскостей, изображенных на рис. 1.7. Сравнение спектров не оставляет сомнений в различном характере упорядочения атомов, которое, в свою очередь, приводит к изменению поверхностной энергии твердого тела (см. рис. 1.9).

1.4. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ

В табл. 1.2 приведены данные для ориентационной зависимости поверхностной энергии гранецентрированных кубических структур. Для металлов, имеющих гранецентрированную струк-

1.2. Влияние структуры кристалла на поверхностную энергию (отн. ед.)

а) гранецентрированного кубического кристалла [9-11]

Плоскость	Ав. Аг. Си. Ni (данные Сандхейста)	Al (данные Вентерботома и Гюстейна)	Ni (данные Минура)
(100)	1,047	1,072	0,95
(311)	1,119	1,065	1,00
(110)	1,13	1,047	1,01
(210)	1,16	1,055	1,00

б) объемно-центрированного кубического кристалла [12]

Плоскость	W при 1200 К		Ta при 1400 К
	(110)	1,00	
(100)	1,022	1,050	
(211)	1,019	1,068	
(111)	1,025	1,083	
(310)	1,025	1,065	
(411)	1,038	1,070	

туру, ее значения даны в долях энергии плотноупакованной грани (111), имеющей минимальную поверхностную энергию. Точно так же для объемно-центрированных кристаллов за единицу измерения принята энергия грани (110). В случае гранецентрированных структур энергия всех плоскостей оказывается больше единицы. Единственное исключение для пикеля, вероятно, объясняется несовершенством экспериментальной методики. Аналогичный вывод справедлив и для объемно-центрированных металлов.

Энергия, необходимая для разделения атомных плоскостей, зависит от кристаллографической ориентации. Так, в случае гранецентрированных кубических металлов разделить кристаллы по плоскостям (111) легче, чем по плоскостям (110). Можно предположить, что разрушение твердого тела происходит вдоль плоскостей, которые связаны слабее всего. При хрупком разрушении гранецентрированных кристаллов такими плоскостями являются плоскости (111). Малая поверхностная энергия этих плоскостей как раз и означает, что их разделение идет с минимальными затратами энергии. Известно, что легче всего разрезать вдоль плоскостей спайности (111).

1.5. ПЛОСКОСТИ СПАЙНОСТИ

В табл. 1.3 приведены плоскости, вдоль которых происходит расщепление твердых тел со структурой алмаза, цинковой обманки, неметаллических окислов, слоистых материалов (дисульфид молибдена, графит, слюда) материалов со структурой хлористого натрия, гексагональных плотноупакованных, объемно-центрированных и гранецентрированных кристаллов.

В табл. 1.3 приведены также плоскости скольжения перечисленных материалов. При нагружении кристалл движется, деформируется, меняет форму. Все изменения опять-таки происходят вдоль плоскостей со слабой связью, а именно, плоскостей (111) в кристаллах с алмазоподобной или гранецентрированной струк-

1.3. Плоскости легкого расщепления и скольжения в различных твердых телах

Структура	Материал	Расщепление	Скольжение
Алмаз	C (алмаз), Si, Ge	{111}	{111}
Цинковая обманка	Zn, ZnO, InSb, GaAs, SiC, BN	{110}	{111}
Оксиды металлов	Al ₂ O ₃ (корунд, сапфир), SiO ₂ (кварц, кварцевое стекло) BeO, TiO ₂	Кристаллографическая анизотропия слабо выражена	
Слоистые структуры	Слюда, графит MoS ₂	(0001)	(0001)
Хлористый натрий	NaCl, CaBr, NaF, LiF, KCl, PbS, MgO, AgCl	{100}	{110}
Гексагональные плотноупакованные металлы	Zn, Mg, Cd, Be, Sn, Ti, Co, Zr	(0001)	(0001), {1010}
Объемно-центрированные кубические металлы	α-Fe, Li, Na, K, V, Cr, Mn, Cd, Mo, W	{100}	{112}, {110}
Гранецентрированные кубические металлы	Cu, Ag, Au, Ni, Al	Нет	{111}

турой. В некоторых металлах высокая вязкость и пластичность не позволяют наблюдать расщепление. Примером являются гранецентрированные металлы. Их деформация происходит посредством скольжения без элементов хрупкого разрушения.

В таких материалах, как дисульфид молибдена, одновременно наблюдается скольжение и расщепление. Дисульфид молибдена легко расщепляется вдоль базисных плоскостей (0001), отмеченных в табл. 1.3. Минимальной связью между атомными плоскостями характеризуются также графит и слюда. Вместе с тем в условиях действия сжимающей нормальной и тангенциальной нагрузок материалы типа дисульфида деформируются посредством сдвига вдоль базисных плоскостей (0001).

1.6. ПРОЧНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА РАЗРЫВ

Прочность твердых тел с идеальным строением весьма высока. Попытка рассчитать ее на основе значений энергии, необходимых для разрушения связей в плоскостях спайности или скольжения приводит к явно завышенным значениям [13]. Теоретические оценки прочности некоторых материалов, приведенных в табл. 1.3, даны в табл. 1.4. При расчете предполагалось, что расщепление происходит вдоль плоскостей, перечисленных в табл. 1.3.

Например, в случае бериллия $g = 1,9 \text{ Па} \cdot \text{м}$ и соответствует обозначенным плоскостям (0001). Это не что иное, как удвоенная поверхностная энергия твердого тела. Появление коэффициента 2 обусловлено образованием двух свободных поверхностей при разрушении твердого тела.

Теоретические значения прочности весьма высоки для всех четырех материалов, перечисленных в таблице. Причина расхож-

1.4. Оценки теоретической прочности твердых тел

Материал	Направление	g , Па · м	σ_p , 10^8 МПа	σ_p/E
α -Fe	$\langle 100 \rangle$	4	4,3	0,23
Al	$\langle 111 \rangle$	1,35	1,3	0,20
Be	$\langle 0001 \rangle$	1,9	6,3	0,13
MgO	$\langle 100 \rangle$	3,2	6,1	0,15

Примечание: g — когезионная прочность, $g \approx 2\gamma$; γ — поверхностное натяжение; σ_p — теоретическое значение предела прочности; E — модуль растяжения в данном направлении.

1.5. Значения теоретического предела прочности на сдвиг

Материал	Плоскость	τ_m , 10^8 МПа	τ_m/G
α -Fe	{110}	0,7	0,10
Al	{111}	0,12	0,05
Be	{0001}	0,6	0,15
MgO	{110}	1,4	0,20

Примечание. τ_m — теоретический предел прочности на сдвиг; G — модуль сдвига для данной плоскости.

Сравнение теоретических и фактических значений кроется в наличии дефектов строения твердых тел. Данные табл. 1.4 соответствуют идеальному твердому телу, т. е. твердому телу без вакансий, дислокаций, границ зерен, атомов внедрения и прочих дефектов.

1.7. ПРОЧНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА СДВИГ

Завышенные значения получаются не только для предела прочности на разрыв, но и для предела прочности на сдвиг. Соответствующие значения приведены в табл. 1.5 [13].

Значения предела прочности на сдвиг в табл. 1.5 приведены для плоскостей легкого скольжения, определяемых типом кристаллической системы. Для α -Fe это плоскость (110), для алюминия — (111), для бериллия — (0001) и для окиси магния — (110). Так же как и в случае табл. 1.4, расчетные значения оказываются слишком высоки. Они значительно превышают наблюдаемые на практике.

Следует отметить, что эти значения получены в предположении идеального строения твердого тела, т. е. отсутствия каких бы то ни было дефектов строения.

При попытке разрушить твердое тело разрывом необходимо преодолеть прочность связей между соседними атомными плоскостями. При деформации сдвигом сопротивление определяется силой, необходимой для тангенциального перемещения друг относительно друга двух кристаллических плоскостей. Таким образом, в одном случае речь идет о растягивающей силе, а в другом — о сдвигающей.

Для специалиста по трению важны обе характеристики твердых тел. Предел прочности на разрыв в основном определяет прочность адгезионных мостиков сварки, а предел прочности на сдвиг — силу трения. При наличии адгезионного взаимодействия на границе раздела двух твердых тел для начала относительного перемещения необходимо приложить сдвигающее усилие. Проч-

ность на разрыв проявляется при попытке разрушить адгезионное соединение приложением нормальной нагрузки (в условиях крупного разрушения).

На рис. 1.10 приведены результаты исследования дифракции медленных электронов у кристаллических твердых тел. Независимо от ориентации плоскостей дифрактограммы имеют вид четких, острых рефлексов.

Наряду с кристаллическими телами существует множество аморфных (в том числе применяемых в качестве материалов узлов трения). В таких телах атомы расположены хаотично. Классическим примером аморфного материала является стекло. В аморфных телах отсутствуют плоскости расщепления и сдвига, и чаще всего они рассматриваются как однородные, изотропные тела. В стеклах удастся выделить некоторые микроструктурные характеристики, но утверждение об их относительной однородности и изотропности остается справедливым.

Обычно кристаллические тела имеют более высокую прочность, чем аморфные. Вывод подтверждается данными рис. 1.11 для кварцевого стекла в кристаллическом и аморфном состояниях [14]. Прочность кварцевого стекла (аморфного) при температуре 200 К ниже, чем прочность кристаллического кварца. По мере увеличения температуры исходная прочность кристаллического кварца падает в связи с наличием плоскостей скольжения в кристаллической структуре (см. рис. 1.11). Такие плоскости отсутствуют в аморфном стекле, в результате при повышении температуры его прочность изменяется незначительно.

При температуре 846 К в структуре кристаллического кварца происходит фазовое превращение (α — β -переход). По мере приближения к точке превращения прочность материала резко падает, а подвижность атомов возрастает. При более высоких температурах прочность материала вновь возрастает. Резкое снижение прочностных характеристик наблюдается лишь вблизи точки фазового превращения, когда возросшая подвижность атомов облегчает протекание процессов сдвига.

Данные, приведенные на рис. 1.11, получены в вакууме. Окружающая среда может в значительной степени влиять на механические свойства твердых тел, и ее роль трудно переоценить. Например, двуокись кремния как в форме стекла, так и в форме кристаллического кварца, весьма чувствительна к присутствию влаги. Наличие адсорбированной влаги на поверхности кварца или стекла существ-

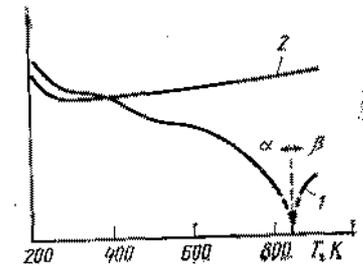


Рис. 1.11. Прочность SiO_2 в кристаллическом (1) и аморфном (2) состояниях (по результатам исследования Герлем разрушения твердых тел в вакууме). При 846 К в кварце происходит α — β -фазовый переход второго рода, сопровождающийся ухудшением фрикционных характеристик. Стекло раупорядочено во всем температурном интервале [14]

исно изменяет их механические свойства, поэтому контроль состава окружающей среды — важнейшая задача при проведении любых исследований структуры и свойств поверхности.

Нами проведен расчет ряда прочностных свойств твердых тел на основе фундаментальных представлений об их строении и природе межатомных связей (см. табл. 1.4, 1.5). Вместе с тем расчетные значения во много раз превышают наблюдавшиеся экспериментально. Причина расхождения связана с наличием дефектов строения твердых тел. Так же как несовершенен окружающий нас мир, несовершенны и материалы, с которыми мы работаем. Реальные материалы в объеме и на поверхности содержат множество дефектов, снижающих их механические свойства. Наилучшее приближение к теоретическим прочностным характеристикам достигается при использовании так называемых усов. Эти твердые тела содержат минимальное количество дефектов, а в некоторых случаях лишь один дефект — винтовую дислокацию, которая будет подробно описана чуть ниже. Но даже присутствие этого единственного дефекта строения снижает прочность материала в сравнении с теоретическим значением.

Хотя присутствующие в твердых телах дефекты строения снижают степень совершенства атомарной структуры, было бы ошибочно утверждать, что дефекты всегда оказывают отрицательное влияние на свойства. Материал следующих глав поможет нам в этом убедиться.

1.8. РЕАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

До сих пор мы рассматривали поверхности идеальных твердых тел, как кристаллических, так и аморфных. Однако, как уже отмечалось выше, реальные поверхности имеют дефекты строения. Эти нарушения идеальной структуры твердых тел оказывают существенное влияние на химические, физические и металлургические свойства, а также на структурное состояние поверхности твердого тела. Некоторые из несовершенств и их влияние на свойства реальных поверхностей описаны ниже.

1.9. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ДЕФЕКТЫ

На рис. 1.12 схематически изображены некоторые виды дефектов, возникающих на поверхностях твердых тел. Наличие ребер и ступеней определяет историю материала, в частности, процессами расщепления в случае хрупких кристаллов. Расщепление приводит к образованию ступени в месте перехода разрушения из одной кристаллографической плоскости в другую. Ступень может образовываться и при переходе разрушения в новую плоскость того же семейства, например из одной плоскости (111) гранецентрированного кубического кристалла в другую. Такие ступени

часто наблюдаются на поверхностях раскола хрупких материалов. Классический пример — расщепление слюды. При профилометрировании плоскостей раскола слюды на поверхности хорошо видны ступени, образовавшиеся вследствие несовершенства раскалывания. Если бы раскалывание было совершенным, оно развивалось бы вдоль единственной плоскости через весь объем материала. Практически такой процесс наблюдать не удается и поверхности раскола характеризуются наличием ступеней. Как правило, на поверхностях пластичных материалов подобные ступени и трещины не обнаруживаются.

Другой вид поверхностных несовершенств связан с существованием адсорбированных слоев. На атомарно чистой поверхности атомы наружного слоя находятся в идеальном порядке. Поверхностное упорядочение может отличаться от объемного, но оно также характеризуется однородностью и периодичностью. Адсорбция постороннего атома или молекулы вызывает перестройку межатомных связей и нарушает симметрию расположения атомов твердого тела.

Важную роль в процессах трения и изнашивания играют линейные дефекты строения, называемые дислокациями. Многообразие дислокационных структур для упрощения анализа их поведения может быть сведено к двум предельным случаям. Первый случай — краевая дислокация, схематически изображенная на рис. 1.12. Появление этого вида дефекта связано с наличием лишней полуплоскости, нарушающей правильность расположения атомов в решетке. Второй случай часто встречающейся дислокации — винтовая дислокация, также изображенная на рис. 1.12. Из приведенной схемы легко понять, что перемещение винтовой дислокации по поверхности приводит к образованию ступени.

Еще один вид дефектов строения, которые могут присутствовать на поверхности твердого тела, — вакансии. По существу вакансии — не что иное, как узел решетки с отсутствующим атомом (рис. 1.13). Если речь идет о кристалле, образованном молекулами, а не отдельными атомами, свободные узлы называют молекулярными вакансиями. Принципиального различия между вакансией и молекулярной впадиной нет.

К числу поверхностных дефектов относятся также атомы внедрения, расположенные между атомами идеальной решетки (см.

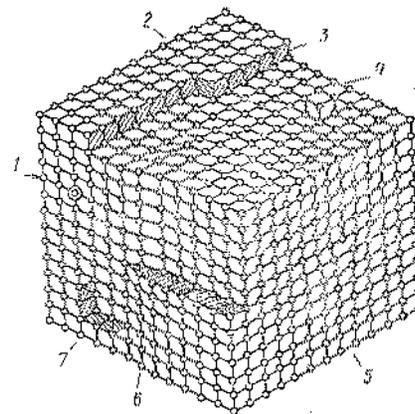


Рис. 1.12. Поверхностные несовершенства в кристалле:

1 — примесный атом на поверхности; 2 — ребро; 3 — ступенька; 4 — адсорбированный ион; 5 — краевая дислокация; 6 — винтовая дислокация; 7 — молекулярная впадина

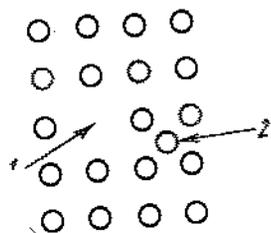


Рис. 1.13. Вакансия (1) и атом внедрения (2) в кристалле

Рис. 1.14. Вакансия на плоскости (203) платины (фотоснимок получен с помощью ионного микроскопа) [15]

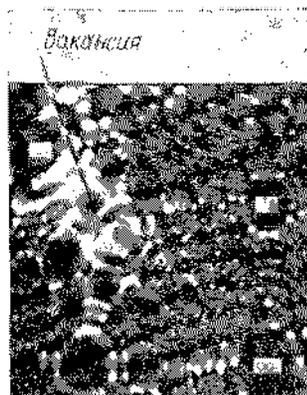


рис. 1.13). Если атом внедрения имеет иную химическую природу, чем атомы, образующие решетку, его называют примесным. В общем случае примесный атом может занимать одно из двух положений. Он либо внедряется между атомами решетки, как показано на рис. 1.13, либо замещает один из них, как это изображено на рис. 1.12.

До середины 50-х годов разговоры о вакансиях и внедренных атомах были достаточно абстрактны, поскольку вся информация о такого рода дефектах поступала из косвенных экспериментов и мы могли дать лишь их схематическое изображение, подобное тому, которое приведено на рис. 1.12, 1.13. С созданием ионного микроскопа появилась возможность визуально наблюдать перечисленные дефекты на поверхности твердого тела. Атомы внедрения, замещения, вакансии часто объединяют общим термином «точечные дефекты», так как они локализованы в определенной точке на поверхности или внутри материала. На рис. 1.14 приведена полученная с помощью ионного микроскопа фотография поверхности твердого тела, содержащей вакансию. Снимок был сделан профессором Мюллером и др. [15]. Вакансия отчетливо наблюдается в виде черного пятна. Белые же пятна соответствуют непарушенным атомным рядам.

1.10. АТОМЫ ВНЕДРЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ

При обсуждении рис. 1.12 и 1.13 были введены понятия «атом внедрения» и «атом замещения». Если поверхностный примесный атом находится на месте основного атома решетки, он называется атомом замещения (рис. 1.15, а). Атомы внедрения располагаются между основными атомами решетки, как это показано на рис. 1.15, б. Размер примесного атома оказывает большое влияние на строение и свойства кристаллической решетки. Если размер примесного атома больше размера основных атомов решетки, то в ней возникают деформации сжатия за счет смещения близлежащих атомов из положения равновесия. Такую деформацию решетки

могут вызвать как атомы замещения, так и атомы внедрения. Если атом замещения имеет малый радиус, в соответствующей окрестности кристаллической решетки возникают растягивающие напряжения. Рассмотренные случаи для примесных атомов замещения схематически изображены на рис. 1.15, в, г. Аналогичное построение можно провести и для атомов внедрения. Надо только помнить, что атомы внедрения в общем случае вызывают большие искажения кристаллической решетки, так как их местоположение не совпадает с местоположением узлов решетки.

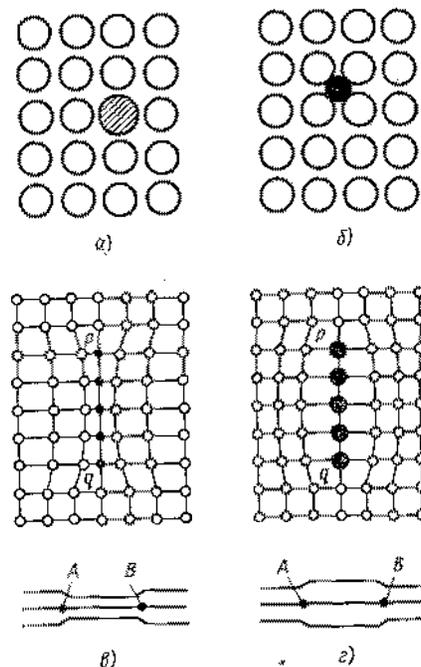


Рис. 1.15. Примесные атомы в кристаллической решетке:

а и б — атомы соответственно замещения и внедрения; в и г — деформация решетки, содержащей примесный атом соответственно малого и большого радиусов

1.11. ДИСЛОКАЦИИ

На рис. 1.16 приведены изображения краевой и винтовой дислокацией с большей детализацией, чем это было сделано на рис. 1.12. Существование кривой дислокации связано с наличием лишней атомной полуплоскости, которая вызывает искажения кристаллической решетки. На рис. 1.16, б показана винтовая дислокация, выход которой на поверхность приводит к появлению ступеньки. Аналогичная ступенька показана и на рис. 1.12.

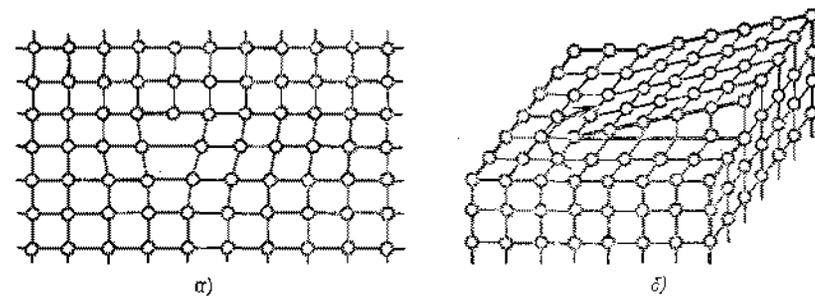


Рис. 1.16. Дислокации:
а — краевая; б — винтовая

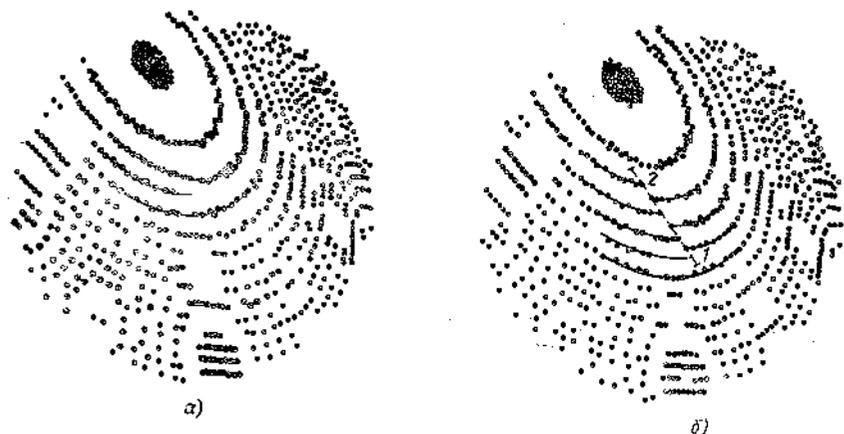


Рис. 1.17. Примеры идеальной (а) и диссоциированной (б) дислокаций в гранецентрированном кубическом металле [16]

С помощью ионного микроскопа можно наблюдать отдельные поверхностные вакансии и атомы внедрения. Тем более возможно исследование линейных дефектов строения типа дислокаций (рис. 1.16). Применение ионной микроскопии расширило представления о структуре реальных дислокаций.

Значительных результатов удалось добиться, используя компьютерную обработку результатов микроскопического исследования [16]. На рис. 1.17, а показана рассчитанная на ЭВМ модель строения идеальной поверхности гранецентрированного кубического металла (в отличие от микрофотографий, полученных с помощью ионного микроскопа, атомы изображены черными кружками). В ионной микроскопии исследуются сферические поверхности, поэтому в поле зрения одновременно попадает большое количество атомных плоскостей. В небольшой эллиптической области (верхняя часть рис. 1.17, а) показаны атомы плотноупакованной плоскости (111), являющейся в гранецентрированном кубическом кристалле плоскостью низкой поверхностной энергии. Она имеет почти идеальное строение. Исключение составляет лишний ряд атомов, расположенный на два ряда ниже эллиптической области высокой концентрации атомов. Этот лишний ряд атомов не что иное, как краевая дислокация, схематически изображенная на рис. 1.16. Если дислокация вызывает смещение некоторого числа атомных рядов, то она называется диссоциированной (рис. 1.17, б). Четыре ряда атомов в левой части рис. 1.17, б связаны с тремя рядами в правой части. Соответствующая граница обозначена пунктирной линией 1—2. Лишний ряд атомов связан с появлением дислокации. Поскольку эта дислокация вызывает смещение нескольких атомных плоскостей, она называется диссоциированной дислокацией.

Как уже отмечалось, линейные дефекты строения должны быть хорошо различимы в ионном микроскопе. На рис. 1.18 показано

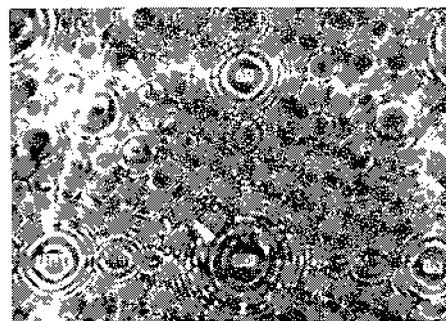


Рис. 1.18. Микрофотографии дислокаций на поверхности платины, полученные с помощью ионного микроскопа

Дислокации дислокации

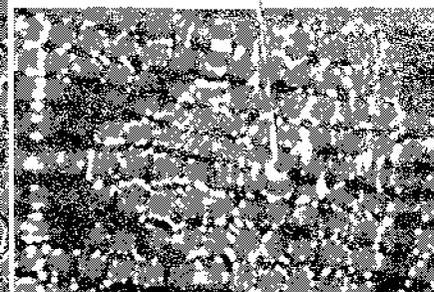


Рис. 1.19. Микрофотография винтовой дислокации (1) на поверхности (111) молибдена, полученная с помощью ионного микроскопа

острие платиновой иглы с помощью ионного микроскопа. Платина — металл с гранецентрированной кубической решеткой и на микрофотографии рис. 1.18 выделены плоскости (113) и (001). Некоторые дислокации на микрофотографии обозначены треугольными стрелками. Типичная дислокационная линия расположена непосредственно над обозначением (001) на расстоянии в шесть атомных рядов. Еще одна дислокационная линия видна выше и правей. В верхней левой части микрофотографии показана винтовая дислокация. Еще лучше винтовая дислокация видна на микрофотографии (рис. 1.19) поверхности объемно-центрированного молибдена. Центральная часть снимка соответствует плоскости (111) кристалла. Изображенная на рисунке винтовая дислокация приводит к появлению на поверхности клинообразной ступеньки. Вывод о ее клинообразной форме сделан на основе плавного изменения яркости микрофотографии.

Металлы, сплавы, другие материалы с кристаллической структурой широко применяются в узлах трения, поэтому закономерности развития дислокационной структуры имеют большое значение для понимания механизма трения и изнашивания. Неверно предполагать, что дислокационные представления справедливы только для описания структуры поверхностных областей контактирующих твердых тел. Понятие дислокации можно использовать даже применительно к смазочным средам. Действительно, ряд органических смазочных материалов обладает упорядоченной структурой, напоминающей кристаллы. К таким структурам применимы представления о дислокациях. В качестве примера на рис. 1.20 приведена микрофотография поверхности кристалла парафина, содержащей винтовую дислокацию [17]. Отметим спиральный характер дислокационной области, образованной рядом связанных друг с другом параллелограммов, и представляющей собой пирамиду на поверхности кристалла парафина. Так же как

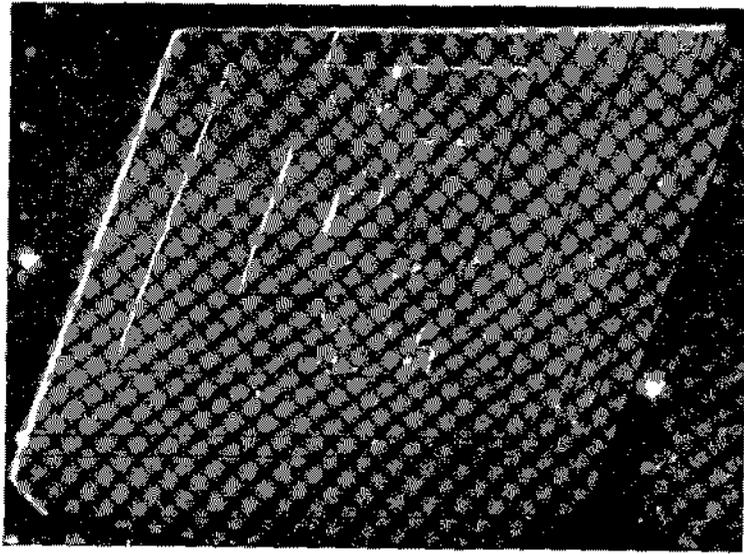


Рис. 1.20. Винтовая дислокация, растущая на поверхности кристалла парафина [17]

дислокации влияют на механические свойства металлов и других кристаллических твердых тел, точно также они изменяют и поведение органических кристаллических материалов.

Винтовые и краевые дислокации нарушают идеальное строение кристаллических твердых тел. Следовательно, их присутствие изменяет энергию поверхности. Степень возмущения, вносимая линейными дефектами строения, значительно выше, чем степень возмущения, вносимая точечными дефектами. Изменение поверхностной энергии влияет на кинетику взаимодействия с окружающей средой. Места выхода на поверхность дислокаций обладают избыточной поверхностной энергией. При контакте с химически активными средами эти участки характеризуются повышенной скоростью растворения. На этом эффекте основан, в частности, один из методов выявления дислокаций.

Процесс выявления дислокаций иллюстрируется рис. 1.14. На рис. 1.21, а изображена краевая дислокация, развивающаяся от поверхности в глубь материала. При химическом травлении участка поверхности, содержащего такую дислокацию, возникает коническое углубление (рис. 1.21, б).

На рис. 1.21, в показана ступенька, возникающая при перемещении по поверхности винтовой дислокации. Наибольшие искажения кристаллической решетки локализованы у выхода на поверхность дислокационной линии. Именно этот участок поверхности будет травиться с наибольшей скоростью, что приведет к образованию ямки травления (рис. 1.21, г). В случае краевой дислокации ямка травления имеет конический вид, а в случае винтовой —

спиральный, что позволяет различать при исследовании эти два типа дислокаций.

Во всех кристаллических телах присутствуют дислокации. Минимальное количество дислокаций содержится в металлических «усах». В обычных материалах, даже в монокристаллических металлах, концентрация дислокаций значительно выше. Подтверждением этого вывода является микрофотография (см. рис. 1.18), на которой виден выход ряда дислокаций. В реальных твердых телах концентрация дислокаций может изменяться в широких пределах в зависимости от природы и способа приготовления материала. Для большинства твердых тел в отожженном состоянии плотность дислокаций составляет 10^4 — 10^6 дислокаций на 1 см^2 . При деформации твердого тела плотность дислокаций резко возрастает и может достигать 10^{11} — 10^{12} дислокаций на 1 см^2 . Увеличение плотности дислокаций изменяет механические свойства твердых тел. В частности, упрочнение металлов является непосредственным следствием увеличения дислокационной плотности.

Используя технику травления, можно наглядно проиллюстрировать изменение концентрации дислокаций при деформации. На рис. 1.22 представлены результаты Хаасена [18] по исследованию зависимости между плотностью дислокаций в монокристалле меди и приложенным деформирующим напряжением сдвига. Как видно, плотность дислокаций изменялась от 10^6 до 10^{11} дислокаций на 1 см^2 . Когда плотность дислокаций становится достаточно большой, дальнейшая деформация может привести к рекристаллизации материала. Рекристаллизация под действием деформации

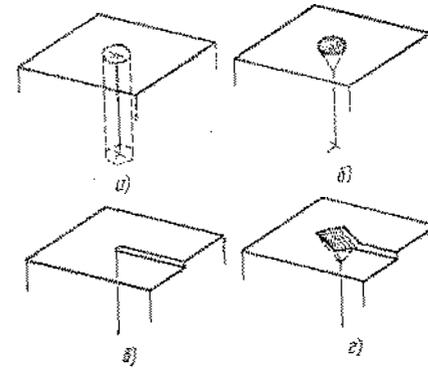


Рис. 1.21. Образование ямок травления в точках выхода на поверхность дислокаций:

а — краевая дислокация, область искажений поверхности схематически в виде цилиндра; б — конусообразный ямок, образующийся при травлении краевой дислокации; в — ступенька, образующаяся при перемещении по поверхности винтовой дислокации; г — ямка винтовой дислокации

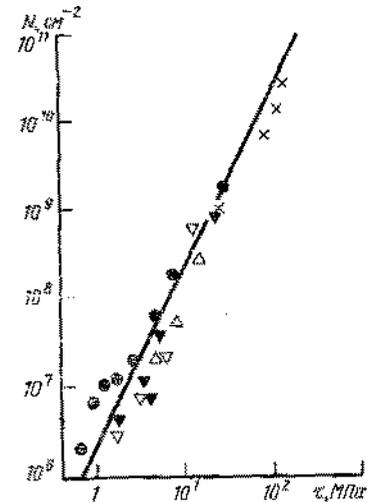
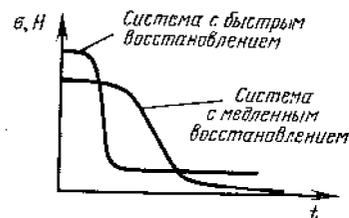
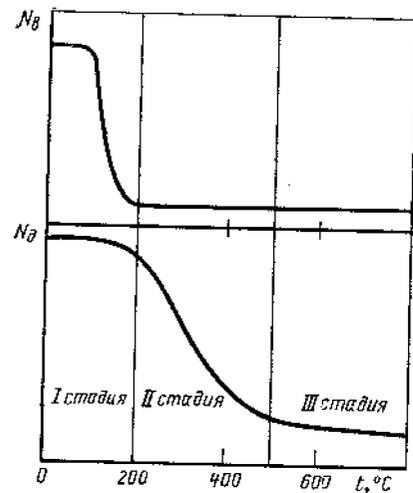


Рис. 1.22. Зависимость плотности дислокаций N от сдвигающего напряжения τ при деформации монокристалла Cu (по результатам химического травления дислокаций) [18]

ции и нагрева приводит к уменьшению плотности дислокаций до исходного уровня. В этом смысле рекристаллизация эквивалентна отжигу, приводящему к уменьшению плотности дефектов кристаллического строения. В случае динамических процессов, к которым относится и фрикционное взаимодействие, многократная деформация и нагрев поверхности приводят к чередованию ее деформационного упрочнения и рекристаллизации. Рекристаллизация вызывает изменение размера зерна. При этом часть подводимой энергии расходуется на образование новых дефектов строения — границ зерен. Границы зерен — дефекты значительно больших размеров, чем дислокации.

Как вакансии, так и дислокации изменяют механические свойства материалов. Одной из важнейших механических характеристик с точки зрения специалиста по трению и изнашиванию является твердость материала. Твердость сильно зависит от концентрации вакансий и дислокаций. На рис. 1.23 схематически изображены концентрации вакансий и дислокаций в виде функции температуры отжига высококчистого железа [19]. На рисунке также показана зависимость от температуры отжига прочности или твердости железа. Хорошо видно, что увеличение температуры отжига вызывает снижение концентрации вакансий и дислокаций. Подводимая тепловая энергия облегчает релаксацию искажений решетки, накопленных при деформации. Перестройка атомной структуры идет в направлении уменьшения внутренней энергии системы, концентрации вакансий и дислокаций.



Интересным выводом из анализа данных рис. 1.23 является небольшое значение температуры, необходимой для значительного уменьшения концентрации дефектов строения. Нагрев до 200°C оказывается достаточным для резкого уменьшения концентрации вакансий. В узлах трения часто достигаются такие значения температуры поверхности, поэтому вакансии, возникающие в поверхностных слоях, легко пе-

Рис. 1.23. Размягчение высококчистого железа [19]. Вверху показаны температурные зависимости плотности вакансий N_v и дислокаций N_d , а внизу — прочности σ или твердости H

резают. Для снижения концентрации дислокаций нужны существенно большие температуры.

На рис. 1.23 видно, что плотность дислокаций снижается на стадии II, лежащей в температурном интервале от 200 до 500°C. На практике значения температуры около 200°C могут достигаться в узлах трения, работающих в жидкой смазочной среде, по температуре около 500°C достигается лишь при сухом трении или при использовании твердых смазочных материалов. Именно при таких условиях эксплуатации возможно существенное снижение дислокационной плотности. На стадии III кривая зависимости плотности дислокаций выходит на плато с уровнем, характерным для отожженного металла (10^4 — 10^6 дислокаций на 1 см^2).

Точное значение температуры снижения плотности дислокаций или вакансий зависит от скорости подвода энергии и скорости локального разогрева.

В зависимости от скорости восстановления низкой плотности вакансий и дислокаций (разупрочнение) можно ввести понятие о системах с быстрым и медленным восстановлением (нижний график на рис. 1.23).

Данные рис. 1.23 могут быть полезны для инженера-механика, привыкшего оперировать такими механическими характеристиками твердых тел, как растягивающее напряжение, твердость. На самом деле эти характеристики тесно связаны с атомной структурой твердых тел, в частности, с наличием точечных и линейных дефектов строения.

Зависимости, приведенные на рис. 1.23 для прочности твердого тела на растяжение или твердости, очевидно, характеризуют объемное распределение вакансий и дислокаций. Следует помнить, что поверхностные слои обладают специфическими механическими характеристиками, по их экспериментальное исследование затруднено. Косвенно данные о механических свойствах поверхности можно получить экстраполяцией данных о распределении дефектов строения. Деформация кристаллической решетки может оказывать большое влияние на физико-химические свойства поверхности.

1.12. НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ

На рис. 1.24 показано искажение решетки кристалла под действием сжимающих нагрузок. Такого рода нагружение весьма характерно для фрикционного взаимодействия твердых тел [20]. Нагрузка приводит к деформации решетки вблизи поверхности. Переменная нагрузка приводит соответственно к изменяющейся во времени деформации решетки. Следствием многократного деформирования является накопление дефектов строения в кристаллическом твердом теле.

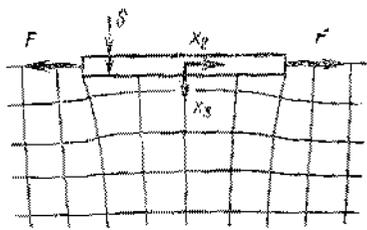


Рис. 1.24. Деформация кристаллической решетки при сжатии поверхностного слоя [20]

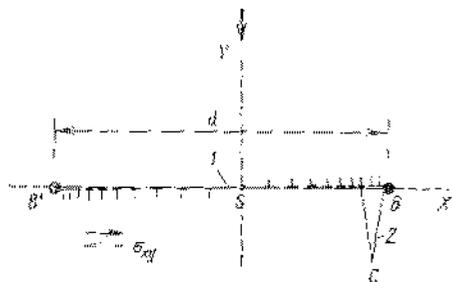


Рис. 1.25. Скопление дислокаций в плоскости скольжения (1) и возникновение микротрещины (2). Источник S генерирует дислокационные петли, которые скапливаются у барьеров B и B' в плоскости скольжения; концентрация напряжений в точке B или B' приводит к появлению трещины BC

Имеющиеся на сегодня экспериментальные методы исследования, например рентгеновская топография, позволяют проследить кинетику накопления искажений кристаллической решетки при ее деформации. Деформация решетки под действием переменной нагрузки является первопричиной зарождения и развития усталостной поверхностной трещины. При достаточно высоких напряжениях в приповерхностном слое происходит зарождение и перемещение дислокаций. Их движение продолжается до встречи с другими дефектами строения, например примесными атомами, действующими как барьеры. Скопление дислокаций у препятствия в конечном итоге вызывает образование поверхностных трещин. Схема зарождения трещины по описанному механизму приведена на рис. 1.25, где S обозначает источник дислокаций или точку приложения силы.

Дислокации перемещаются в плоскости скольжения, расположенной вблизи поверхности, и тормозятся примесными атомами. При этом в точках B и B' (см. рис. 1.25) происходит их коалесценция. Энергия, передаваемая поверхностным слоям в циклах нагружения, должна некоторым образом поглощаться. Поглощение энергии имеет место при образовании скоплений и коалесценции дислокаций в точках B и B', а также при зарождении и развитии поверхностной микротрещины в точке C. Зародившись на поверхности, трещина может развиваться в глубь материала.

На рис. 1.5 схематически изображена последовательность укладки атомных плоскостей в кристаллическом твердом теле. Для плоскостей (111) в гранецентрированной кубической решетке указанная последовательность представляется в виде A, B, C, A, B, C и т. д. Другими словами, такое упорядочение атомов в плоскости (111) повторяется в каждом третьем ряду. Указанная последо-

вательность характерна для идеальной кристаллической системы. В тех случаях, когда порядок чередования атомных плоскостей нарушен, говорят о наличии дефекта упаковки. Дефекты упаковки обнаруживаются на свежеобразованных поверхностях после раскалывания кристалла. Они отчетливо видны на микрофотографии (рис. 1.26) острия кобальтовой иглы, полученной с помощью ионного микроскопа. Большое количество дефектов упаковки расположено вблизи плоскости (1010). Особенно склонны к образованию дефектов упаковки металлы с гексагональной и гранецентрированной кубической решетками. Энергия кристалла с правильной последовательностью атомных плоскостей. Как следствие, многие свойства кристаллических твердых тел могут существенно изменяться в зависимости от наличия указанных дефектов.

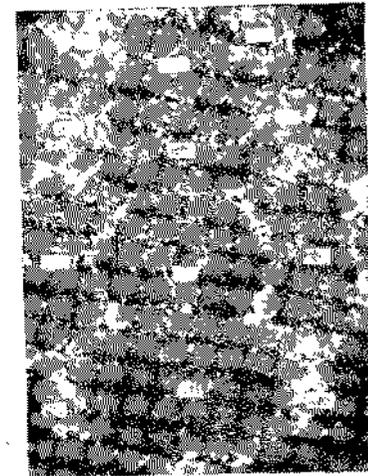


Рис. 1.26. Изображение острия кобальтовой иглы с большим количеством дефектов упаковки [15], полученное при помощи ионного микроскопа

1.13. ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Еще одним дефектом кристаллического строения являются границы зерен. На рис. 1.12 изображены лишь дефекты, возникающие на поверхности монокристалла. Если монокристаллы объединены в поликристаллический агрегат, то между отдельными областями с идеальным кристаллическим строением сохраняются границы раздела, называемые границами зерен.

Границы зерен присутствуют практически на всех поверхностях твердых тел, их влияние на свойства поверхностей твердых тел недооцениваться. На рис. 1.27 дано изображение типичной границы между тремя смежными зернами в поликристаллическом молибдене. Уже само по себе наличие границы говорит о том, что ориентация отдельных зерен различна. Если предположить, что ориентация всех трех зерен на рис. 1.27 одинакова, то понятие границы между ними не имело бы никакого физического смысла.

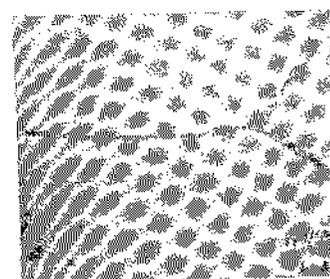


Рис. 1.27. Межзеренная граница в молибдене

Границы зерен возникают в металлах при отверждении расплава. Их

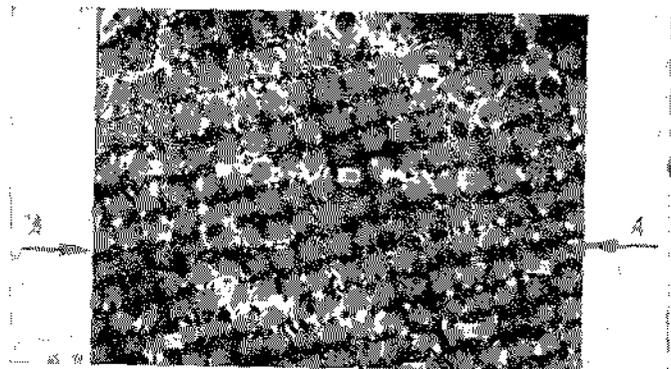


Рис. 1.28. Микрофотография поверхности вольфрама, содержащая межзеренную границу А—А, полученная при помощи ионного микроскопа

появление обусловлено напряжениями, примесями, короче, всем, что нарушает однородность материала. На рис. 1.28 показано изображение поверхности вольфрама, содержащей межзеренную границу, полученное с помощью ионного микроскопа. Межзеренная граница расположена под плоскостью (011). Совершенно очевидно, что наличие межзеренной границы нарушает атомный порядок в твердом теле. Как видно на рис. 1.28, атомное упорядочение в смежных зернах различно; их ориентация не может быть согласована на атомарном уровне. Границы зерен — области высокой дислокационной плотности, и, чем больше рассогласование ориентации двух соседних зерен, тем выше энергия, связанная с границей раздела [21].

На рис. 1.29 схематически показана структура поверхности твердого тела в месте выхода межзеренной границы. Поскольку зерна имеют различную ориентацию, граница между ними характеризуется избыточной энергией.

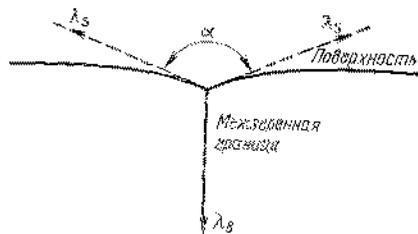


Рис. 1.29. Искажение профиля поверхности вблизи границы зерна [21]

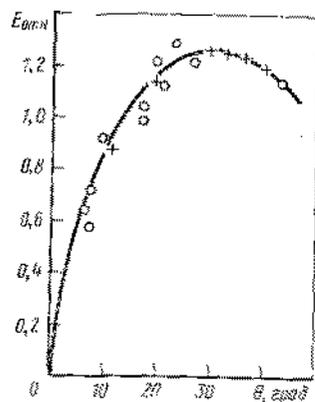


Рис. 1.50. Изменение относительной энергии границы зерна в зависимости от ориентации для трикристалла Fe—Si с общей осью [100], перпендикулярной к плоскости образца [22]

На рис. 1.30 приведена зависимость энергии границы зерна от величины разориентации в кристалле сплава вольфрам-железо к общей осью [100], перпендикулярной к поверхности образца [22]. Сплошная линия соответствует теоретическому расчету, а точки являются результатом экспериментальных исследований. Межзеренная энергия возрастает с увеличением различия в ориентации смежных зерен вплоть до значений разориентаций, равных 30°. Затем происходит снижение энергии.

Можно предположить, что, чем выше разориентация зерен, тем шире граница между ними, поскольку несоответствие решеток должно быть скомпенсировано в пределах границы раздела. Фактически дело обстоит несколько иначе. Как показал Маклин [21], чем выше степень несоответствия (т. е. различие в ориентации зерен θ), тем меньше наклон границы зерна α .

Ионное травление (обработка в тлеющем разряде) поверхности твердого тела выявляет топографию граничных областей между зернами. Микрофотография поверхности меди после такой обработки приведена на рис. 1.31. На рис. 1.31, а представлена

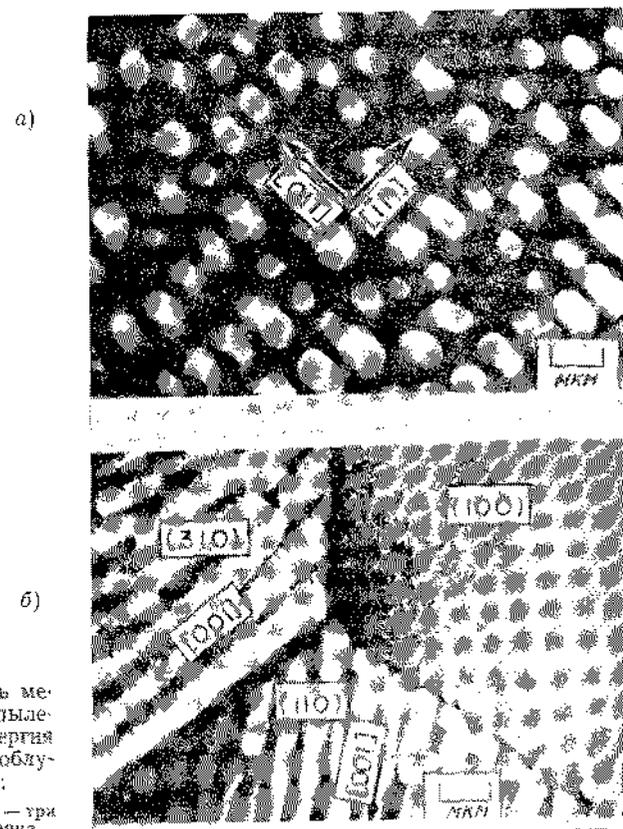


Рис. 1.31. Поверхность меди после ионного травления в тлеющем разряде (энергия ионов — 60 кэВ, доза облучения — $2 \cdot 10^{17}$ ионов/см²): а — плоскость (211); б — три смежных поверхностных зерна

также поверхность единичного зерна, которая стала весьма грубой после травления, а на рис. 1.31, б — зона стыка между тремя зернами. Вид межзеренной границы зависит от ориентации соответствующих зерен. Если на границе зерен с ориентацией (310) и (100), а также (310) и (110) она имеет вид широкой темной черты, то между зернами с ориентацией (110) и (100) — она намного тоньше. Это свидетельствует о различии рассогласования между смежными зернами. Степень рассогласования между областями с узкой границей выше, чем между областями с широкой границей, как это было показано ранее с энергетической точки зрения (см. рис. 1.30).

1.14. ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ

Если материал образован двумя или более различными элементами, возможно появление новых эффектов, существенно изменяющих природу поверхности. В частности, целый ряд явлений связан с процессами упорядочения-разупорядочения.

Суть упорядочения заключается в том, что атомы растворенного элемента занимают вполне определенные позиции в матрице растворителя. Изменение структуры при упорядочении иллюстрируется рис. 1.32. Белые и черные кружки соответствуют двум сортам атомов. Процессы упорядочения-разупорядочения характерны для многих двойных сплавов: железо — алюминий, железо — кремний, медь — алюминий, олово — медь, индий — медь, медь — золото.

Подобрав режим термообработки, можно добиться упорядочения как поверхностных, так и объемных атомов. С наступлением разупорядочения (рис. 1.32, б)

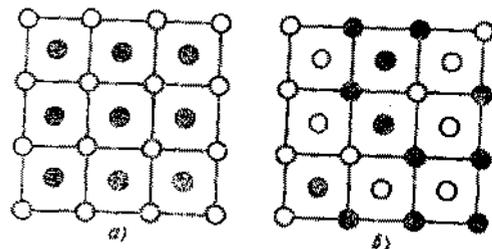
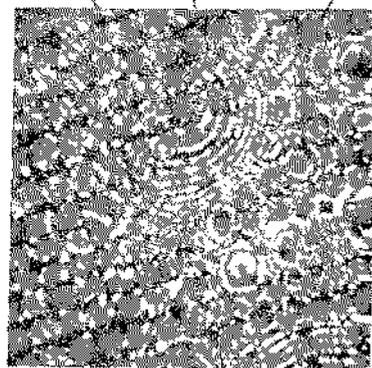


Рис. 1.32. Упорядоченное (а) и разупорядоченное (б) расположение двух сортов атомов в сплаве

Рис. 1.33. Микрофотография поверхности сплава Pt — Cu, полученная при помощи полевого полярного микроскопа:

1 — разупорядоченная область; 2 — граница между двумя областями; 3 — область упорядочения



атомы основы и растворителя занимают случайное положение друг относительно друга. Физические свойства материалов при переходах упорядочение-разупорядочение существенно изменяются. Например, упорядочение в сплавах CuAu, Cu₃Au вызывает изменение их твердости.

Упорядочение приводит также к изменению модуля упругости сплавов. В бинарных системах упорядочение существует в некотором температурном интервале, а переход упорядочения-разупорядочения, как правило, происходит при вполне определенной температуре. При упорядочении изменяются не только механические, но и трещинообразующие свойства твердых тел, что подтверждается многочисленными опубликованными данными.

Различие в расположении атомов упорядоченного и неупорядоченного сплавов хорошо видно на микрофотографии (рис. 1.33). Этот снимок поверхности сплава платина — кобальт (PtCo), содержащего 50 ат. % кобальта и 50 ат. % платины. Сплав может существовать в упорядоченном и разупорядоченном состоянии, причем области с упорядоченным и неупорядоченным строением могут сосуществовать в одном образце. Именно такой случай показан на рис. 1.33. В правой части снимка существует упорядочение, а в левой атомы расположены хаотично по отношению друг к другу. Сравнение двух областей показывает наличие существенного различия в характере расположения атомов. Таким образом, применение ионной микроскопии позволяет исследовать процессы упорядочения на атомарном уровне.

Введение легирующего элемента в чистый металл значительно усложняет анализ поверхностных явлений. Одним из примеров являются разобранные выше явления упорядочения и разупорядочения.

1.15. ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ

На рис. 1.34 схематически показаны некоторые явления, которые могут происходить на поверхности многокомпонентного твердого тела [23]. В частности, на рис. 1.34, а изображено явление поверхностной сегрегации. При нагреве или деформации твердого тела атомы вида А, растворенные в матрице из атомов В, могут диффундировать и скапливаться вблизи поверхности твердого тела. Это явление получило название поверхностной сегрегации и наблюдается во многих сплавах. Сегрегация изменяет поверхностную энергию. Поверхностная энергия, в свою очередь, влияет на трещинообразующие и адгезионные свойства твердого тела.

Явление поверхностной сегрегации обнаружено в таких практически важных сплавах, как медь — алюминий, железо — алюминий, железо — кремний. Например, в сплаве медь — алюминий (1% алюминия в меди) нагрев до 200°С достаточен для поверхностной сегрегации легирующего элемента. В результате наружный слой сплава состоит исключительно из атомов алюминия. Соответственно и свойства поверхности определяются алюминием,

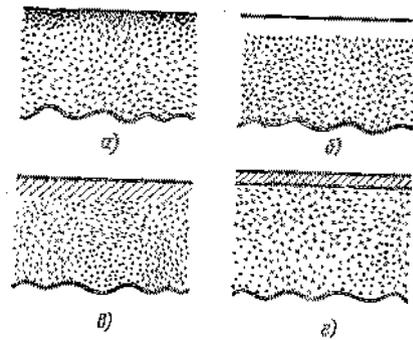


Рис. 1.34. Перераспределение примесей вблизи свободной поверхности [23].

а — сегрегация; б — обеднение поверхности; в — скопление примесей вблизи поверхности; г — образование вторичных фаз

а не силовом $\text{Si}-\text{Al}$. Для изучения фрикционного взаимодействия понимание сегрегационных явлений чрезвычайно важно. В частности, поверхностная сегрегация может сильно изменить взаимодействие поверхности с окружающей средой, например, смазочными материалами. В стали даже при небольшой добавке кремния формирование защитных смазочных пленок определяется взаимодействием молекул смазочных веществ с атомами кремния, а не железа. Анализ сегрегации чрезвычайно важен для понимания адсорбции.

В ряде случаев наблюдается явление, обратное поверхностной сегрегации, — обеднение приповерхностной зоны атомами легирующей примеси (рис. 1.34, б). Механизм его может быть различным. Если атомы примеси обладают большой летучестью, они покидают поверхность при нагреве. Такое явление часто наблюдается при растворении газов в металле.

Возможна диффузия примесных атомов из поверхностного слоя в объем материала (см. рис. 1.34, в). В этом случае свойства поверхности определяются в первую очередь свойствами атомов основного элемента, а не растворителя. Так же как и при сегрегации в бинарных системах поверхностные слои образованы в основном атомами одного элемента.

На рис. 1.34, г изображена третья возможная ситуация, когда примесные атомы скапливаются вблизи поверхности. В отличие от сегрегации зона высокой концентрации атомов не локализуется на самой поверхности. Примером рассматриваемого явления служит азотирование. Насыщение азотом приповерхностного слоя железа приводит к его упрочнению за счет выделения нитридов железа. Азот не локализован на поверхности, в составе химического соединения с железом он располагается в приповерхностном слое.

а не силовом $\text{Si}-\text{Al}$. Для изучения фрикционного взаимодействия понимание сегрегационных явлений чрезвычайно важно. В частности, поверхностная сегрегация может сильно изменить взаимодействие поверхности с окружающей средой, например, смазочными материалами. В стали даже при небольшой добавке кремния формирование защитных смазочных пленок определяется взаимодействием молекул смазочных веществ с атомами кремния, а не железа. Анализ сегрегации чрезвычайно важен для понимания адсорбции.

В ряде случаев наблюдается явление, обратное поверхностной сегрегации, — обеднение приповерхностной зоны атомами легирующей примеси (рис. 1.34, б). Механизм его может быть различным. Если атомы примеси обладают большой летучестью, они покидают поверхность при нагреве. Такое явление часто наблюдается при растворении газов в металле.

Возможна диффузия примесных атомов из поверхностного слоя в объем материала (см. рис. 1.34, в). В этом случае свойства поверхности определяются в первую очередь свойствами атомов основного элемента, а не растворителя. Так же как и при сегрегации в бинарных системах поверхностные слои образованы в основном атомами одного элемента.

На рис. 1.34, г изображена третья возможная ситуация, когда примесные атомы скапливаются вблизи поверхности. В отличие от сегрегации зона высокой концентрации атомов не локализуется на самой поверхности. Примером рассматриваемого явления служит азотирование. Насыщение азотом приповерхностного слоя железа приводит к его упрочнению за счет выделения нитридов железа. Азот не локализован на поверхности, в составе химического соединения с железом он располагается в приповерхностном слое.

Четвертый пример изменения состава поверхностного слоя показан на рис. 1.34, г. Оно обусловлено образованием на поверхности вторичной фазы. Такая ситуация возможна, если элементы А и В сплава образуют между собой химическое соединение. Если мы каким-то образом поддерживаем условия, при которых концентрация примесных атомов А все время возрастает, то в конце концов предел растворимости будет превышен, что вызовет образование соединения или вторичной фазы. Это соединение может возникать на самой поверхности, которая приобретает новые свойства, отличающиеся от объемных свойств материала. Классическим примером служит образование стали при растворении

углерода в железе. При достижении достаточно высокой концентрации углерода в стали появляется новая фаза — карбид железа. Естественно, изменение поверхностных свойств при образовании вторичных фаз влияет на фрикционные свойства материала.

Как уже упоминалось, сегрегация компонентов сплава может существенно изменить состав и свойства поверхности твердого тела. Например, малое количество кислорода, растворенного в титане, цирконии, ниобии, при нагреве диффундирует к поверхности. При нагреве металлов до температуры плавления может происходить обратная диффузия и примесь, скопившаяся вблизи поверхности, рассредоточивается по объему материала. Это явление наглядно иллюстрируется рис. 1.35, показывающим перераспределение кислорода в поверхностном слое индия при нагреве до температуры ниже и выше температуры плавления металла [24]. Исследования проводились в температурном диапазоне 120—200°C. Температура плавления индия равна 158°C.

На рис. 1.35 показаны относительные интенсивности оже-пиков как функции температуры. Оже-спектрометр позволяет фиксировать концентрацию кислорода с точностью до сотых долей монослоя, а глубина зондирования составляет четыре-пять атомных слоев. Хорошо видно, что при низких температурах концентрация кислорода на поверхности значительно выше, чем в точке плавления

как функции температуры. Оже-спектрометр позволяет фиксировать концентрацию кислорода с точностью до сотых долей монослоя, а глубина зондирования составляет четыре-пять атомных слоев. Хорошо видно, что при низких температурах концентрация кислорода на поверхности значительно выше, чем в точке плавления

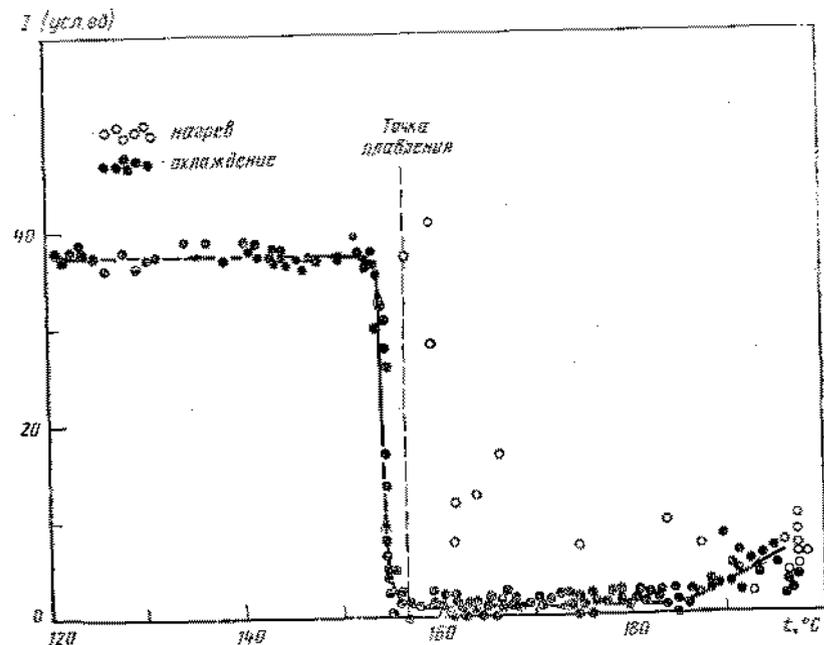


Рис. 1.35. Диффузия кислорода вблизи поверхности индия в зависимости от температуры металла [24].

ния. С достижением точки плавления она резко уменьшается. Поверхностная концентрация кислорода остается низкой вплоть до температуры 200°C. Описанный процесс обратим и при охлаждении вплоть до 120°C кислород вновь сегрегирует к поверхности, поверхностная концентрация кислорода при этом сильно возрастает по сравнению с объемной. Таким образом, при плавлении поверхностные примеси приобретают высокую подвижность и растворяются в объеме металла, а при отвердевании вновь скапливаются у поверхности.

Явление, указанное выше, аналогично поведению пересыщенного раствора. Например, растворимость сахара в горячей воде выше, чем в холодной. Поэтому при охлаждении насыщенного раствора сахара (и при наличии центров кристаллизации) происходит выпадение сахара из раствора. Точно также при охлаждении индия образуется пересыщенный раствор и наблюдается поверхностная сегрегация.

Данные рис. 1.35 показывают наличие поверхностной сегрегации кислорода в индии при температурах ниже температуры плавления. При изучении трения и изнашивания важно учитывать достаточно высокие поверхностные концентрации различных веществ.

Анализ изотерм поверхностной сегрегации углерода в железе, проходившей при температуре 650, 700 и 800°C, показывает, что степень заполнения поверхности достаточно высока [25]. Максимальная концентрация углерода в объеме составляла 90 атомов углерода на 1 млн. атомов железа. Исследовались монокристаллы железа с содержанием углерода 10, 30, 70 и 90 атомов на 1 млн. По оси ординат рис. 1.36 отложена степень заполнения углеродом

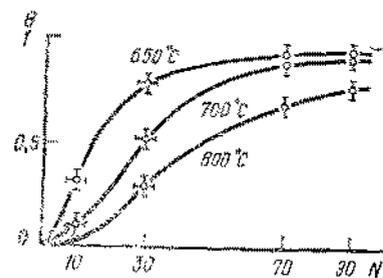


Рис. 1.36. Изотермы сегрегации углерода на плоскости (100) при 650, 700 и 800°C:

N — количество атомов углерода на 1 млн. атомов железа; θ — степень заполнения поверхности

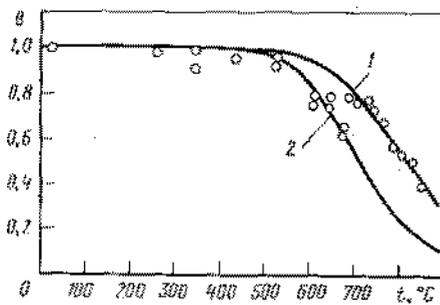


Рис. 1.37. Зависимость степени покрытия θ поверхности железа азотом от температуры T . Температура определялась путем сравнения результатов по десорбции азота и исследований поверхностной сегрегации азота методом оже-электронной спектроскопии:

1 — объемная концентрация азота — 150 атомов на 1 млн. атомов железа; 2 — объемная концентрация азота — 330 атомов на 1 млн. атомов железа

поверхности монокристалла. Единица соответствует полному покрытию поверхности углеродом. Анализ данных рис. 1.36 показывает, что при объемном содержании углерода 30 атомов на 1 млн. максимум поверхностной концентрации достигается при 650°C. Степень заполнения поверхности составляет примерно три четверти монослоя. Такой концентрации вполне достаточно для изменения фрикционных свойств взаимодействующих тел. Увеличение температуры от 650 до 700°C приводит к уменьшению поверхностной концентрации углерода за счет диффузии в объеме металла. При температуре 800°C поверхность еще больше обедняется углеродом. Степень заполнения поверхности составляет лишь 0,25 монослоя. Таким образом, изменение температуры на 150°C вызвало потерю 0,5 монослоя углерода на поверхности за счет растворения в объеме металла.

При увеличении объемной концентрации углерода влияние температуры на сегрегацию ослабевает. Как видно на рис. 1.36, при содержании углерода 90 атомов на 1 млн. увеличение температуры от 650 до 800°C приводит к уменьшению заполнения поверхности от 0,9 до 0,7 монослоя.

Данные рис. 1.36 еще раз подтверждают, что незначительные объемные концентрации примеси могут оказывать сильное влияние на поверхностные свойства твердых тел. Достаточно десяти атомов углерода на 1 млн., чтобы при температуре 650°C обеспечить формирование на поверхности железа 0,25 монослоя углерода. Поверхностная сегрегация влияет на взаимодействие железа с окружающей средой и другими твердыми телами, ускоряет или тормозит адсорбцию активных компонентов смазочных веществ и т. д. Об однозначном влиянии сегрегации углерода на фрикционные свойства стали говорить трудно. С одной стороны, присутствие углерода на поверхности снижает адгезионное взаимодействие контактирующих твердых тел, а с другой — часто ухудшает эффективность смазочного действия.

Помимо кислорода и углерода часто встречающейся в металле примесью является азот. Рассмотрим поведение азота в приповерхностных слоях металла.

На рис. 1.37 приведены результаты оже-электронной спектроскопии плоскостей (100) двух монокристаллов железа. Один монокристалл легирован азотом до 150 атомов на 1 млн. атомов железа, а другой — до 530 атомов на 1 млн. атомов железа [25]. Результаты исследований представлены в виде зависимости между температурой и степенью заполнения поверхности. При температуре менее 500°C поверхности обоих образцов практически полностью покрыты азотом, сегрегировавшим к плоскости (100) железа. Объемная концентрация азота в этом температурном интервале не существенна.

Влияние объемной концентрации начинает проявляться при нагреве свыше 500°C. У образца, содержащего 150 атомов азота на 1 млн. атомов железа, поверхность обедняется быстрее. Таким образом, опять приходим к выводу, что незначительные измене-

пия в химическом составе объема твердого тела могут приводить к серьезным изменениям структуры и свойств (в том числе фрикционных) поверхности.

Представленные на рис. 1.36 и 1.37 данные получены при исследовании плоскости (100) монокристаллического железа. Уже обсуждается вопрос особенности упорядочения атомов в различных атомных плоскостях. Следует ожидать, что ориентация поверхности влияет и на кинетику сегрегации. Как правило, на плоскостях плотной упаковки и низкой поверхностной энергии сегрегация выражается менее ярко. Растворенные в объеме примесные атомы скапливаются в первую очередь у плоскостей с низкой атомной плотностью и высокой поверхностной энергией. Следовательно, в случае железа степень заполнения плоскости (110) сегрегировавшими атомами должна быть выше, чем плоскости (100).

Рассмотрим также явления сегрегации при наличии нескольких примесей. Присутствие третьего элемента может замедлять или интенсифицировать сегрегацию. Характерным является случай одновременного легирования железа серой и углеродом. Такое сочетание тем более важно, что часто встречается в реальных сплавах на основе железа. Присутствие углерода углубляет сегрегацию серы к поверхности железа до тех пор, пока объемная концентрация углерода не окажется достаточно малой.

Уже отмечалось, что широко распространенным дефектом строения кристаллов, в том числе кристаллических поверхностей, являются границы зерен. С границами зерен связано наличие избыточной энергии, и можно предполагать, что сегрегация наиболее интенсивно протекает вблизи границ. Целый ряд экспериментов подтверждает высказанную гипотезу.

В качестве примера на рис. 1.38 приведена зависимость между концентрацией теллура, растворенного в поликристаллическом железе, вблизи межзеренной границы и его объемной концентрацией. Видно, что при ничтожно малой объемной концентрации теллура его концентрация на границе исчисляется десятками долями монослоя.

Хотя большая часть межзеренной границы находится внутри материала, она оказывает значительное влияние на поверхностные свойства. Интенсивная сегрегация примесных атомов вблизи границы зерна также влияет на поверхностные и, в частности, фрикционные свойства. При трении скольжения примесь, локализованная вблизи межзеренной границы, «размывается» по всей контактной поверхности, а сами границы служат своеобразными резервуарами для примесных атомов. Полезность указанного явления зависит от конкретного сочетания химических элементов. Появление теллура на поверхности железа уменьшает адгезионную активность железа и коэффициент его трения. Сегрегация алюминия к поверхности железа вызывает обратный эффект. Отмеченные явления рассмотрены в гл. 3 и 4.

Цоном и др. [27] проведено детальное исследование сегрегации хрома к межзеренным границам коррозионно-стойкой стали

1.6. Сегрегация к межзеренным границам коррозионно-стойкой стали 410 [27]

Условия (трехминутный отжиг при 500°C)	Концентрация хрома, %
На межзеренной границе	$17,07 \pm 3,22$
Вдали от границы	$7,76 \pm 3,38$

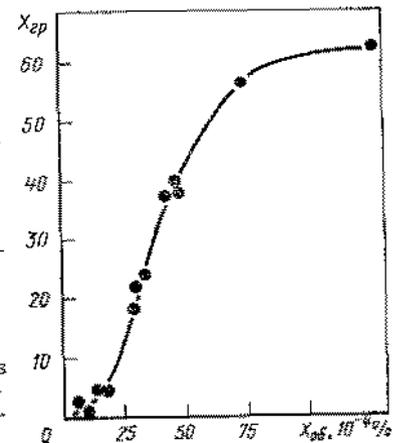


Рис. 1.38. Зависимость концентрации атомов теллура на границе раздела (в % монослоя) ($X_{гр}$) от объемной его концентрации ($X_{об}$) в сплаве Fe—Te

410. Для исследования применялось сочетание методов атомного зонда и ионной микроскопии. Основным отличием исследований Цона от рассмотренных выше является металлическая природа примесного атома. Некоторые результаты представлены в табл. 1.6.

Из данных табл. 1.6 следует, что концентрация хрома на границе между зернами примерно в 2 раза выше, чем в среднем в объеме материала (соответственно 17,07 и 7,76%). Диаметр атомного зонда составлял около 1 нм (10 Å), а ширина границы зерна не превосходит 0,3 нм (3 Å). Таким образом, фактическая концентрация хрома на межзеренной границе может быть значительно выше, чем указано в таблице. Кроме того, границы зерен обладают большей скоростью испарения. В результате хром быстрее покидает границы зерен, что способствует получению завышенных значений концентраций. Используя в качестве калибровочного материала изотоп железа с атомным номером 54, Цону и др. удалось обеспечить различные скорости испарения на границе зерен и на участках идеальной поверхности с целью испарения хрома.

Для объяснения поверхностной сегрегации предложено две различных гипотезы. Одна из них базируется на снижении поверхностной энергии при сегрегации к поверхности примесных атомов. Вторая — на уменьшении энергии деформации решетки при поверхностной сегрегации. Действительно, наличие в решетке примесного атома неизбежно приводит к ее искажению. Равновесным распределением примесных атомов будет то, которое обеспечивает минимальную энергию деформации решетки. В частности, уменьшение энергии деформации достигается при вытеснении примесных атомов на поверхность твердого тела. В настоящее время появились теории, стремящиеся объединить две рассмотренные гипотезы.

Не вызывает сомнения, что присутствие примесных атомов влияет на поверхностную энергию твердого тела. Эффект зависит от конкретного сочетания химических элементов. На рис. 1.39 показано изменение поверхностной энергии железа при его легировании фосфором [28]. Концентрация фосфора в данных экспериментах оставались небольшой, хотя она значительно превосходила концентрацию углерода и азота в экспериментах (см. рис. 1.36 и 1.37).

Для обеих аллотропных модификаций железа (δ -фаза и γ -фаза), исследованных авторами работы [28], легирование фосфором вызывает снижение поверхностной энергии. Значения поверхностной энергии δ -железа и γ -железа в отсутствие примесей равны примерно $2,1 \text{ Дж/м}^2$. В случае δ -фазы 0,36%-ная добавка фосфора вызывает снижение поверхностной энергии до $1,2 \text{ Дж/м}^2$, т. е. почти в 2 раза. Несомненно, столь большой эффект при незначительной добавке фосфора связан с протеканием поверхностной сегрегации. В γ -железе эффект выражен менее ярко, чем в δ -железе. Дело в том, что δ -фаза железа обладает объемно-центрированной кубической структурой, а γ -фаза — гранецентрированной, т. е. более плотноупакованной. В объемно-центрированной решетке диффузия фосфора менее активна и степень его сегрегации выше.

Приведенная на рис. 1.40 схема помогает проанализировать энергетику перераспределения неметаллической легирующей примеси в металле. Схема составлена для случая взаимодействия атома углерода с плоскостью (111) никеля [29]. Нулевой уровень энергии соответствует энергетическому состоянию атома углерода в графите. Для получения изолированного атома посредством испарения с поверхности графита необходима энергия $7,5 \text{ эВ}$. На схеме это значение обозначено

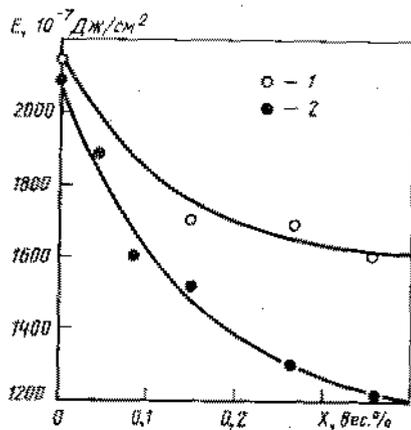


Рис. 1.39. Изменение поверхностной энергии δ -железа (1450°C) и γ -железа (1350°C) в зависимости от объемной концентрации фосфора [28]:

1 — данные для γ -железа; 2 — для δ -железа

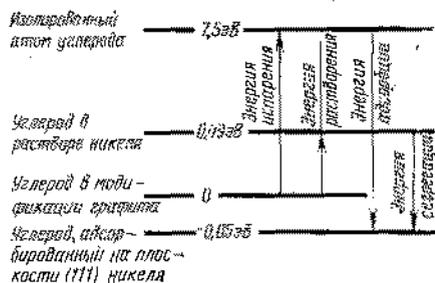


Рис. 1.40. Уровни энергии в системе углерод — никель (плоскость (111) [29]

как энергия испарения. Будучи свободным, атом углерода может вступить во взаимодействие с никелем и адсорбироваться на его поверхности. Энергия адсорбции складывается из энергии образования свободного атома углерода ($7,5 \text{ эВ}$) и энергии связи между атомом углерода и поверхностью никеля ($-0,05 \text{ эВ}$). При растворении углерода в расплаве никеля расход энергии составляет $0,49 \text{ эВ}$. На схеме это значение обозначено как энергия растворения. Соответственно при сегрегации атома углерода к поверхности никеля его энергия уменьшается на $(0,49 + 0,05) \text{ эВ}$.

1.16. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

В большинстве случаев поверхности твердых тел не являются атомарно чистыми. Они оказываются покрытыми слоями окислов или других видов пленок, возникающих при взаимодействии с окружающей средой вследствие физической или химической адсорбции. Под окружающей средой подразумевается либо обычная атмосфера, либо специально созданная среда, например смазочный материал. Адсорбционное взаимодействие в своем роде уникально, так как его энергия определяется, с одной стороны, поверхностной энергией твердого тела, а с другой — активностью адсорбата, т. е. атомов или молекул окружающей среды. При сближении адсорбата с поверхностью твердого тела энергия взаимодействия изменяется в соответствии с зависимостью, изображенной на рис. 1.41. Точка l_0 на оси абсцисс отвечает равному расстоянию между адсорбентом (т. е. поверхностью твердого тела) и адсорбатом. Соответствующая равному состоянию энергия связи обозначена точкой $W(l_0)$. Значение $W(l_0)$ определяется природой адсорбата и адсорбента.

При дальнейшем сближении частицы и поверхности энергия взаимодействия возрастает от значительного отрицательного значения, обуславливающего сильное притяжение, до положительных значений, приводящих к отталкиванию. С увеличением расстояния между адсорбатом и адсорбентом от точки, характеризующей равновесное состояние, сила взаимодействия убывает и при достаточно больших расстояниях приближается к нулю.

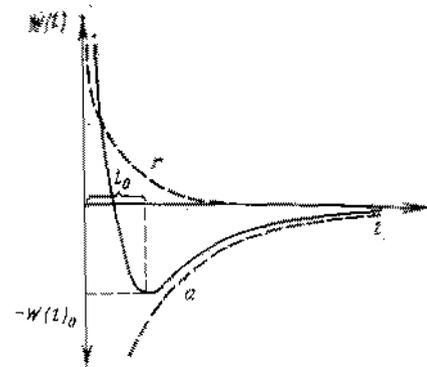


Рис. 1.41. Энергия адсорбции в зависимости от расстояния между адсорбатом и адсорбентом [30]

Физическая и химическая адсорбция. Фундаментальная зависимость, приведенная на рис. 1.41, может быть использована при рассмотрении как физической, так и химической адсорбции на поверхности любого твердого тела. В соответствии с этой зависимостью на поверхностях происходит осаждение пленок всех видов. При образовании поверхностных соединений (например, в процессе окисления) первым этапом, предшествующим химической реакции, является физическая адсорбция. В положении равновесия энергия связи зависит от размера двойного электрического слоя, образующегося на поверхности металла.

Принципиальное значение для процесса адсорбции на чистой поверхности металла имеет факт существования газа свободных электронов. Неравномерность распределения электронов вблизи поверхности связана с особенностями их движения, в частности с эмиссией электронов с поверхности. Эмиссия приводит к обеднению приповерхностных слоев электронами и возникновению двойного электрического слоя, схематически показанного на рис. 1.42, *а* и *б* [31]. При этом у свободной поверхности образуется область отрицательного заряда, а в приповерхностном объеме материала — положительного. Фактически можно говорить о возникновении электрических диполей. Взаимодействие адсорбирующейся молекулы с двойным электрическим слоем обуславливает физическую адсорбцию. Оно носит название ван-дер-ваальсового взаимодействия и характеризуется небольшой энергией связи.

На поверхности реального твердого тела происходят процессы не только физической, но и химической адсорбции. Избежать формирования хемосорбированных слоев при контакте металлов с активными газовыми средами чрезвычайно трудно. При контакте с атмосферой важнейшими с точки зрения развития адсорбции компонентами среды являются азот, кислород, водород. Эти компоненты присутствуют в виде двухатомных молекул, а не от-

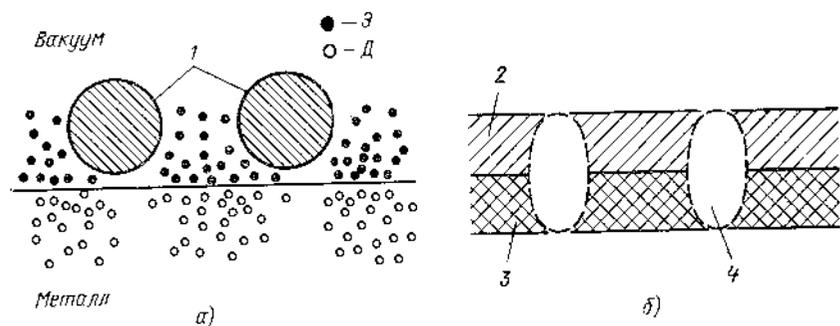


Рис. 1.42. Схема распределения электронов в приповерхностных слоях металла при физической адсорбции молекул:

а — схема физической адсорбции: 1 — адсорбированные молекулы; Э — электроны; Д — дырки;
б — распределение заряда у поверхности: 2 — отрицательно заряженный слой; 3 — положительно заряженный слой; 4 — воображаемый диполь

дельных атомов. Для протекания хемосорбции (т. е. для образования химической связи) необходимы прежде всего диссоциация молекул и наличие соответствующей свободной энергии (рис. 1.43). На рисунке приведены значения энергии диссоциации двухатомных молекул на отдельные атомы [32].

При взаимодействии атомов газа с поверхностью металла происходит образование хемосорбционной связи. Энергия хемосорбционного взаимодействия значительно выше энергии физической адсорбции. Как отмечалось, ее значение определяется двумя факторами — свойствами поверхности металла и природой адсорбата. Например, энергия хемосорбции этилена на чистой поверхности железа значительно выше энергии хемосорбции этана. Молекулы обоих газов содержат два атома углерода и атомы водорода. Этилен, однако, характеризуется наличием двойной связи, а молекула этана — одинарной связью между соседними атомами углерода. Именно различие в степени насыщенности связи и количестве связанного с молекулой водорода обуславливает различие в энергии хемосорбции рассматриваемых веществ на поверхности железа.

Если продолжить опыт и рассмотреть адсорбцию молекулы ацетилена, содержащей также два атома углерода, то обнаруживается, что значение ее энергии хемосорбции на железе больше соответствующих значений для этилена и этана. Причина опять-таки заключается в наличии ненасыщенной тройной связи. Фактически рост степени ненасыщенности связи в молекуле ведет к росту энергии связи при хемосорбции. Точно так же можно проследить взаимосвязь энергии хемосорбции данной молекулы, например молекулы этилена, с природой поверхности адсорбента. Адсорбция этилена на поверхности золота характеризуется зна-

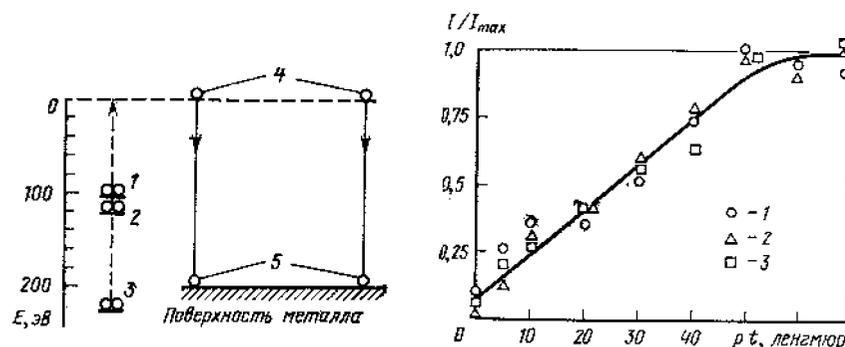


Рис. 1.43. Энергия пары атомов:

1 — в молекуле водорода; 2 — в молекуле кислорода; 3 — в молекуле азота; 4 — после диссоциации молекулы на взаимодействующие атомы; 5 — в хемосорбированном состоянии [32]

Рис. 1.44. Зависимость относительной интенсивности (I/I_{max}) кислородных пиков от давления p и времени выдержки t в кислороде никелевой фольги [33]:

1 — данные по методу ОЭС; 2 — данные по методу РФЭС; 3 — данные по методу МСВИ

чительно меньшей энергией, чем на поверхности железа. Еще большая энергия связи наблюдается для пары этилен — титан. Значение энергии адсорбции чрезвычайно важно для специалистов по трению и изнашиванию, так как позволяет рассчитать прочность хемосорбционной связи, в значительной мере определяющей долговечность узлов трения.

Процесс хемосорбции на поверхности металла продолжается до достижения вполне определенной концентрации адсорбата, при которой наступает насыщение. Развитие методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), оже-электронной спектроскопии (ОЭС), масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) позволило экспериментально исследовать кинетику хемосорбции вплоть до формирования сплошных монослоев на поверхности твердого тела.

На рис. 1.44 приведены зависимости степени насыщенности кислородом чистой поверхности от давления и времени выдержки в кислороде, построенные по данным ОЭС, РФЭС, МСВИ [33]. Как видно, количество адсорбированного кислорода возрастает с ростом перечисленных параметров.

На рис. 1.44 также видно, что данные трех различных методов хорошо согласуются между собой. Насыщение поверхности и прекращение хемосорбции наступает при 60 лентмюрах (1 лентмюр равен $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па·с). В случае дальнейшего притока кислорода к поверхности возможна лишь его физическая адсорбция или образование объемной окисной пленки, если подводимой энергии достаточно для протекания реакции окисления. Понятие хемосорбции применимо лишь к двумерным образованиям и с формированием мономолекулярного слоя она прекращается.

Реальные поверхности металлов покрыты хемосорбированными газами, а в кислородосодержащей среде, как правило, наблюдается и их окисление. В атмосфере помимо кислорода содержатся и другие компоненты, но на поверхности чаще всего обнаруживается кислород.

Характерной чертой хемосорбции, отличающей ее от химических реакций, является свойство обратимости с сохранением химического состава адсорбента и адсорбата.

Когда говорится об адсорбции, то подразумевается образование связи между молекулой и поверхностью. Рассмотрим в качестве примера взаимодействие сульфида водорода с поверхностью железа. В процессе адсорбции должна была бы образоваться связь между атомами серы и железа при сохранении внутримолекулярных связей между серой и водородом. Однако фактически процесс идет с отщеплением водорода от серы. В результате десорбция молекул сульфида водорода, например при нагреве, оказывается невозможной. Обратимость истинной хемосорбции иллюстрируется рис. 1.45. Здесь показана зависимость теплоты десорбции серы с кристаллической плоскости (100) платины в функции степени насыщенности поверхности. Предполагается, что

максимальная степень насыщенности составляет 0,5 монослоя. Видно, что энергия десорбции серы возрастает с уменьшением степени покрытия поверхности [34]. Чем меньше остается на поверхности адсорбированных атомов, тем труднее их удалить. Различие в энергии связи может быть значительным. Так, в рассматриваемом случае при образовании половины монослоя адсорбированных атомов энергия десорбции или теплота десорбции составляет примерно 60 ккал/моль. Уменьшение степени покрытия до 0,1 монослоя на поверхности вызывает увеличение теплоты десорбции почти в 2 раза — до 110 ккал/моль, что является результатом снижения концентрации серы на поверхности.

Химические реакции. Зависимость, приведенная на рис. 1.45, имеет общий характер и применима для различных адсорбатов на поверхностях металлов. Другими словами, с уменьшением количества адсорбированного вещества энергия связи атомов возрастает. Если адсорбированные молекулы взаимодействуют с материалом поверхности и образуют новое вещество вследствие химической реакции, то обычная десорбция оказывается невозможной и необходим подвод теплоты, достаточной для диссоциации связей, возникших в ходе химической реакции.

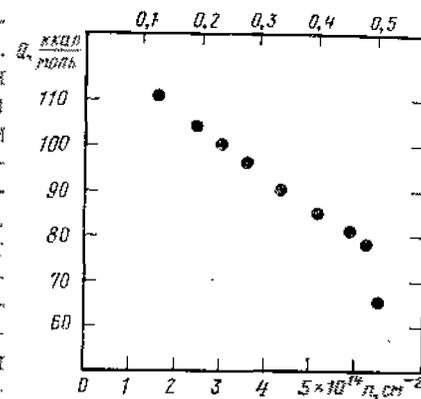


Рис. 1.45. Теплота десорбции серы с плоскости (100) платины в функции плотности покрытия [34]

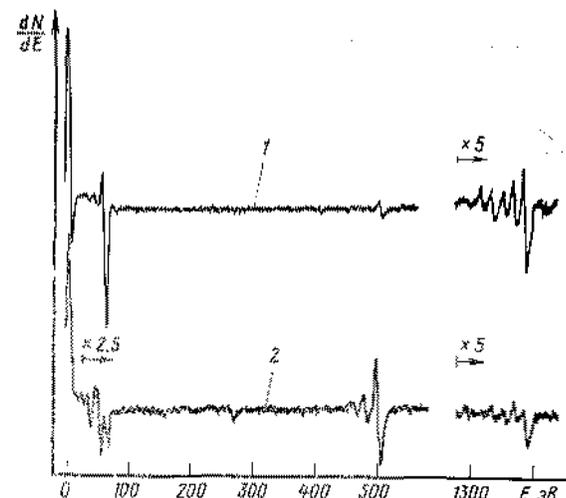


Рис. 1.46. Спектры оже-электронов чистой (1) и окисленной (2) поверхности алюминия [35]

Изменения в ходе химической реакции касаются как адсорбента, так и адсорбата. На рис. 1.46 [35] приведены спектры оже-электронов чистой и окисленной поверхностей алюминия, иллюстрирующие изменения в поверхностном слое адсорбента. Верхний спектр получен на пленке чистого алюминия. Большой пик вблизи оси ординат соответствует алюминию. При энергии около 500 эВ просматривается пик кислорода, но его количество на поверхности твердого тела весьма незначительно. Взаимодействие алюминия с кислородом приводит к образованию окисла Al_2O_3 , и спектр оже-электронов сильно трансформируется (см. рис. 1.46, кривая 2). Пик кислорода при 500 эВ увеличивается, а пик алюминия расщепляется. Таким образом, оже-спектроскопия позволяет уловить явления, протекающие в поверхностных слоях при химической реакции.

При хемосорбции кислорода на чистом металле пик алюминия (кривая 1) будет сохраняться, но, как и в случае окисленного алюминия, появится пик кислорода. Формонаменение пика алюминия имеет место только при окислении поверхности. Образование окисла приводит также к его сдвигу, поскольку химическая реакция вызывает изменение межатомных взаимодействий. Подробный анализ оже-спектров позволяет уловить это смещение.

Присутствие различных соединений алюминия на поверхности твердого тела и их относительное количество в зависимости от массы поглощенного кислорода показано на рис. 1.47. В частности, на рисунке приведено значение пика алюминия (при 64 эВ) как функции массы поглощенного кислорода. Интенсивность этого пика снижается с ростом количества адсорбированного газа. Это объясняется экранированием первичного пучка электронов слоем кислорода, адсорбированного на поверхности и уменьшающего количество первичных электронов, достигающих алюминия. Адсорбированный кислород также ослабляет поток вторичных оже-электронов от слоя металла. С образованием окисла пик алюминия расщепляется на два пика энергией 50 и 37,5 эВ. Зависимость

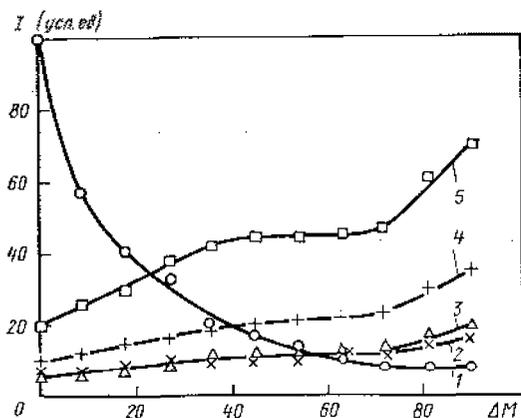


Рис. 1.47. Амплитуда пиков оже-электронов алюминия (64, 50, 37,5 эВ) и кислорода (506, 486 эВ) в зависимости от количества поглощенного кислорода ΔM [35]:

1 — пик алюминия с энергией 64 эВ; 2 — пик кислорода при 486 эВ; 3, 4 — пик оже-электронов алюминия при 37,5 и 50 эВ соответственно; 5 — пик кислорода при 300 эВ.

их значений от количества поглощенного кислорода приведена на рис. 1.47. Одновременно со снижением пика алюминия наблюдается рост пика, соответствующего кислороду. Причина такой функциональной зависимости кроется в несоблюдении стехиометрических соотношений, характерных для химических соединений. Адсорбция кислорода продолжается до насыщения поверхности окисла или образования монослоя, как наблюдалось при адсорбции кислорода на поверхности никеля (см. рис. 1.44).

При образовании окислов на поверхностях металлов их ориентация носит либо случайный характер, либо когерентна со структурой окисляемой поверхности. Так, если поверхность меди имеет ориентацию (110), окисел, возникающий на поверхности, сохраняет эту ориентацию. Эпитаксиальный рост окисла (когда окисел сохраняет характер структуры металла) наблюдается в целом ряде металлических систем. В табл. 1.7, заимствованной из работы Гватмея и Молесса [36], приведены некоторые результаты, полученные при окислении меди и серебра соответственно до Cu_2O и Ag_2O . Cu_2O — низший окисел меди; высшим окислом является CuO , а в случае серебра Ag_2O — единственно возможный окисел.

Табл. 1.7 содержит столбец с перечислением параллельных плоскостей, т. е. совпадающих плоскостей металла и окисла, и столбец параллельных осей. В таблице приведены кристаллографические обозначения плоскостей металла и окисла. Например, с плоскостью (110) металла связана плоскость (110) окисла. Как следует из таблицы, помимо согласованных плоскостей металл и окисел обладают также параллельными осями, причем совпадение осей удивительно хорошее. Основной вывод из анализа данных табл. 1.7 состоит в том, что окислы могут сохранять характер упорядоченности подложки и образовывать когерентные структуры с нижележащим металлом.

В общем случае поверхности металлов (в частности, поликристаллов) содержат множество дефектов: границы зерен, дислокации, ступени, другие несовершенства. В отличие от поверхностей монокристаллов, имеющих постоянную ориентацию, у поликристаллов ориентация меняется от зерна к зерну. С изменением ориентации зерен меняется их поверхностная энергия. Кроме того, избыточным значением энергии обладают перечисленные выше дефекты строения. Флуктуации поверхностной энергии приводят к появлению центров окисления в областях, характеризующихся наибольшим значением энергии.

Рост окислов начинается и происходит на отдельных активных участках поверхности до тех пор, пока толщина слоя не станет достаточной для обеспечения хода реакции по всей окисляемой площади. В результате окисный слой оказывается неоднородным и обладает переменной толщиной, зависящей от поверхностной энергии. Похожая ситуация имеет место при осаждении пленок на чистой поверхности металла. Процесс начинается на участках с наибольшей энергией. Даже если материал осаждается на во-

36 1.7. Эпитаксиальный рост окисных пленок на некоторых гранях металлов [36]

Металл	Окисел	Подготовка поверхности	Условия окисления	Парацельские пленки		Парацельские оски		Явные электронно-микроскопические исследования	Несовершенство, %
				Металл	Окисел	Металл	Окисел		
Cu (ГПК)	Cu ₂ O (кубическая)	Монокристаллические сферы и гладкие поверхности, электролитированные и ожеженные в водороде	При температуре 150—350°C и давлении 10 ⁻² —10 ⁻³ Па; время выдержки 15 с—2 ч	{001}	{111}	{110}	{110}	Поверхности очень гладкие, свободные от трапей и террас	18
				{110}	{110}	{110}	{110}		
				{111}	{111}	{110}	{110}		
				{110}	{110}	{110}	{110}		
Ag (ГПК)	Ag ₂ O (кубическая)	Монокристаллические сферические поверхности, выгравированные и выфрезерованные в вакууме	При температуре 200—370°C; давление до 10 МПа	{001}	{111}	{110}	{110}	Поверхность содержит следы трапей и террас	16
				{110}	{110}	{110}	{110}		
				{111}	{111}	{110}	{110}		
				{110}	{110}	{110}	{110}		

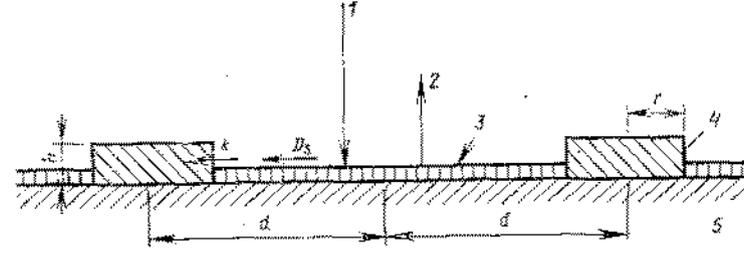


Рис. 1.48. Рост окисного островка на поверхности металла [37]:

1 — адсорбция; 2 — десорбция; 3 — слой хемосорбированного кислорода; 4 — островок окисла; 5 — никелевая подложка

верхность в плазменном состоянии, он мигрирует к участкам с высокой энергией, пока образование химических связей не приведет к ее снижению до уровня соседних участков. После снижения поверхностной энергии рост пленки начинается в низкоэнергетических областях и продолжается до образования сплошного покрытия. Кипетика окисления имеет аналогичный характер.

Поскольку окислы — часто встречающийся вид поверхностных пленок, целесообразно рассмотреть процесс окисления подробнее. Для этого изучим взаимодействие кислорода с поверхностью такого металла, как никель. На рис. 1.48 приведена схема роста окисного островка на поверхности металла [37]. На первой стадии двухатомная молекула кислорода осаждается на поверхности и диссоциирует на отдельные атомы. Часть атомов десорбируется с поверхности твердого тела, а другая хемосорбируется с образованием окисного слоя. Как отмечалось выше, хемосорбированный слой представляет собой монослой атомов кислорода на поверхности твердого тела (см. рис. 1.48). В местах высокой поверхностной энергии развивается процесс окисления с образованием трехмерных островков окислов. Рост островков происходит до толщины, при которой поверхностная энергия снижается на величину, достаточную для распространения окисления на смежные области. В конечном итоге процесс распространяется на всю поверхность, и она покрывается слоем окисла. Естественно, обязательным предварительным условием является наличие свободной энергии, необходимой для активации окисления.

Реконструкция поверхности. Выше рассмотрены такие явления, как поверхностная сегрегация, хемосорбция, образование химических соединений при окислении и другие, изменяющие структуру и свойства поверхностей твердых тел. Еще одним эффектом является реконструкция поверхности. Поверхности, очищенные методом ионной бомбардировки, являются атомарно-чистыми и обладают высокой химической активностью. Химическая активность обусловлена наличием у поверхностных атомов нескомпенсированных связей. Если атомарно-чистая поверхность находится в высоком вакууме (10^{-8} Па), единственным путем уменьшения из-

быточной энергии, связанной с некомпенсированными связями, является перестройка поверхностных атомов, называемая реконструкцией. Этот термин введен, чтобы подчеркнуть отличие атомов поверхностного слоя от структуры материала в объеме. В качестве классического примера можно сослаться на реконструкцию поверхности золота. Экспериментальным подтверждением поверхностной реконструкции являются данные по рассеянию медленных электронов поверхностями твердых тел. Наличие в приповерхностных слоях примесных атомов часто затрудняет интерпретацию данных дифракции медленных электронов. Реконструкция поверхности паряду с сегрегацией, хемосорбцией и образованием поверхностных пленок (см. рис. 1.48) играет важную роль в физике поверхностей.

Следует еще раз отметить, что процессы, схематически изображенные на рис. 1.48, изменяют природу и свойства поверхности твердого тела. В свою очередь, поверхностные изменения влияют на трение и свойства материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamson, Arthur W.: Physical Chemistry of Surfaces, Second ed., Inter Science Publishers, 1967.
2. Phillips, F. C.: An Introduction to Crystallography, Second ed., Longmans, Green & Co. (London), 1956.
3. Barrett, C. S.: Structure of Metals, Crystallographic Methods, Principles and Data. McGraw-Hill Book Co., Inc., 1943.
4. Cyllity, Bernard D.: Elements of X-ray Diffraction, Addison—Wesley Publishing Co., Inc., 1956.
5. Kittel, Charles: Introduction to Solid State Physics, Third ed., John Wiley & Sons, Inc., 1966.
6. Azaroff, Leonid V. (Азаров Л. В.): Introduction to Solids, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1960.
7. Juretschke, H. J.: Electronic Properties of Metal Surfaces. The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, H. C. Gatos, ed., John Wiley & Sons, Inc., 1960, pp. 38—53.
8. Lurie, P. G.; and Wilson, J. M.: The Diamond Surface: I. The Structure of the Clean Surface and the Interaction with Gases in Metals. Surface Sci., vol. 65, 1977, pp. 453—475.
9. Mykura H.: The Variation of the Surface Tension of Nickel with Crystallographic Orientation. Acta Metall., vol. 9, no. 6, June 1961, pp. 570—576.
10. Sundquist, B. E.: A Direct Determination of the Anisotropy of the Surface Free Energy of Solid Gold, Silver, Copper, Nickel and Alpha and Gamma Iron. Acta Metall., vol. 12, N 1, Jan. 1964, pp. 67—86.
11. Winterbottom, W. L.; and Gjostein N. A.: Determination of the Anisotropy of Surface Energy of Metals, Part II: An Experimental γ -Plot of Gold. Acta Metall., vol. 14, no. 9, Sept., 1966, pp. 1041—1052.
12. Müller, A.; and Drechsler, M.: Eine Messung Der Anisotropie Der Oberflächenenergie Von Reinem Wolfram Mit Dem Felddonenmikroskop. Surface Sci., vol. 13, 1969, pp. 471—490.
13. Averbach, B. L.: Mechanisms of Fracture. The Science of Materials Used in Advanced Technology, Earl R. Parker and Umberto Colombo, eds., John Wiley & Sons, Inc., 1973, p. 138.
14. Swain, M. V.; et al.: A Comparative Study of the Fracture of Various Silica Modifications Using the Hertzian Test. J. Mater. Sci., vol. 8, 1973, p. 1153.

15. Muller, Erwin M.; and Tsong, Tien T.: Field Ion Microscopy. Elsevier Publishing Co.; Inc., 1969.
16. Bowkett, K. M.; and Smith, D. A.: Field Ion Microscopy. North—Holland Publishing Company (Amsterdam), 1970.
17. Anderson, N. G.; and Dawson, I. M.: The Study of Crystal Growth With the Electron Microscope. III—Growth Step Patterns and the Relationship of Growth Step Height to Molecular Structure in n-nonatriacontane and in Stearic Acid. Proc. Roy. Soc. (London), ser. 1133, vol. 218, 1953, pp. 255—268.
18. Haasen, P.: Physical Metallurgy. Cambridge University Press (London), 1978. Originally publishing in German by Springer-Verlag under the title Physikalische Metallkunde (Heidelberg), 1974.
19. Hays, C.: Electropolishing of Thin Metal Foils. Metallographic Specimen Preparation: Optical and Electron Microscopy, J. L. McCall and W. M. Mueller eds., Plenum Press, 1974, p. 318.
20. Amelinckx, S.; et al., eds.: Modern Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science. North—Holland Publishing Company (Amsterdam), 1970.
21. McLean, Donald: Grain Boundaries in Metals. Oxford Univ. (Clarendon) Press (London), 1957.
22. Read, W. T.; and Shockley, W.: Imperfections in Nearly Perfect Crystals. Wiley & Sons, New York; Chapman and Hall, London, 1952, p. 352.
23. Westbrook, J. H.: Surface Effects on the Mechanical Properties of Nonmetals, Surfaces and Interfaces II Physical and Mechanical Properties, J. I. Burke, N. L. Reed, and V. Weiss, eds., Syracuse University Press, 1968, ch. 3, pp. 95—138.
24. Gettings, M.; and Riviere, J. C.: Precipitation and Resolution of Impurities at the Surface of Indium on Traversing the Melting Point. Surface Sci., vol. 68, 1977, pp. 64—70.
25. Grabke, H. J.; et al.: Equilibrium Surface Segregation of Dissolved Nonmetal Atoms on Iron (100) Faces. Surface Sci., vol. 63, 1977, pp. 377—389.
26. McMahon, C. J., Jr.; and Marhut, L.: Solute Segregation in Iron—Based Alloys. J. Vac. Sci. Technol., vol. 15, no. 2, Mar.—Apr., 1978, pp. 450—466.
27. Ng, Yee S.; and Tsong, T. T.: ToF Atom Probe FIM Investigation of Surface Segregation in Dilute Alloys. Surface Sci., vol. 78, 1978, pp. 419—438.
28. Hondros, E. D.; and McLean, D.: Surface Energetics of Solid Metal Alloys. Surface Phenomena of Metals. S. C. I. Monograph no. 28, Society of Chemical Industry (London), 1968, p. 39.
29. Blakely, J. M.; and Shelton, J. C.: Equilibrium Adsorption and Segregation. Surface Physics of Materials, J. M. Blakely, ed., Vol. 1, Academic Press, 1975, pp. 189—239.
30. Davison, S. G., ed.: Progress in Surface. Vol. 1, part 1, Pergamon Press, Ltd. (Oxford), 1971.
31. Goodwin, T. A.; and Mark, P.: The Influence of Chemisorption on the Electrical Conductivity of Thin Semiconductors. Wojciczkowski, K. F.: The Quantum Theory of Adsorption on Metal Surfaces.
32. Takaishi, T.: Interactions Between Physically Adsorbed Molecules. Prog. Surface Sci., vol. 6, N. 2, 1975, pp. 45—62.
33. Anderson, J. R.: Chemisorption and Reactions on Metallic Films, Vol. I. Academic Press, 1971.
34. Conner, G. R.: Combination Analysis of Metal Oxides Using ESCA, AES, and SIMS. J. Vac. Sci. Technol., vol. 15, N. 2, Mar.—Apr. 1978, p. 343.
35. Fischer, Traugott E.; and Kelemen, Simon R.: The Adsorption of Sulfur on the Platinum (100) Surface. Surface Sci., vol. 69, 1977, pp. 1—22.
36. Benndorf, C.; Seidel, H.; and Thieme, F.: Initial Oxidation of Aluminum Films Investigated by AES, Work Function and Gravimetric Measurements. Surface Sci., vol. 67, 1977, pp. 469—477.
37. Gwathmey, A. T.; and Lawless, K. R.: The Influence of Crystal Orientation on the Oxidation of Metals. The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors. H. C. Gatos, ed., John Wiley & Sons, Inc., 1960, p. 495.
38. Holloway, P. H.; and Hudson, J. B.: Kinetics of the Reaction of Oxygen to Clean Nickel Single Crystal Surfaces, Part I: Nickel (100) Surface. Surface Sci., vol. 43, 1974, pp. 123—140.

В узлах трения машин и механизмов используются поверхности с различным качеством исходной обработки. В частности, широкое применение находят полированные поверхности. Полирование осуществляют абразивными пастами на основе окиси алюминия, карбида кремния и т. п.

При использовании паст со средним размером зерна около 1 мкм поверхность приобретает зеркальный блеск. Однако микроскопические исследования показывают, что и в этом случае поверхность не является атомарно-гладкой, а содержит поверхностные шероховатости. На рис. 2.1 приведено изображение поверхности полированного алюминия, полученное с помощью электронного микроскопа, и профилограмма того же участка поверхности. Несколько лучших результатов можно достичь, используя хими-

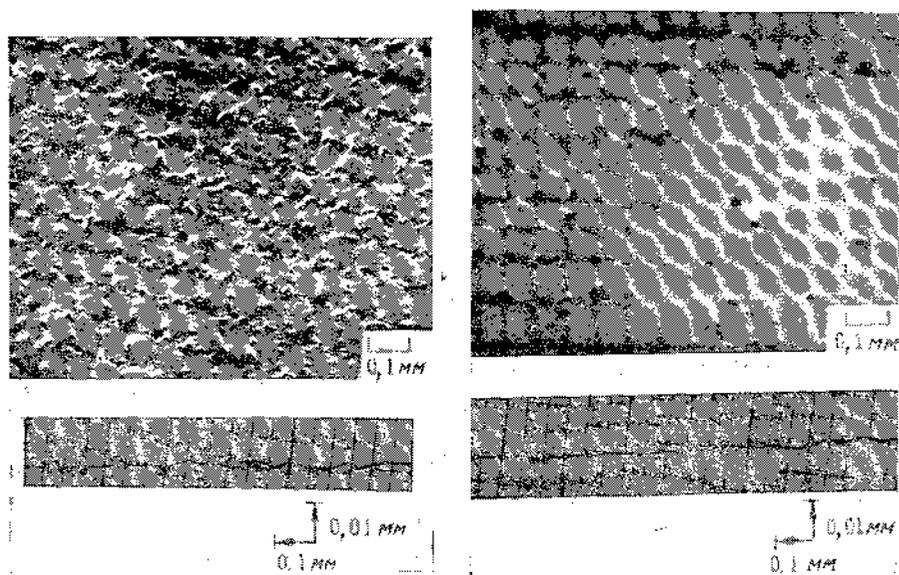


Рис. 2.1. Микрофотография и профиль поверхности алюминия, полированного порошком окиси алюминия со средним размером частиц 1 мкм

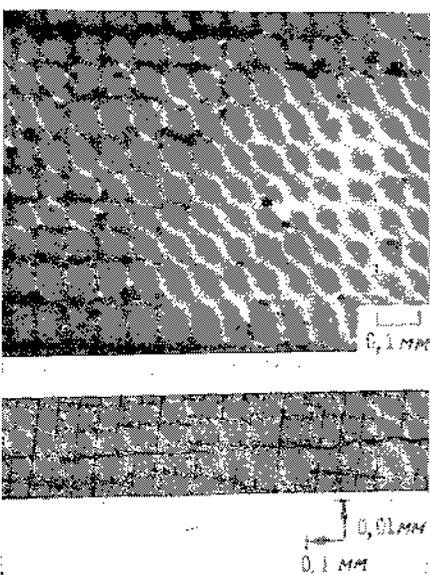


Рис. 2.2. Микрофотография и профиль поверхности электрополированного алюминия

ческое полирование или электрополирование. Механизм химического полирования связан с большей скоростью растворения выступающих участков поверхности. При механическом полировании на поверхности неизбежно остаются царапины, размер которых определяется размером частиц абразива.

На рис. 2.2 приведено изображение поверхности электрополированного алюминия. Хорошо видимые на микрофотографии включения обусловлены наличием примесей в объеме материала или загрязнениями, внесенными при предшествующей механической обработке. На поверхностях трения часто удается обнаружить внедренные частицы, перенесенные с более твердой контактирующей поверхности. В целом же электрополированная поверхность оказывается значительно более гладкой, чем обработанная механической пастой.

В узлах трения, работающих со смазочным материалом, нередко используют заведомо грубые поверхности. Например, в случае применения твердых смазочных материалов, рекомендуется осуществлять предварительную обработку поверхностей дробью или абразивом в целях создания резервуаров для смазочного материала. Внешний вид поверхности алюминия после обдува абразивом показан на рис. 2.3. Размер образующихся резервуаров определяется размером используемого абразива. Ухудшение

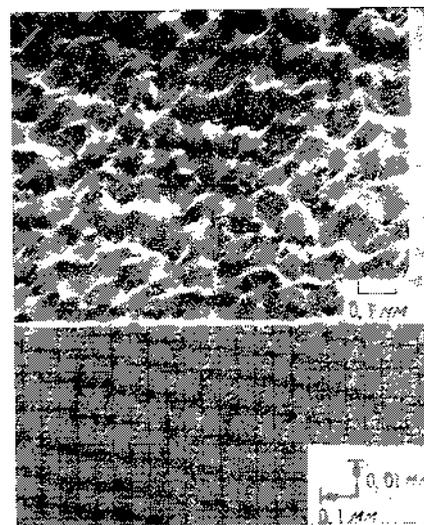


Рис. 2.3. Микрофотография и профиль поверхности, обработанной потоком абразива

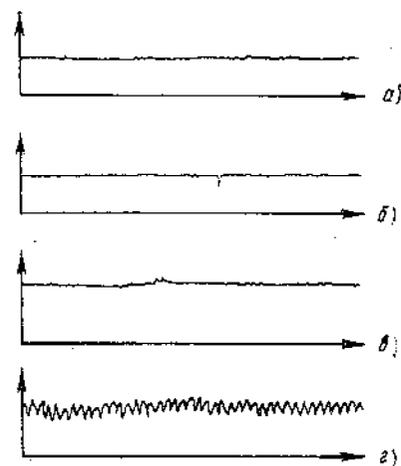


Рис. 2.4. Профиль поверхностей некоторых материалов, используемых при испытаниях на трение и износ: а — кварц; б — силика; в — оксид железа на поверхности кварца; з — эталон шероховатости в 1 мкм на стальной поверхности

качества поверхности после обдува абразивом наглядно видно из сравнения профилограмм 2.1—2.3.

Наиболее гладкие поверхности, с которыми приходится сталкиваться при изучении фрикционного взаимодействия — плоскости расщепления, чаще всего наблюдающиеся при использовании неорганических кристаллов. Типичным примером являются кристаллы слюды. Отклонения от идеального строения у плоскостей спайности малы даже при анализе на атомарном уровне. В случае металлов расщепление по плоскости спайности можно осуществлять на материалах с плотной гексагональной укладкой при криогенной температуре. На рис. 2.4 показаны профилограммы поверхностей спайности кварца и слюды. Их исключительная гладкость особенно хорошо видна при сравнении с профилограммой (рис. 2.4, а) поверхности стандартного образца, имеющего шероховатость 1 мкм. Поверхности металлов, отличающиеся высокой степенью совершенства, можно получить, осаждая тонкие металлические пленки на плоскости расщепления таких кристаллов, как слюда или кварц (рис. 2.4, в). Топография поверхности пленки повторяет топографию исходной поверхности. Осаждение металлических пленок в вакууме дает возможность получить чистые поверхности, весьма интересные с точки зрения анализа взаимодействия металлов со смазочной средой. В частности, поверхности с высокой степенью совершенства позволяют использовать для анализа метод эллипсометрии.

Профилометрирование поверхностей — самый распространенный способ анализа их топографии. Его отличают относительная простота и быстрота получения информации. К недостаткам метода следует отнести неточность измерения, возникающую в результате того, что контакт щупа с поверхностью не точечный, так как кончик скруглен, и вследствие несоответствия масштабов при записи профилограмм (увеличение по вертикали значительно больше, чем по горизонтали).

Из рис. 2.5 хорошо видно, к каким искажениям профиля приводит скругление кончика щупа профилографа. Основная догрешность сводится к определению сглаживанию поверхности. Профиль, который будет вычерчен профилографом, на рис. 2.5 показан пунктирной линией. С ухудшением качества поверхности, погрешности, вносимые при измерении, также возрастают*.

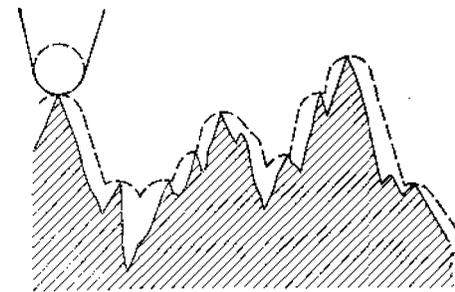


Рис. 2.5. Искажение профиля поверхности из-за конечности радиуса щупа

* Кроме того профилометрирование приводит к большим погрешностям при оценке микротопографии мягких материалов, например полимеров, вследствие деформации материала щупом. — Здесь и далее прим. ред. нгр.

2.1. ШЕРОХОВАТЫЕ И ГЛАДКИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Учитывая сказанное, следует обратить внимание на трудности, возникающие при анализе топографии трубообработанных поверхностей. Среди работ, посвященных установлению реальной топографии поверхностей, следует отметить исследования Вильямсона [1, 2]. Основной целью его работ было создание программ обчета на ЭВМ экспериментально полученных профилограмм с устранением погрешностей, вносимых при измерении (рис. 2.6). Результаты, полученные Вильямсоном, весьма эффективно применяются при анализе поверхностей со сложным профилем. Следует отметить, что соответствующее техническое обеспечение мало доступно для средней лаборатории по исследованию трения и изнашивания.

Несмотря на отмеченные недостатки, профилометрирование — эффективный и полезный метод анализа топографии поверхностей. Особенно эффективен он для сравнительного анализа, например, при изучении эволюции топографии в процессе фрикционного взаимодействия.

Одним из наиболее часто применяемых в узлах трения материалов является сталь. Рассмотрим эволюцию топографии поверхности на примере стального подшипника. На рис. 2.7, а показана профилограмма с исходной поверхности, снятая на приборе «Теллисерф» (Talysurf). Увеличение по вертикали равно 2500, а по горизонтали — 25. На рис. 2.7, б приведена профилограмма той же поверхности, но после работы в условиях адгезионного изнашивания (вертикальное увеличение на рис. 2.7, б равно 250). Видно, что ее качество существенно ухудшилось. В условиях абразивного



Рис. 2.6. Профиль поверхности:

а — записанный профилограмм; б — действительная топография



Рис. 2.7. Профилограммы поверхности, записанные на приборе «Теллисерф» [3]:

а — иштфованная поверхность; б — поверхность со следом адгезионного изнашивания; в — топография поверхности при нормальном износе

изнашивания мелкодисперсными частицами наблюдается обратная картина — поверхность выглаживается, как это показано на рис. 2.7, а. Как правило, поверхность сталей покрыта окислом железа (Fe_2O_3). Известно, что мелкодисперсный порошок оксида железа применяется в составе полировочных паст для обработки, например, драгоценных камней. В условиях сухого трения пленка Fe_2O_3 может выполнять роль абразива и обеспечивать выглаживание поверхностей трения. Такое явление часто наблюдается при фрикционном взаимодействии стальных поверхностей в кислородосодержащей среде.

Анализ данных, приведенных на рис. 2.7, позволяет сделать вывод, что при трении скольжения или качения топография контактирующих поверхностей непрерывно изменяется [3].

Изменение топографии поверхностей при трении зависит также от вида изнашивания. Как уже отмечалось, адгезионное изнашивание приводит к огрублению поверхности, а абразивное и коррозионное изнашивания могут вызывать ее выглаживание. Особенно высокое качество поверхности достигается при коррозионном изнашивании и объясняется растворением вершин неровностей. К выглаживанию поверхности приводит, в частности, введение в смазочные вещества антиизносных присадок и присадок для работы при высоком давлении.

Фрикционное взаимодействие оказывает чрезвычайно сильное воздействие на состояние поверхностных слоев, и топография по-

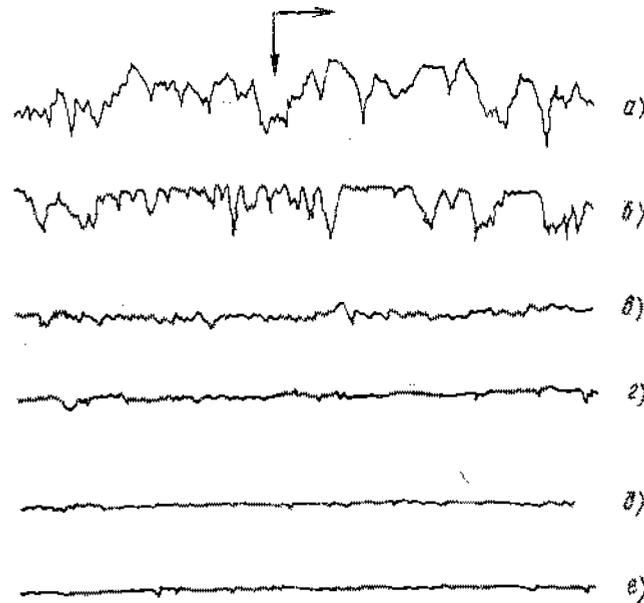


Рис. 2.8. Поверхности трения после различных видов обработки: а и б — обработки шкуркой до и после трения соответственно; в и г — шлифование до и после трения соответственно; д и е — полирование до и после трения соответственно

верхностей трения определяется в первую очередь условиями работы, а не исходной шероховатостью. На рис. 2.8 показано изменение шероховатости при трении поверхностей с различной предварительной обработкой: обдиркой, шлифованием и полпрованием поверхности [4]. Как можно видеть, в первом случае происходит некоторое сглаживание поверхности, причем это сглаживание идет за счет устранения выступов. Впадины остаются практически без изменений.

Сглаживание поверхности свидетельствует об абразивном или коррозионном характере изнашивания, поскольку при адгезионном изнашивании картина явления была бы существенно иной (см. рис. 2.7, б). Шероховатость шлифованной и полированной поверхностей при трении практически не изменяется.

Если фрикционное взаимодействие будет продолжаться достаточно долго, различия, связанные с исходной обработкой поверхностей, исчезают и формируется так называемая эксплуатационная шероховатость. Ее параметры определяются видом изнашивания и условиями трения: временем взаимодействия, скоростью скольжения и нагрузкой. Таким образом, очевидна практическая важность вывода о независимости параметров эксплуатационной шероховатости от обработки исходной поверхности.

Адгезионное изнашивание — один из наиболее опасных видов фрикционного разрушения. Оно вызывает серьезные изменения поверхностной топографии, поскольку связан с многократным переносом материала с одной поверхности на другую. Чаще всего качество поверхности при адгезионном изнашивании ухудшается. На рис. 2.9 схематически изображено ухудшение поверхностной топографии, а также показана ширина следа износа w и наибольшая глубина разрушения поверхности d_{max} .

Образование вырывов связано с переносом материала на поверхность контртела вследствие схватывания и приводит к появлению пор, кратеров и изъязвлению поверхности. Одновременно может развиваться процесс обратного переноса, вызывающий ее наращивание. Так, при фрикционном взаимодействии меди и стали доминирующим является перенос более мягкой меди, однако об-

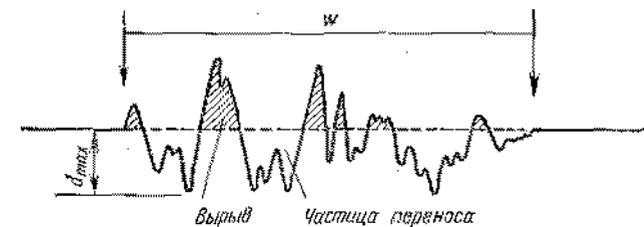


Рис. 2.9. Схематическое изображение следа износа. Горизонтальная сплошная линия соответствует исходному уровню поверхности; d_{max} — максимальная глубина вырыва; w — ширина дорожки трения. Масштаб по вертикали увеличен [5]

разование кратеров на стальном образце свидетельствует о фрикционном переносе более твердого материала.

Отметим еще раз, что исходная шероховатость поверхности твердого тела претерпевает существенные изменения в процессе фрикционного взаимодействия (как при качении, так и при скольжении). По существу, для изменения поверхностной топографии достаточно даже просто контакта двух твердых тел. В зависимости от вида изнашивания качество поверхности может либо ухудшаться, как, например, при адгезионном изнашивании, либо возрастать, как это имеет место при абразивном или коррозионном изнашивании.

Приведенные рассуждения справедливы для случая нормального ползса. В ряде случаев, при трении чистых несмазанных поверхностей, имеет место катастрофический износ вследствие сваривания поверхностей контактирующих тел. В зависимости от конкретных условий фрикционного взаимодействия сваривание и разрушение происходит либо по отдельным пятнам фактического касания, либо в макромасштабе по всей номинальной площади контакта. Особенно часто сваривание контактирующих поверхностей наблюдается при трении в вакууме или инертной атмосфере, а также при высоких нормальных нагрузках, разрушающих защитные поверхности пленки.

Адгезионное взаимодействие развивается вследствие изнашивания или разрушения при пластическом деформировании поверхностных окисных пленок. Например, на поверхности алюминия находится окисная пленка толщиной 10—100 нм (100—1000 Å). Пленка отличается высокой твердостью и хрупкостью. Вместе с тем нижележащие слои алюминия относительно пластичны и при достаточно высоких нормальных нагрузках (в частности, при вдавливании стального шарика) испытывают пластическую деформацию. Если такое взаимодействие происходит в вакууме или

инертной атмосфере, то поверхностная пленка окисла разрушается подобно льду на замерзшем озере. В результате обнажается по-



Рис. 2.10. Сваривание несмазанных контактирующих поверхностей

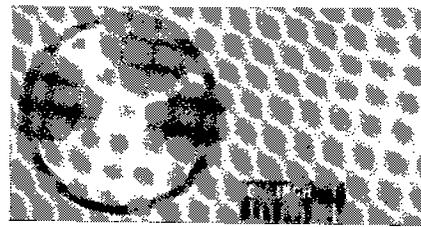


Рис. 2.11. Образование пленки переноса углерода при скольжении в сухой атмосфере

верхность чистого алюминия, отличающаяся высокой химической активностью. Между контактирующими поверхностями развивается сильное адгезионное взаимодействие и при попытке их разъединить или осуществить тангенциальное перемещение происходит перенос алюминия на поверхность стального шара. Частица переноса, как правило, имеет сравнительно большой размер и неправильную форму.

Характерный вид частицы переноса показан на рис. 2.10. Очевидно, что такие частицы оказывают пагубное воздействие на работоспособность узлов трения. Даже одной такой частицы переноса достаточно для выхода из строя подшипника скольжения.

Формирование пленок переноса. В случае, показанном на рис. 2.10, адгезионный перенос оказывает отрицательное влияние на работоспособность узла трения. Однако умелое использование эффекта переноса позволяет в ряде случаев добиться существенного положительного результата. Характерным примером является перенос графита на поверхность металлического контртела при трении. Графит часто используется в качестве уплотнителя узлов трения, работающих в жидкости или газе. На рис. 2.11 показан перенос графита на поверхность металла при скольжении в сухой атмосфере. Если металл покрыт пленкой окисла, то поверх этого окисла образуется тонкий слой перенесенного графита. Микрогеометрия пленки переноса в основном повторяет микрогеометрию поверхности металла. С формированием пленки переноса фрикционное взаимодействие развивается фактически между двумя поверхностями графита. В гл. 6 будет показано, что износостойкость графита весьма чувствительна к наличию пленки переноса. При отсутствии такой пленки графитовое уплотнение изнашивается очень быстро. На формирование пленки переноса большое влияние оказывает состав окружающей среды.

При трении металлов, изображенных на рис. 2.11, в вакууме и после эффективной предварительной очистки их поверхностей от окислов, пленка перенесенного графита не образуется. В некоторых случаях обнаруживается перенос металла на поверхность графита. Такое явление имеет место при скольжении графита по меди в вакууме. Видимых следов переноса графита в этом случае не обнаруживается. Образование пленки переноса меди приводит к скольжению друг по другу двух медных поверхностей. Такое взаимодействие характеризуется высоким коэффициентом трения и сильным изменением топографии медной поверхности. Если медная поверхность подвергалась предварительному окислению, то при трении происходит перенос графита, как это изображено на рис. 2.11.

Напряжения на контактной поверхности. При фрикционном взаимодействии структура и топография поверхности твердого тела претерпевают значительные изменения.

Рассмотрим прежде всего напряженно-деформированное состояние материалов при трении. Многообразие геометрических форм контактирующих поверхностей приводит к необходимости

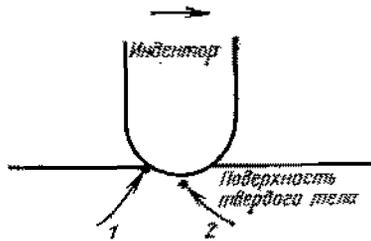


Рис. 2.12. Зоны максимальных растягивающих (1) и сдвигающих (2) напряжений. В случае хрупких материалов возникновение трещины наиболее вероятно в области действия максимальных растягивающих напряжений:

→ — направление скольжения индентора

растягивающих напряжений локализуется на задней границе индентора (см. рис. 2.12). В случае хрупких тел, именно здесь наиболее вероятно образование трещины. Вместе с тем трещина может зарождаться и в области высоких сжимающих напряжений впереди индентора. Образование трещин при скольжении индентора по поверхности стекла показано на рис. 2.13. На рис. 2.13, а изображены трещины, возникающие в зоне сжатия. Их зарождение происходит на границе между индентором и стеклянным диском. В области позади индентора, где действуют растягивающие напряжения, также возникают кольцеобразные трещины (рис. 2.13, б).

На рис. 2.13, в показано изменение составляющей напряжения в направлении скольжения на поверхности стекла. Видно, что в пределах герцевского радиуса r возникают как сжимающие, так и растягивающие напряжения. Количество и концентрация поверхностных трещин (особенно на поверхности хрупкого материала) могут быть очень велики и оказывать значительное влияние на топографию поверхности твердого тела.

На рис. 2.14 приведены микрофотографии плоскости (111) монокристалла кремния после скольжения по ней монокристалла железа. Адгезионное взаимодействие железа и кремния вызывает интенсивное схватывание вдоль границ раздела. Когда начинается тангенциальное движение, то растягивающей силы, действующей позади индентора, оказывается достаточно для образования трещин, которые хорошо видны на микрофотографии. Их появление при контактом взаимодействии является первой стадией образования частиц износа, так как трещины являются дефектами структуры, на которых концентрируется развитие разрушения приповерхностных слоев.

Обнаружено, что в монокристаллах указанные трещины возникают вдоль плоскостей скольжения или спайности. Например,

анализа различных схем сложного напряженно-деформированного состояния. В общем случае при наличии тангенциального перемещения, область максимальных сдвигающих напряжений находится на некоторой глубине под поверхностью. Этот вывод, полученный в первых работах по анализу напряженно-деформированного состояния, иллюстрируется схемой рис. 2.12 [6].

При анализе разрушения поверхности трения, наряду с областью максимальных сдвигающих напряжений, надо рассматривать области максимальных растягивающих и сжимающих напряжений. Максимум

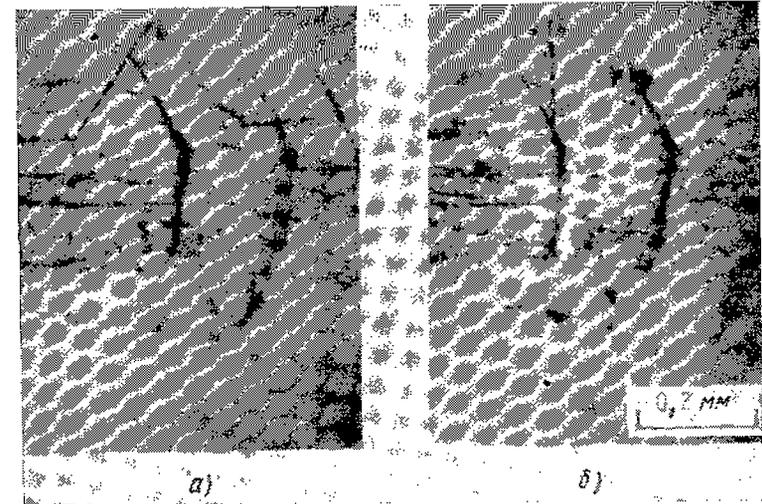


Рис. 2.13. Образование и развитие трещины при контактировании двух твердых тел ($\times 150$):

а — трещина в зоне действия сжимающих напряжений; б — трещина в зоне действия растягивающих напряжений; в — распределение нормированных напряжений $\sigma/\sigma_{\text{ткл}}$ на поверхности стекла в функции расстояния от центра индентора x/r , выраженного в долях герцевского радиуса r ; нормальная нагрузка 13,2 Н; —▶ — направление скольжения стекла

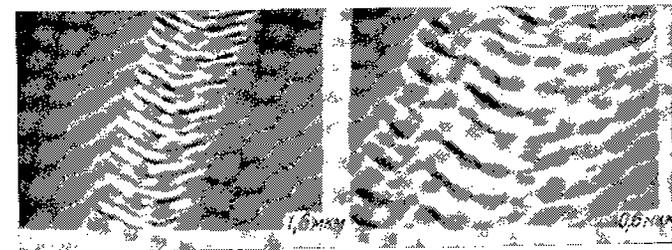
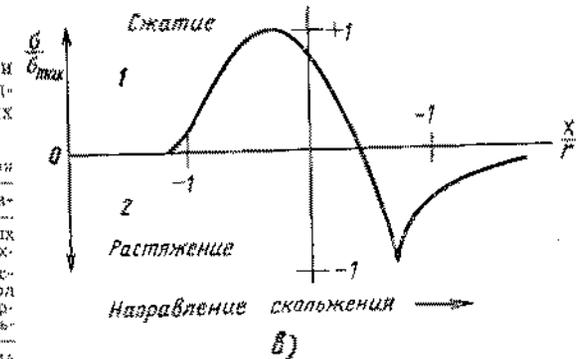


Рис. 2.14. След износа, возникающий при скольжении монокристалла железа (110) по поверхности монокристалла кремния (111). Скорость скольжения 0,012 мм/с, температура 23°C, давление 10^{-3} Па

в случае скольжения друг по другу двух монокристаллов меди поверхностные трещины образуются вдоль плоскости скольжения (111). Зародившиеся на поверхности трещины могут развиваться в глубь материала и приводить к образованию частиц износа. Еще один пример образования частиц износа на поверхностной трещине показан на рис. 2.15. Здесь изображен след износа на поверхности монокристалла алюминия при скольжении по политетрафторэтилену (ПТФЭ). Необходимо отметить, что трещина на поверхности (111) алюминия развивается при фрикционном взаимодействии с мягким полимером (ПТФЭ). Кристаллическое строение алюминия приводит к тому, что трещина не искривляется, как в случае аморфного стекла (см. рис. 2.13), а имеет вид почти прямой линии, совпадающей с направлением (111) на поверхности кристалла. В описанных экспериментах адгезионное взаимодействие приводит к разрушению алюминия. Как показано на верхней микрофотографии (см. рис. 2.15), сделанной с небольшим увеличением, на поверхности возникают многочисленные трещины. На нижней снимке (см. рис. 2.15), полученном при большом увеличении, приведена одна из таких трещин. Хорошо видны ее острые края. По мере образования трещин из поверхности алюминия буквально вырывается клинообразный фрагмент материала. Элек-

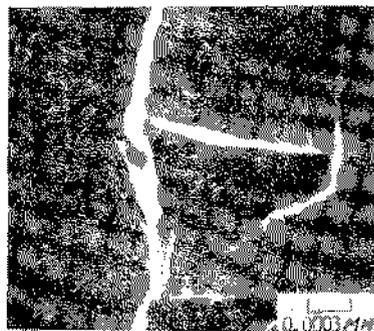
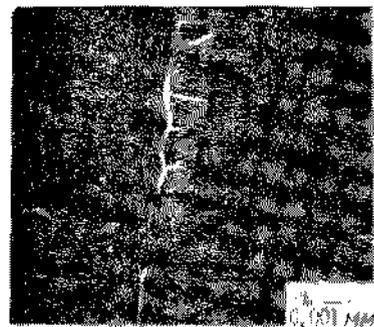


Рис. 2.15. След износа на поверхности монокристалла алюминия при однократном скольжении индентора из фторопласта. Нагрузка 2 Н, температура 23°C:
→ — направление движения индентора

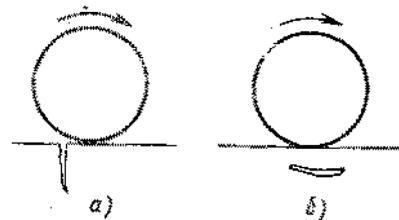


Рис. 2.16. Типичные случаи начальной стадии усталостного разрушения:

а — зарождение трещины на поверхности; б — зарождение подповерхностной трещины [6]

тронно-микроскопический снимок позволяет определить глубину вырыва и показывает, что его поверхности и даже край трещины чрезвычайно гладкие.

В местах вырыва остающийся материал имеет совершенную топографию поверхности. Следы пластического течения существуют на гранях клина, параллельных следу износа, и на гранях, расположенных под углом примерно 45°.

Усталость. На микрофотографиях, приведенных на рис. 2.13—2.15, показано образование трещин на поверхности в процессе трения скольжения. Для контактов качения также характерно зарождение и развитие усталостных трещин. Типичным примером является разрушение подшипников качения. Согласно Рабиновичу [6], при качении развиваются трещины двух типов. Возможные механизмы их зарождения иллюстрируются схемами (рис. 2.16). На рис. 2.16, а показано появление поверхностной трещины при качении шара вследствие действия циклических напряжений, а на рис. 2.16, б — подповерхностной трещины в области действия максимальных сдвигающих напряжений.

Образование поверхностных трещин изменяет топографию поверхности. Очевидно, что подповерхностная трещина не влияет на топографию до тех пор, пока она развивается внутри материала. При выходе трещины на поверхность образуются частицы износа и вырыв, изменяющий топографию.

Макферсон и Камерон [7] исследовали зарождение и развитие усталостных трещин при трении. На рис. 2.17, а приведена микрофотография поверхности трения с зарождающейся микротрещиной. Очевидно, профилометрирование поверхностной области, примыкающей к трещине, выявит развитую поверхностную шероховатость. Поперечный шлиф, приведенный на рис. 2.17, б, показывает

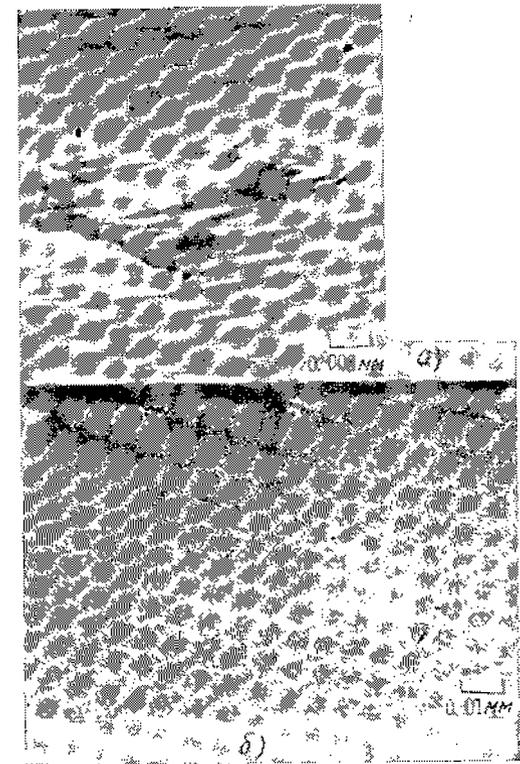


Рис. 2.17. Появление трещины и задираобразование при усталостном износе

а — поверхность изнашиваемого материала; б — подповерхностная область [7]

выход на поверхность трещины, зародившейся в объеме материала.

Пластическая деформация. Одной из причин изменения поверхностной топографии при фрикционном взаимодействии является пластическая деформация поверхностей трения. Для пластических материалов контактное взаимодействие с нормальной нагрузкой, превышающей предел упругости, приводит к необратимой деформации. Пластическое течение оказывает большое влияние на поверхностную топографию. Особенно отчетливо это проявляется при контактировании твердых тел с существенно различными механическими характеристиками (например, при скольжении стали по меди). По механическим свойствам (твердость, модуль упругости и др.) медь значительно уступает стали. Если приложенная к стальному индентору нагрузка превышает предел упругости меди, она деформируется пластически, и на поверхности остается след.

Особенно значительная деформация возникает, если более твердое из контактирующих тел имеет острые края и содержит поверхностные ребра. Например, в операциях резания и шлифования используется измельченный абразивный материал с острыми режущими гранями, которые обеспечивают удаление материала более мягкого образца. Даже однократный проход такого абразив-

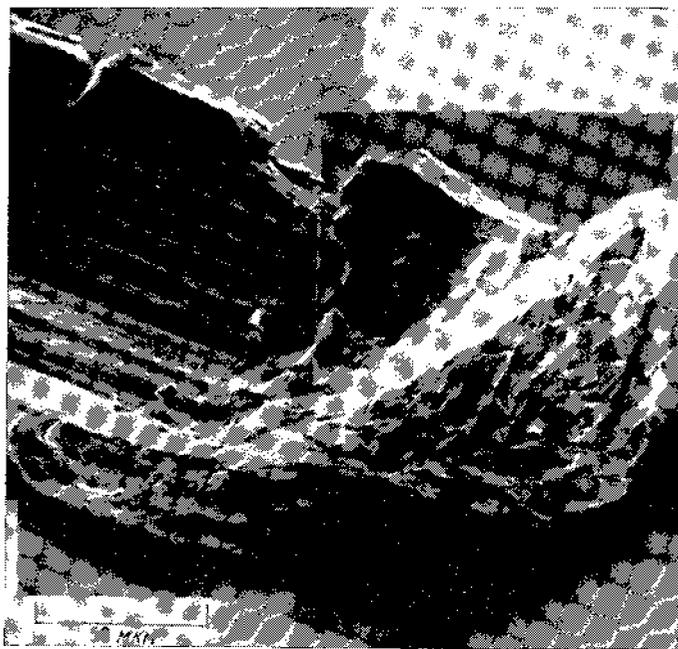


Рис. 2.18. Выдавливание меди индентором из малоуглеродистой стали, имеющим форму конуса с углом при вершине 100° [11]

ного зерна приводит к значительным изменениям поверхностной топографии. На протяжении ряда лет многочисленные исследователи изучали вопросы пластического течения при контактном взаимодействии твердых тел. В частности, этими вопросами занимались Кокс [8] и Цукизо [9]. Детальный анализ топографии более мягкой поверхности, возникающей при взаимодействии с твердым высокопрочным материалом, проведен Куртеем и др. [10]. Сакамото и Цукизо провели аналогичные исследования для случая контакта стали и меди [11].

На рис. 2.18 показано выдавливание меди при контактировании медного диска и стального индентора, имеющего форму конуса с углом 100° [11]. Такая схема хорошо моделирует частицы абразива. При скольжении малоуглеродистой стали на поверхности меди возникает царапина. С обеих сторон царапины образуются наплывы материала. В конце следа износа также возникает наплыв (рис. 2.19, а и б). Механизм образования царапины более мягкой меди сходен с механизмом вспахивания земли, которая вспучивается впереди и с боковых сторон плуга. Благодаря этой аналогии и получил распространение термин «пропахивание» применительно к процессам пластической деформации твердым материалом более мягкого.

Наряду с пропахиванием поверхности при скольжении более твердого и прочного индентора имеют место другие процессы, изменяющие поверхностную топографию. Например, как видно на рис. 2.18, на дальней стороне царапины видна трещина, протянувшаяся к ее краю. Ближе к центру снимка видно зарождающиеся клиновидной частицы износа на стенке царапины, оттесненной клиновидно деформированным материалом. Наличие трещины также говорит о неизбежности образования частиц износа при последующих актах взаимодействия поверхностей.

В отличие от ранее рассмотренных случаев хрупкого разрушения трансформация поверхности меди является следствием про-

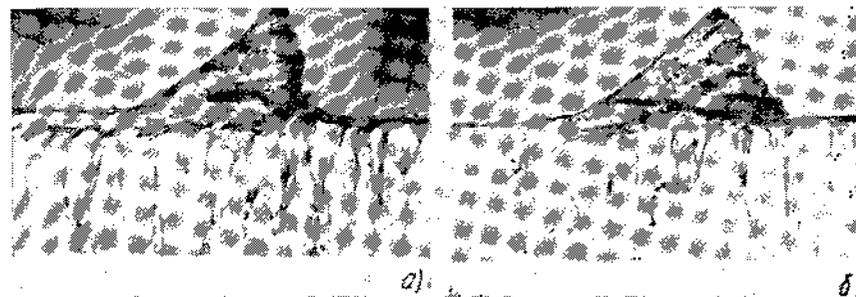


Рис. 2.19. Поперечный шлиф поверхности трения, выполненный на медном образце после скольжения индентора из малоуглеродистой стали, имеющего форму конуса с углом при вершине 100° [11]:

а и б — перемещение индентора соответственно на 1,8 и 4,8 мм

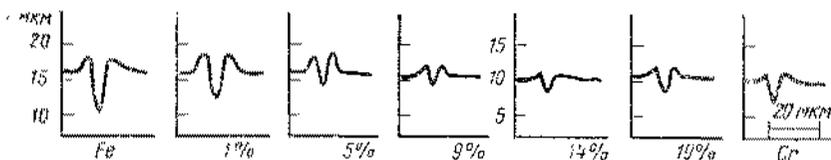


Рис. 2.20. Профилограммы поверхностей трения железа, хрома и сплавов Fe—Cr после однократного прохода индентора из карбида кремния. Трение осуществлялось в минеральном масле при скорости скольжения 0,05 мм/с, нагрузке 0,1 Н и комнатной температуре. Индентор имеет радиус 0,025 мм. Цифры на осях абсцисс означают содержание хрома в сплаве Fe—Cr, выраженное в % (по массе)

цессов пластического формоизменения. Образование клинообразной частицы износа, видимое в центральной части рис. 2.18, подтверждает вывод о наличии пластического формообразования. Край вырыва очень неровные и указывают на неравномерность деформации при образовании частицы износа. При хрупком разрушении стенки углубления были бы относительно гладкими. Повторные проходы индентора вызывают упрочнение металла. В результате глубина царапины определяется предшествующей деформацией поверхности.

При контактировании двух твердых тел пластическая деформация может возникать независимо от наличия или отсутствия смазочных прослоек. Фактически в некоторых случаях присутствие смазочного вещества может увеличить деформируемость твердого тела вследствие проявления, например, эффекта Ребиндера. Свойства твердого тела, определяющие их механические характеристики, влияют также на формирование поверхностной топографии при скольжении или качении. Например, присутствие легирующих элементов в металлах приводит к изменению механических свойств и влияет на механизм и степень пластической деформации поверхности твердого тела. В случае металлов воз-

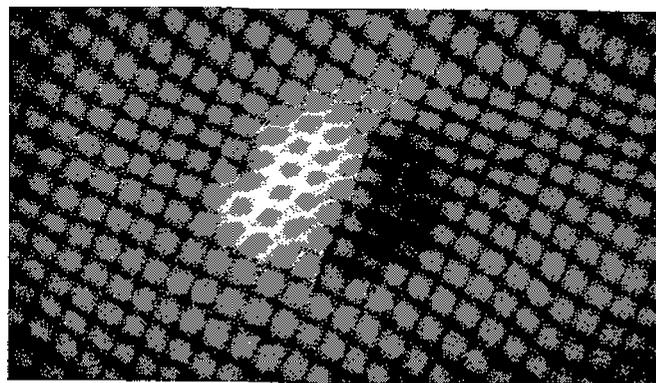


Рис. 2.21. Микрофотография отпечатка, оставленного частицей износа [13]

можны ситуации, когда простой бинарный сплав деформируется в меньшей степени, чем любой из образующих его элементов в чистом виде. Это явление иллюстрируется рис. 2.20, на котором приведены профилограммы поверхности сплава железо—хром, а также поверхностей чистого железа и хрома [12]. Канавка образована при скольжении в среде минерального масла осколка монокристаллического карбида кремния. Минеральное масло использовано, чтобы свести к минимуму влияние адгезионного взаимодействия и акцентировать внимание на деформационных процессах (т. е. на влиянии легирующих добавок на деформационное поведение). Профилограммы показывают, что добавка хрома в количестве 9 и 14% (по массе) приводит к снижению степени деформации в сравнении со случаями скольжения по чистому железу и хрому. Таким образом, легирование — один из эффективных путей снижения поверхностной деформации.

Данные, приведенные на рис. 2.20, относятся к простой бинарной системе, образованной двумя металлами. Такой же эффект может наблюдаться в бинарной системе железо—углерод. При этом концентрация углерода, необходимая для заметного изменения поверхностной деформируемости, значительно меньше, чем при легировании железа хромом.

До сих пор обсуждалась проблема трансформации поверхностей трения при взаимодействии двух твердых тел. Однако воз-

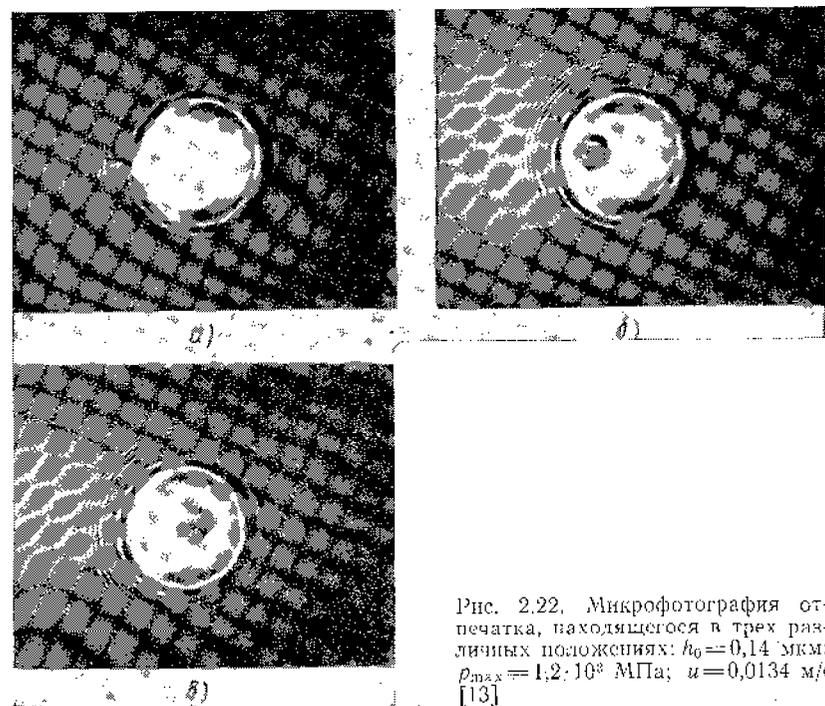


Рис. 2.22. Микрофотография отпечатка, находящегося в трех различных положениях: $h_0 = 0,14$ мкм; $p_{max} = 1,2 \cdot 10^8$ МПа; $u = 0,0134$ м/с [13]

можно ситуации, когда во взаимодействие включено третье тело. К примеру, в зону фактического контакта могут попадать частицы износа, вызывающие абразивное разрушение поверхностей. Интенсивность процесса определяется размером частиц износа и соотношением прочностных характеристик этих частиц и контактирующих поверхностей. Одной из форм разрушения поверхностей при палачии в зоне контакта твердых включений является их пластическое деформирование с образованием отпечатков. В качестве типичного примера можно привести изнашивание обычных шарикоподшипников.

Смятие поверхностей твердыми частицами. Если твердая пылинка (например, карбида кремния) или частица износа попадет в зону контакта между шариком и кольцом подшипника, на поверхности твердого тела образуется вмятина или зазубрина. Такие дефекты часто возникают на поверхностях контактирующих материалов при загрязнении смазочного материала. В качестве примера на рис. 2.21 приведена микрофотография отпечатка, возникшего на поверхности трения [13]. Сферическое углубление на поверхности твердого тела образовалось при вдавлении частицы износа и повторяет ее форму.

Наличие рассмотренных поверхностных дефектов влияет на эксплуатационные характеристики пар трения. Рис. 2.22, 2.23 показывают, как сказывается наличие поверхностной впадины на распределении слоя смазочного материала в зоне контакта. Микрофотографии (см. рис. 2.22) получены при съемке зоны контакта между стальным шариком, изображенным на рис. 2.21, и гладкой вращающейся стеклянной пластиной. Поверхности разделены слоем смазочной пленки, а условия работы подобраны так, чтобы обеспечить упругогидродинамический режим смазывания. Съемка велась через стеклянную пластину. Область контакта в виде светлого пятна на рис. 2.22 окру-

жена интерференционными кольцами Ньютона, возникающими в смазочной пленке. Маленькое темное пятно соответствует трем положениям (а, б, в) отпечатка на стальной поверхности. На рис. 2.23 приведены зависимости толщины смазочной пленки от расстояния до центра контакта для различных положений отпечатков. Пунктирная кривая на рис. 2.23, б построена для случая контакта идеально гладких поверхностей. Горб на приведенных зависимостях отражает влияние отпечатка на толщину смазочной пленки.

Таким образом, поверхностные дефекты, возникающие в процессе фрикционного взаимодействия, оказывают существенное влияние на поведение жидкого смазочного материала и, следовательно, на эксплуатационные характеристики пары трения.

2.2. АТОМАРНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ

При анализе деформации поверхностей трения на более тонком уровне, чем это делалось в п. 2.1, обнаруживается ряд новых дефектов и явлений. Например, возникновение и развитие полос скольжения при деформации приводит к образованию мельчайших ступеней. Механизм этого явления имеет дислокационную природу и обусловлен легкостью скольжения дислокаций в определенных направленных плоскостях твердого тела. В гранцентрированных кубических металлах к плоскостям легкого скольжения относятся плоскости (111). Перемещение дислокаций в этих плоскостях приводит к смещению атомных рядов относительно друг друга. Классическим примером является образование ступеньки на поверхности цилиндра, вырезанного из монокристалла, при его деформации.

Если в процессе фрикционного взаимодействия имеет место пластическое течение, то приповерхностная область оказывается состоящей из полос скольжения, разделенных недеформированным материалом. Перемещение дислокаций в плоскостях скольжения приводит к возникновению на поверхности линий, которые легко наблюдаются визуально (рис. 2.24). Линии скольжения выявляются в виде наклонных прямых. Два семейства таких линий говорят о наличии поперечного скольжения. Возникновение поверхностной шероховатости вследствие перемещения дислокаций приводит к увеличению площади поверхности. Наглядной иллюстрацией описанного процесса является образование рельефа на торцовой поверхности колоды карт при сдвиге.

В п. 2.1 отмечалось, что область действия максимальных сдвигающих напряжений при фрикционном взаимодействии твердых тел может находиться на некоторой глубине от контактной поверхности. В этой области возникает наибольшая концентрация дислокаций и вероятность зарождения микротрещины при их слиянии максимальна.

При повторных циклах нагружения происходят развитие микро-

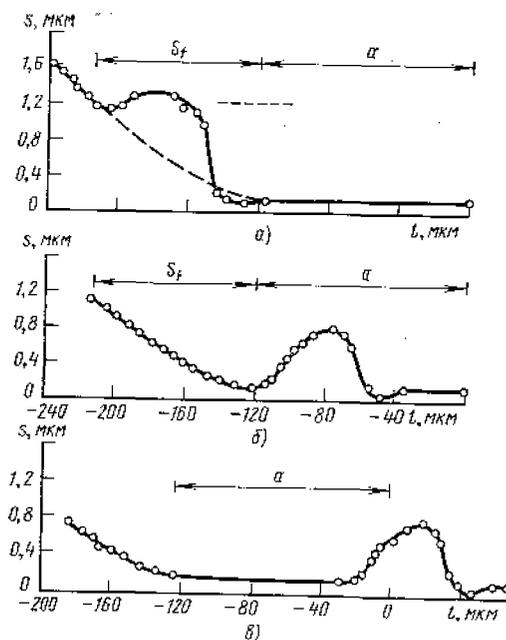


Рис. 2.23. Профиль смазочной пленки, разделяющей поверхности трения на рис. 2.22:

а — в — соответствуют положениям а — в отпечатка на рис. 2.22; l — расстояние от центра пятна контакта; s — толщина смазочной пленки; — — — — на рисунке а соответствует контакту идеальных поверхностей [13]

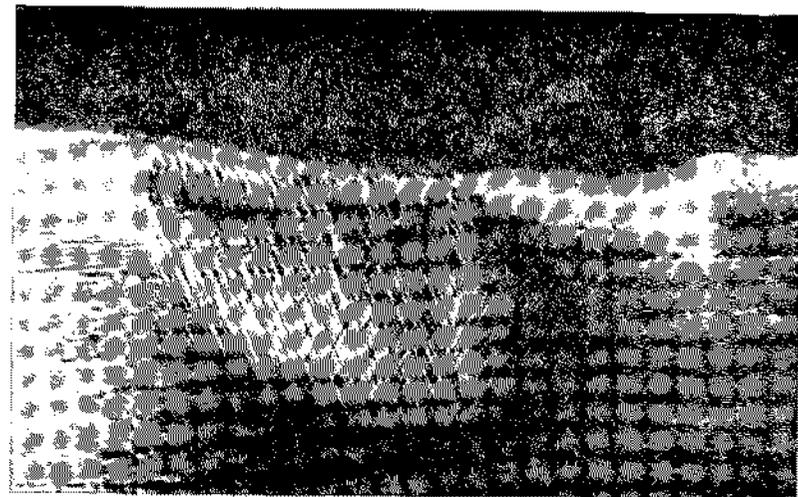


Рис. 2.24. Возникновение полос скольжения на поверхности трения [10]

трещины, их коалесценция с образованием пор и увеличение размера пор вплоть до выхода на поверхность твердого тела. Рис. 2.24 служит хорошей иллюстрацией приведенных рассуждений. На фотоснимке видна возникшая вблизи контактной поверхности пора и развивающаяся в направлении к поверхности трещина. С достигшем трещиной поверхности материала появляется потенциальная возможность образования частицы износа при разрушении материала на противоположном конце трещины. В результате возникает клинообразная частица износа.

Выход на поверхность полос скольжения приводит к изменению ее топографии и появлению ступеней. Система таких ступеней может быть охарактеризована как деформационная микрошероховатость.

На микрофотографии (см. рис. 2.24) видно, что в области фактического контакта достигается весьма высокая степень деформации, характеризующаяся множественным скольжением. Возникновение дефектов строения происходит в приповерхностной области конечной толщины. При анализе рис. 2.24 мы говорили о дислокациях, зародившихся на некотором расстоянии от поверхности. Вместе с тем и сама поверхность при трении является источником дислокаций. Механизм возникновения поверхностных дислокаций при сдвиге или относительном перемещении контактирующих поверхностей схематически изображен на рис. 2.25. Идеальный контакт двух монокристаллов одного и того же вещества, приведенных в соприкосновение одноименными плоскостями, можно схематически изобразить так, как это сделано на рис. 2.25, а. Вдоль границы раздела образуются связи между соответ-

ствующими атомами и решетки двух кристаллов когерентны. Очевидно, что практически такой идеальный контакт недостижим.

Само по себе упоминание о границе раздела предполагает наличие некоторого рассогласования контактирующих решеток.

Практически при контактировании двух монокристаллов всегда можно определить границу раздела. Тем не менее предположим, что удалось реализовать идеальный контакт двух кристаллических решеток с периодом a , изображенный на рис. 2.25, а. Начало относительного перемещения контактирующих поверхностей приводит к возникновению на границе раздела дислокации. Это может быть полная дислокация, изображенная на рис. 2.25, б и связанная с появлением лишней полуплоскости в решетке одного из контактирующих тел. Заметим, что появление лишней полуплоскости приводит к изменению межатомного расстояния в окрестности дефекта.

Вместе с тем схема, приведенная на рис. 2.25, б, не позволяет объяснить относительное смещение контактирующих поверхностей. Первоначальное расположение решеток допускает наличие дислокации. Для объяснения сдвига нижнего кристалла относительно верхнего и образования ступени на торцевой поверхности необходимо рассмотреть частичную дислокацию, изображенную на рис. 2.25, в. Многократное повторение единичного акта скольжения приводит к образованию системы ступеней на поверхности (см. рис. 2.24). Большинство твердых тел в исходном состоянии обладает вполне определенной концентрацией дислокаций. При фрикционном взаимодействии (будь это скольжение или качение) происходит увеличение плотности дислокаций. Размножение дислокаций может происходить, в частности, по механизму, приведенному на рис. 2.25, в.

Размножение дислокаций при трении качения наглядно продемонстрировано в экспериментах Дюффрена и Глязера [15]. На рис. 2.26 приведены поперечные шлифы с поверхности окиси магния после фрикционного взаимодействия. Трение осуществлялось посредством качения стального шарика в направлении [110] при нагрузке 2,44 Н. На рис. 2.26, а приведен поперечный шлиф поверхности трения после однократного фрикционного взаимодействия. Выявление дислокационной структуры осуществлялось хими-

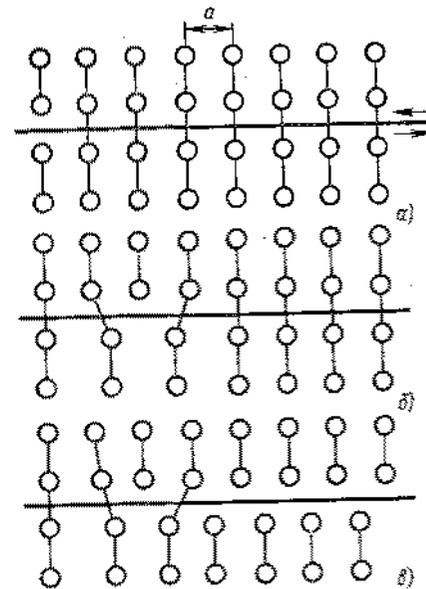


Рис. 2.25. Дислокации [14]

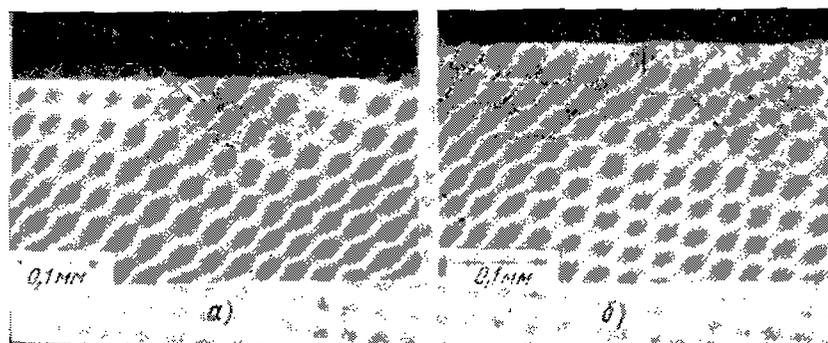


Рис. 2.26. Влияние числа циклов frictionного нагружения на дислокационную структуру подповерхностной области при нагрузке 2,44 Н и направлении качения [110].

а — однократное нагружение; б — 10^6 циклов нагружения

ческим травлением. Концентрация ямок травления соответствует плотности дислокаций в подповерхностной области. Легко обнаруживается сходство в расположении ямок травления на рис. 2.26 и полос скольжения на рис. 2.24. Это сходство показывает, что образование ямок травления действительно связано с местами выхода на поверхность дислокаций.

Максимальная концентрация ямок травления совпадает с областью, примыкающей к пятну фактического контакта. На рис. 2.26, б изображен поперечный шлиф такой же поверхности, но после 1 млн. циклов нагружения. Хорошо видно значительное увеличение плотности дислокаций в приконтактной области. Их плотность столь велика, что отдельные ямки травления практически сливаются друг с другом. Следует отметить, что глубина зоны повышенной дислокационной плотности изменилась незначительно. Существенно возросла ширина следа износа. Несомненно, что свойства материала вблизи области фактического контакта отличаются от свойств недеформированного материала.

Прямое наблюдение дислокационной структуры с применением просвечивающего электронного микроскопа подтверждает вывод об увеличении плотности дислокаций при трении.

Выявление дислокационной структуры посредством химического травления проще, однако возможность наблюдать сами дислокации является существенным преимуществом электронной микроскопии. Электронно-микроскопические снимки дислокационной структуры, возникающей при трении, приведены на рис. 2.27 и 2.28. Схема трения соответствует описанной при рассмотрении рис. 2.26 с тем лишь различием, что нагрузка на индентор составляла 5,70 Н, а число циклов нагружения равнялось 10^8 на рис. 2.27 и 10^6 на рис. 2.28. Сравнение рис. 2.27 и 2.28 указывает на

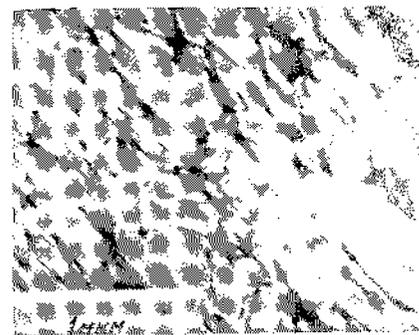


Рис. 2.27. Дислокационная структура после 10^8 циклов frictionного взаимодействия при нагрузке 5,7 Н



Рис. 2.28. Дислокационная структура после 10^6 циклов frictionного взаимодействия при нагрузке 5,7 Н

возрастание плотности дислокаций с увеличением числа циклов нагружения.

Как уже отмечалось, наличие дислокаций обуславливает появление поверхностных дефектов структуры. Области, содержащие дефекты, характеризуются специфическим значением внутренней энергии. Операции предварительной обработки поверхностей трения оказывают значительное влияние на их структуру и свойства. Например, структура поверхности твердого тела сильно изменится при абразивном полировании. Вместе с тем твердые абразивные частицы широко применяются для финишной обработки не только металлических поверхностей трения, но и ряда других неорганических материалов, стекол.

Окружающая среда оказывает большое влияние на топографию поверхности твердого тела и ее состав. Например, эллипсометрический анализ стекол, полированных окисью церия в масле и воде, показал сильные различия в составе и плотности поверхностных слоев. В табл. 2.1 [6] приведены некоторые результаты исследований. Данные относятся к четырем видам стекла. Длина волны падающего от источника света обозначена символом λ ; угол между падающим пучком и нормалью к поверхности твердого тела — символом φ , а эллиптичность отраженного пучка света — символом ψ . Важным выводом из

2.1. Полирование стекол с применением CeO_2 [16] ($\lambda = 546,1$ нм; $\varphi = 59^\circ$)

Тип стекла	ψ_0°	ψ° в масле	ψ° в воде
Нагрисовое (73 : 17) 0080	3,87	3,84	3,50
Боросиликатное (66 : 24) 9741	5,06	4,80	4,95
Боросиликатное (65 : 18) 7052	4,68	4,53	4,60
Алюмосиликатное (62 : 17) 1730	3,21	3,13	3,16

данных табл. 2.1 является увеличение плотности поверхностных слоев во всех случаях обработки в масле. Основанием для такого вывода является уменьшение значения ψ в сравнении с исходным значением ψ_0 . В то же время применение в качестве смазочной среды воды приводит к выщелачиванию некоторых катионов в поверхностных слоях и уменьшению коэффициента рефракции. Другими словами, выщелачивание катионов оказывает эффект, обратный собственно абразивному полированию, и результирующее значение плотности поверхностных слоев определяется суммарным действием двух процессов. Как следует из данных таблицы, значения ψ оказываются все же ниже исходного.

На плотность поверхностных слоев оказывают влияние и другие параметры механической обработки. Например, увеличение нормального давления при полировании приводит к увеличению плотности, и наоборот. Закономерность справедлива для всех видов стекол, приведенных в табл. 2.1. Таким образом, структура и свойства поверхностей зависят от среды и условий полирования. Определенное значение имеет и выбор самого абразивного материала. В табл. 2.2 приведены значения угла ψ , полученные при исследовании поверхности кварцевого стекла, обработанного алмазной пастой и окисью церия [17]. В таблице также указана предыстория подготовки поверхности.

Свежеобразованная поверхность характеризуется значением $\psi = 3,79^\circ$. Следует отметить, что твердость алмаза значительно превосходит твердость кварцевого стекла, тогда как окись церия и кварцевое стекло имеют почти одинаковую твердость (5,0 и 4,9 в единицах шкалы Мооса соответственно).

Обработка окисью церия не оказывает никакого влияния на значение ψ . Обработка алмазной пастой приводит к уменьшению ψ до $0,52^\circ$. Расчеты показывают, что при алмазном полировании плотность поверхностных слоев непрерывно возрастает. Эти слои после механического полирования сильно деформированы. Уп-

2.2. Влияние обработки на состояние поверхности SiO_2 [17]

Предварительная обработка поверхности	Полирование алмазной пастой ψ , градус	Полирование окисью церия ψ , градус
Свежеобразованная поверхность	3,79	3,79
Механическое полирование	0,52	3,79
Двухминутное травление в 10%-ном растворе HF	2,55	3,77
Четырехминутное травление в 10%-ном растворе HF	3,93	3,79
Шестиминутное травление в 10%-ном растворе HF	5,16	3,80

лотный слой имеет коэффициент рефракции 1,530 и толщину 95 нм (950 Å). Таким образом, полирование алмазной пастой вызывает значительную деформацию поверхностных слоев кварцевого стекла; значение ψ в процессе деформации изменяется от 3,79 до 0,52.

Значение ψ для образцов, полированных окисью церия, указывает на отсутствие деформированного слоя. Близость прочностных характеристик окиси церия и кварцевого стекла может служить объяснением отсутствия пластической деформации при их контактом взаимодействии.

Если поверхность после деформации (полированием алмазной пастой) подвергается химическому травлению в плавиковой кислоте, то значение ψ начинает возвращаться к исходному. Через 2 мин травления он возрастает до 2,55, через 4 мин — 3,93, что превышает значение для свежеобразованной поверхности. Наконец, после 6 мин травления $\psi = 4,16$.

Анализ данных табл. 2.2 показывает, что условия полирования оказывают заметное влияние на структуру поверхностного слоя кварцевого стекла. Фактически этот вывод является более общим и может быть распространен на любые материалы. Высокими полирующими качествами обладают абразивные материалы, твердость которых превышает твердость обрабатываемой поверхности. При обработке кварцевого стекла лучшие характеристики имеют алмазные пасты, приводящие к значительной деформации поверхности. Различие в прочностных характеристиках материала полирующей пасты и обрабатываемой поверхности необходимо для обеспечения абразивного действия. Кварцевое стекло — относительно хрупкий материал, и при полировании абразив откалывает мельчайшие частицы поверхностного слоя стекла. Несколько иная ситуация возникает при полировании пластичных металлов. Твердые частицы абразива могут обволакиваться обрабатываемым материалом и внедряться в поверхностный слой металла. Так, частицы окиси алюминия, входившей в состав полировальной пасты, были обнаружены в приповерхностных слоях золота и серебра, а частицы карбида кремния — в приповерхностном слое меди. Внедрившиеся частицы могут оказывать абразивное воздействие при последующей эксплуатации содержащих их деталей. Нетрудно представить себе результат такого действия, если вспомнить, что шлифовальный круг представляет собой не что иное, как абразивную крошку, внедренную в мягкую резиновую матрицу. Учитывая сказанное, при финишных операциях подготовки поверхностей трения целесообразно применять электрополирование или химическое полирование вместо механического. В первую очередь этот вывод относится к обработке пластичных металлов.

2.3. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Деформация. При любом виде фрикционного взаимодействия материалов происходит деформация поверхностных слоев. Степень деформации зависит от ряда параметров: скорости, нагрузки, геометрии поверхностей, температуры и др. Поверхностный слой поликристаллического материала содержит участки различной ориен-

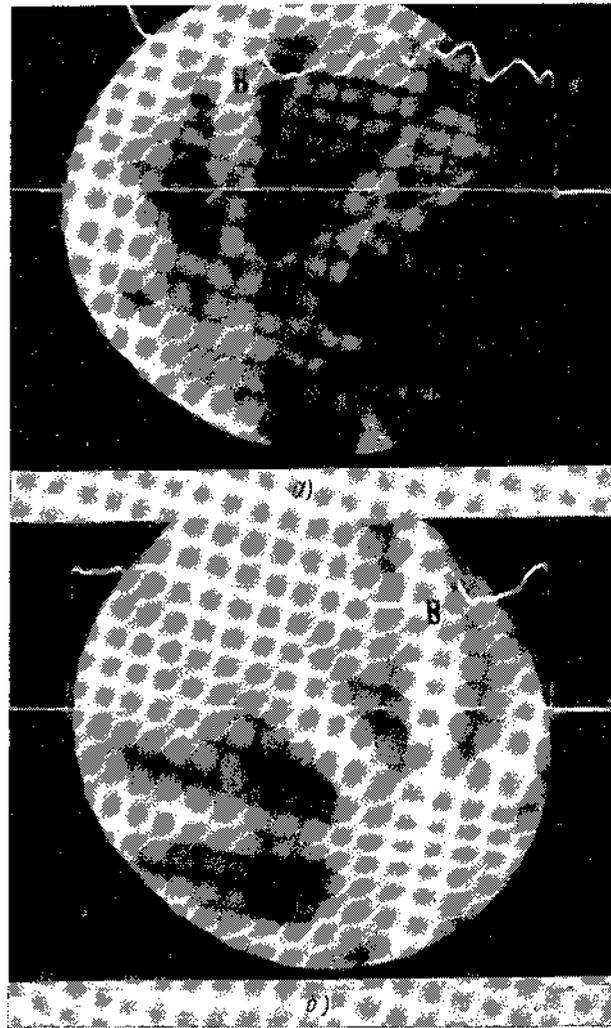


Рис. 2.29. Изображение поверхности поликристаллического железного образца в каналированных электродах

a — зерно с малой степенью деформации (<math>< 1\%</math>); *b* — зерно со средней степенью деформации ($\sim 13\%$)

тации, поэтому даже при равенстве всех внешних параметров деформация отдельных кристаллов оказывается различной и поверхности трения заведомо характеризуются неоднородностью деформированного состояния.

В настоящее время существуют несколько методов исследования напряженно-деформированного состояния поверхностных слоев. Одним из наиболее эффективных является метод каналирования электронов. Рафф [18] удачно использовал этот метод для исследования деформации отдельных зерен на поверхности железа при фрикционном взаимодействии. На рис. 2.29 приведены фотографии поверхности поликристаллического железа в каналированных электродах. Снимок *a* получен с малодетформированной области и указывает на высокую степень совершенства структуры. Разрешение деталей структуры на снимке *b* значительно хуже и свидетельствует о высокой степени деформации.

Поскольку абсолютное большинство практически важных поверхностей трения — поликристаллические материалы, умение рассчитывать или определять экспериментально неоднородность напряженно-деформированного состояния поверхностных слоев — весьма актуальная задача. Неравномерность деформации и, соответственно, энергии, запасенной отдельными зернами, приводит к неравновесному состоянию поверхности трения, что сказывается на кинетике поверхностных процессов, например, на рекристаллизации.

Упорядочение и рекристаллизация. Чем больше накопленная при деформации энергия, тем ниже температура рекристаллизации. Следовательно, сильно деформированные зерна могут выступать центрами рекристаллизации и способствовать развитию процесса в смежных областях. Фрикционное взаимодействие, будь это трение скольжения или качения, вызывает не только деформацию поверхностных зерен, но и изменение их ориентации, т. е. текстурирование. Другими словами, поверхность приспосабливается к действующей схеме механических напряжений. Схематически процесс текстурирования при трении изображен на рис. 2.30 [19]. На рис.

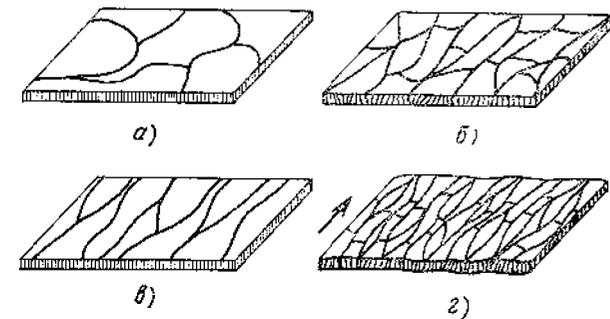


Рис. 2.30. Схематическое изображение структурных изменений поверхности при трении

2.30, а показана структура материала в отожженном состоянии. У зерен отсутствует направление предпочтительной ориентации. Рис. 2.30, б—в иллюстрируют зарождение и развитие предпочтительной ориентации отдельных зерен при трении скольжения. На первом этапе (см. рис. 2.30, б) происходит лишь переориентация исходных зерен под действием приложенных механических напряжений. При продолжении фрикционного взаимодействия происходит накопление зернами энергии деформации и значительное снижение температуры рекристаллизации поверхности. Рекристаллизация приводит к измельчению исходных зерен, как это представлено на рис. 2.30, в. При этом сохраняется их предпочтительная ориентация. Если процесс трения продолжается, то можно ожидать новых стадий рекристаллизации с последовательным измельчением зерна при сохранении явно выраженной текстуры (см. рис. 2.30, г). Рекристаллизация является хорошо известным явлением и играет важную роль при анализе фрикционного взаимодействия. Подчас даже специалисты не до конца осознают значение и распространенность рекристаллизационных процессов при трении. Уже давно микроскопическими исследованиями поверхностей трения было установлено наличие чрезвычайно мелкозернистой структуры таких поверхностей. Зерна оказались настолько малы, что не всегда удавалось проследить границы между ними. В результате, некоторыми исследователями была выдвинута гипотеза об аморфизации поверхностных слоев при трении. Такая аморфизованная структура получила название слоев Бейлби (Beilby).

Однако исследования, проведенные в последние годы, показали, что слои Бейлби представляют собой мелкозернистую структуру, возникшую в результате нескольких стадий рекристаллизации. Рекристаллизация стимулируется постоянной деформацией решетки при трении в сочетании с температурными всплесками на участках фактического контакта и интегральным нагревом поверхностей трения. В указанных условиях преследующим оказывается процесс измельчения зерна. Он может идти до кажущейся потери кристаллического строения. Однако тщательные исследования с применением электронографии показали, что поверхности трения сохраняют кристаллическое строение.

Значение рекристаллизации связано с радикальными изменениями механических свойств поверхностных слоев при перестройке структуры материала. Рекристаллизация лежит в основе влияния отжига на механические характеристики. Так, при рекристаллизации резко уменьшается микротвердость поверхности. У специалистов по трению существует тенденция игнорировать явление рекристаллизации при фрикционном взаимодействии как высокотемпературный процесс. При этом забывают о роли деформаций, являющейся неотъемлемой составляющей всех видов фрикционного взаимодействия. Деформация приводит к значительному снижению температуры рекристаллизации.

Одними из наиболее распространенных материалов узлов трения являются железо и его сплавы. Исследование рекристаллиза-

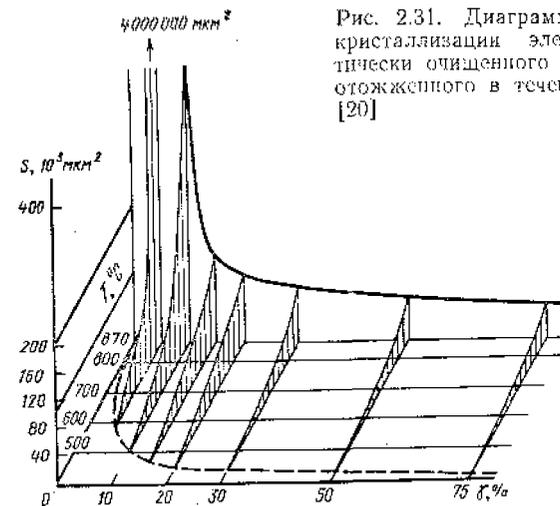


Рис. 2.31. Диаграмма рекристаллизации электролитически очищенного железа, отожженного в течение 1 ч [20]

ционных зависимостей для железа показывает, что температура рекристаллизации может быть существенно понижена пластической деформацией. На рис. 2.31 приведена диаграмма рекристаллизации электролитически очищенного железа, отожженного в течение 1 ч [20]. Диаграмма устанавливает связь между размером зерна s , температурой рекристаллизации T и деформацией γ . Хорошо видно, что увеличение степени деформации приводит к снижению температуры рекристаллизации. Уже 50% деформации достаточно для снижения температуры рекристаллизации с 870 до 400°C. Такие степени деформации вполне достижимы при трении и изнашивании. Подобные зависимости справедливы для большинства материалов. Титан, например, в нормальном состоянии имеет температуру рекристаллизации около 900°C, а 60—70% деформации поверхности достаточно для снижения температуры рекристаллизации до 400°C. При трении с высокими скоростью и нагрузкой такая температура на поверхности вполне реальна. Обеспечить высокую степень деформированности поверхностных слоев весьма просто. Например, можно воспользоваться обычной шлифовальной шкуркой. При этом максимальная степень деформации будет локализована в непосредственной близости к поверхности. Очевидно, использование шлифовальной шкурки неэффективно для глубокой деформации материала. В качестве примера на рис. 2.32 приведена зависимость степени деформации γ поверхностных слоев бронзы от расстояния до поверхности h [21]. Поверхность обрабатывалась шлифовальной шкуркой на основе карбида кремния. Видно, что вблизи поверхности достигается пятипроцентная степень деформации. По мере удаления от поверхности степень деформации быстро убывает: на глубине 10 мкм $\gamma \approx 1\%$, а на глубине 25 мкм практически обращается в нуль. К сожалению, авторы [21] смогли провести исследования лишь на расстоянии 5 мкм и более от поверхности. Экстраполяция

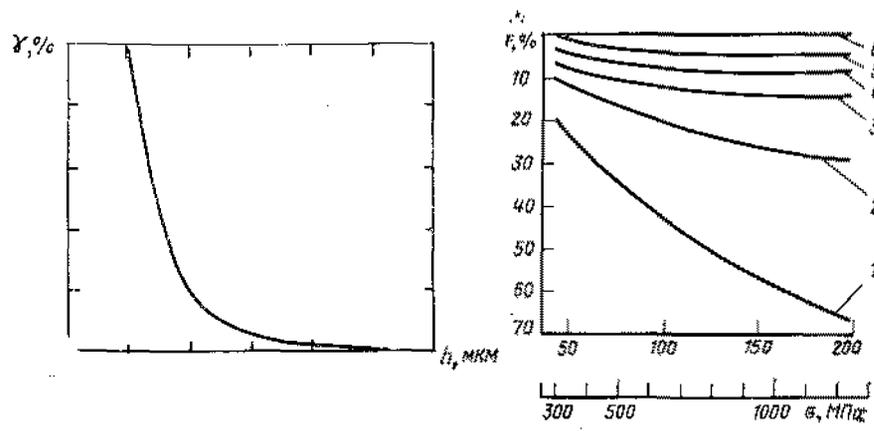


Рис. 2.32. Распределение остаточных деформаций γ по глубине бронзового образца после обработки поверхности шлифовальной шкуркой на основе карбида кремния [21]

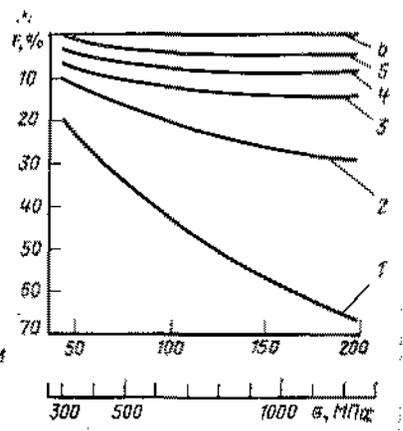


Рис. 2.33. Зависимость усталостных характеристик сталей от качества обработки поверхности и предела прочности на растяжение: 1 — необработанная поверхность; 2 — грубая токарная обработка; 3 — чистовая токарная обработка; 4 — шлифование; 5 — средняя полировка; 6 — тонкая полировка [22]

кривой позволяет предположить, что на самой поверхности степень деформации достигает 20—25% даже при сравнительно мягкой схеме обработки. Таким образом, механическое полирование приводит к значительным изменениям структуры и соответственно свойств поверхностных слоев материала.

Металлургические изменения в поверхностных слоях оказывают большое влияние на их механические свойства. Например, деформация обычно приводит к упрочнению материала. Деформационное упрочнение металлов различно. Так, алюминий упрочняется весьма эффективно. Практически важной характеристикой металлов, в решающей степени зависящей от состояния поверхности, является усталостная прочность. На ее величину сильно влияют как собственно поверхностные дефекты, так и строение приповерхностного слоя материала. Пожалуй, наиболее полно взаимосвязь усталостных характеристик и состояния поверхности изучена на сталях. Некоторые результаты приведены на рис. 2.33 [22]. Прежде чем перейти к их анализу, отметим, что специалистом по трению и изнашиванию, как правило, интересуют характеристики изделий, полученных обработкой давлением, а не литьем. Однако влияние качества поверхности на усталостные характеристики можно проследить и на литых материалах.

На рис. 2.33 показано изменение относительной усталостной прочности F в зависимости от предела прочности материала на растяжение. Приведены данные для материалов с различным состоянием поверхности: исходная поверхность, черновая и чистовая обработка на токарном станке, шлифование, полирование. Как вид-

но на рисунке, состояние поверхности существенно влияет на усталостные характеристики.

В узлах трения чаще всего используются полированные и шлифованные поверхности. В отдельных случаях допускается применение деталей после токарной обработки. Данные, приведенные на рис. 2.33, могут показаться недостаточно убедительными в том смысле, что они получены на литых материалах. Действительно, усталостные характеристики таких материалов более чувствительны к состоянию поверхности, чем деталей, изготовленных обработкой давлением. Для изделий, полученных обработкой давлением, диапазон изменения усталостных характеристик будет уже, но характер зависимостей остается прежним.

Заканчивая разговор о влиянии металлургических эффектов на трение и усталостные характеристики материалов, рассмотрим кратко текстурообразование в технологических процессах формования изделий. В процессах деформации предпочтительная ориентация особенно легко развивается в материалах с выраженной анизотропией свойств. Например, возникновение текстуры, в том числе поверхностной, легко наблюдать при деформации гексагональных металлов: титана, циркония, кобальта, бериллия.

Примерами технологических операций, приводящих к текстурованию поверхности, являются прокатка, волочение, обжатие, редуцирование (вытяжка прутков). При этом процессом текстурования оказываются охваченными объемные слои материала. В соответствии с данными Кемпбелла [23], на рис. 2.34 схематически показано текстурообразование в изделиях из циркония. На рис. 2.34, а показана листовая прокатка с утончением материала и изменение ори-

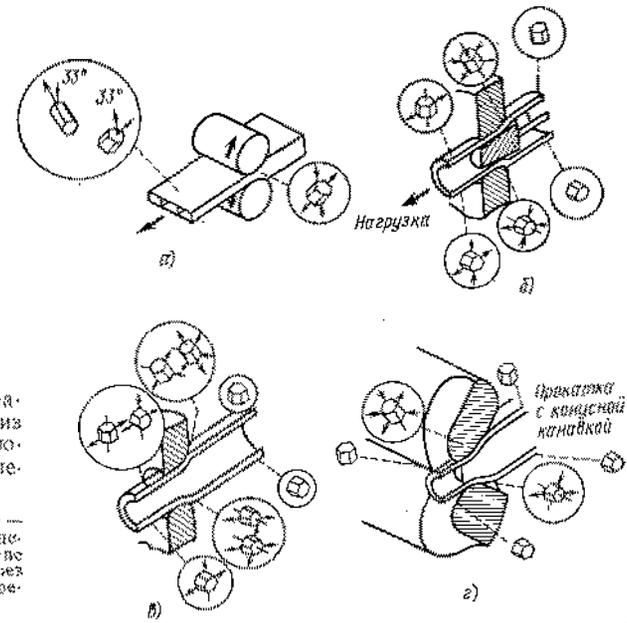


Рис. 2.34. Текстурообразование в изделиях из циркония при следующих технологических операциях: а — листовая прокатка; б — закрытая вытяжка с утончением стенок; в — обжатие трубы с утончением и без утончения стенок; г — редуцирование трубы

ентации элементарной ячейки гексагонального циркония в данном технологическом процессе. Аналогичные схемы приведены для волочения, обжатия, редуцирования. Поскольку фрикционные и адгезионные характеристики материалов во многом зависят от ориентации поверхностных зерен, текстурообразование в технологических процессах является эффективным способом их регулирования.

2.4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ

Наряду с атомным строением, физическими и металлургическими характеристиками поверхностей узлов трения важную роль играют и их химические свойства. Химическая природа поверхностей определяется, с одной стороны, влиянием окружающей среды, в том числе смазочных материалов, а с другой — химическим составом самого материала. Даже незначительное легирование объема материала может приводить к существенному изменению его поверхностных свойств. Многие, активные с точки зрения фрикционных характеристик, элементы могут присутствовать в материалах подшипников, зубчатых передач, уплотнений в виде примеси. Одним из таких элементов является сера.

Известно, что даже весьма небольшая добавка серы значительно улучшает обрабатываемость железа или стали. Рис. 2.35 нагляд-

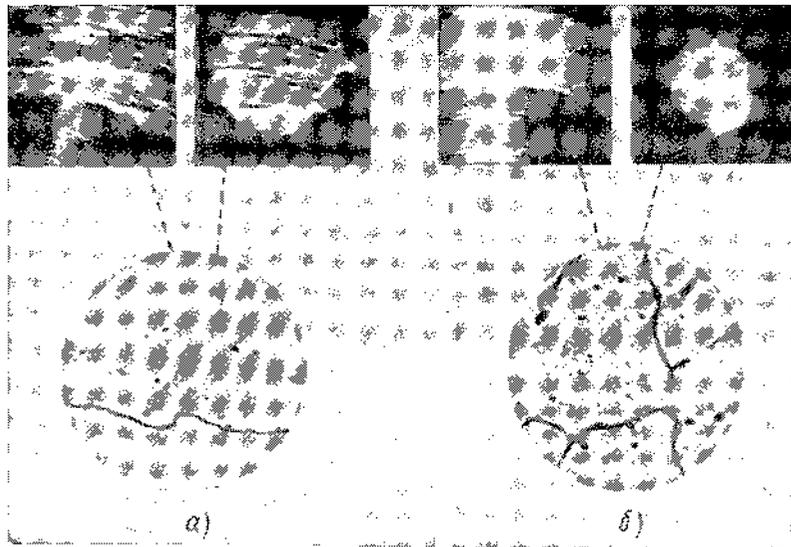


Рис. 2.35. Влияние добавки серы к железу на фрикционные характеристики при трении в вакууме и на микроструктуру металла:

а — микроструктура и внешний вид поверхности трения чистого электролитического железа; б — микроструктура и внешний вид поверхности трения электролитического железа с добавкой 0,15% серы. На верхних фотографиях слева поверхность диска, а справа — индентора

но демонстрирует влияние добавки 0,45% серы к электролитическому железу на его фрикционные характеристики при работе в вакууме. На этом же рисунке приведены микроструктуры электролитического железа и сплава, содержащего 0,45% серы. Черные включения на снимке б соответствуют включениям сульфида железа. При трении сульфид железа размазывается по поверхности контакта и приводит к существенному увеличению износостойкости.

На верхних фотоснимках рис. 2.35 изображены поверхности трения электролитического железа, железа с добавкой серы и поверхности контртела. Видно, что небольшая добавка серы привела к значительному улучшению качества обеих поверхностей, отсутствию видимых следов задира и утяжин на инденторе. Ширина дорожки трения также значительно уменьшилась. Рассмотренный случай не единственный, когда незначительное изменение химического состава металла приводит к разительным изменениям его фрикционных характеристик.

Человек издавна использует чугун при изготовлении узлов трения. Высокая износостойкость чугунов обусловлена присутствием графитообразного углерода. Различные виды чугунов характеризуются разным содержанием углерода и разными фрикционными характеристиками, но эти характеристики всегда выше, чем у сплавов на основе железа, не содержащих графита.

На рис. 2.36 приведена микрофотография дорожки трения на поверхности серого чугуна, содержащего 3,02% углерода. Анализ черных включений на поверхности методом оже-электронной спектроскопии показал, что это включения графита. При трении графит размазывается по поверхности чугуна и образует защитную пленку, предохраняющую поверхности от схватывания. По существу, это пример самосмазывающегося материала.

Использование твердых смазочных материалов в ряде случаев ограничено возможностью восстановления смазочной пленки после ее истирания. В случае самосмазывающихся материалов типа рассмотренного серого чугуна проблема решается автоматически, так как сам объем металла служит и источником смазочного материала.

Основной вывод, который может быть сделан из анализа рис. 2.35 и 2.36, сводится к возможности эффективно регулировать фрикционные

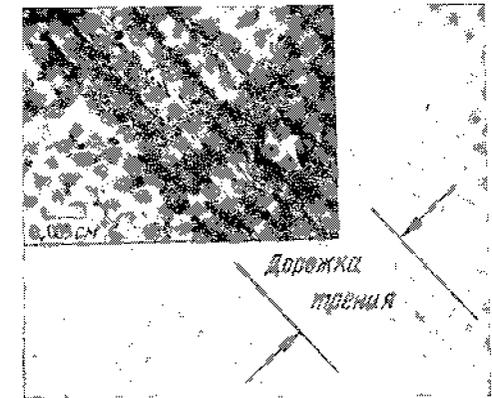


Рис. 2.36. Поверхность трения серого чугуна, содержащего 3,02% углерода. Скорость скольжения 0,83 мм/с, нагрузка 0,5 Н, температура 23°C

характеристики машиностроительных материалов посредством изменения химического состава поверхности трения.

Поверхности трения по существу представляют собой продукт взаимодействия поверхности твердого тела с окружающей средой. К таким взаимодействиям относятся образование окислов, гидроксидов, нитридов и т. д. Поверхностные пленки могут образовываться также при взаимодействии со смазочным веществом и присадками. Химические реакции на поверхности изменяют ее состав, химическую активность, снижают поверхностную энергию. Важной особенностью кинетики химических реакций на поверхности трения является их активация энергией, рассеиваемой при фрикционном взаимодействии. В свою очередь, количество выделяющейся при трении энергии может регулироваться такими параметрами, как нормальная нагрузка и скорость скольжения.

Проиллюстрировать взаимосвязь фрикционных характеристик с химическими процессами на контактирующих поверхностях можно с помощью оже-спектров, приведенных на рис. 2.37. Эти оже-спектры получены с поверхности окисленного железа после фрикционного взаимодействия с индентором из окиси алюминия. Испытания проводились в атмосфере винилхлорида по схеме трения скольжения. Винилхлорид обладает склонностью к полимеризации, а механическая активация при трении способствует процессу полимеризации. Как видно на рис. 2.37, изменение нормальной нагруз-

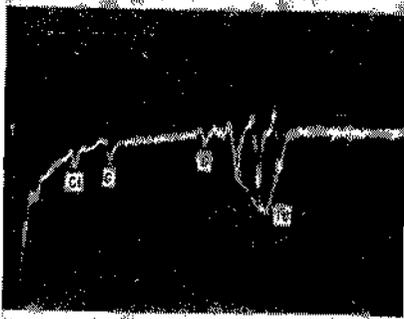
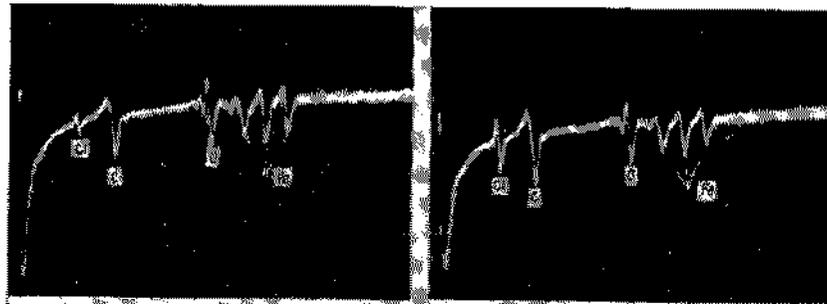


Рис. 2.37. Оже-спектры окисленной поверхности железа при трении в атмосфере винилхлорида. Индентор изготовлен из окиси алюминия; давление в камере $1,3 \cdot 10^8$ Па. Спектры получены при трении с нормальными нагрузками: 1 Н (а), 5 Н (б), 8 Н (в)

ки приводит к изменению химического состава поверхности окисленного железа. При нагрузке 1 Н в спектре присутствуют пики кислорода и железа, обусловленные наличием на поверхности окиси железа. Видны также пики углерода и хлора, связанные с адсорбированным винилхлоридом. При увеличении нагрузки трения до 5 Н происходит трансформация спектра к виду, приведенному на рис. 2.37, б. Это свидетельствует о возрастании количества углерода и хлора и, следовательно, о дополнительной механической активации поверхности, вызывающей увеличение количества адсорбированного винилхлорида. Если нормальную нагрузку увеличить до 8 Н, защитная пленка винилхлорида оказывается не в состоянии обеспечить достаточную несущую способность и разрушается. При этом обнажаются поверхности окисла железа и чистого металла, что выражается в увеличении амплитуды пиков, соответствующих железу (рис. 2.37, в). С разрушением окисной пленки количество кислорода на поверхности уменьшается, что также нашло свое отражение в спектре оже-электронов. Уменьшение пиков, соответствующих хлору и углероду, при нагрузке 8 Н свидетельствует о частичной десорбции винилхлорида с поверхности металла.

Таким образом, при нагрузке 1 Н поверхностная пленка винилхлорида обеспечивает защиту окисного слоя от разрушения индентором. С ростом нагрузки до 5 Н преобладает активация адсорбции винилхлорида на поверхности окиси железа и толщина защитной пленки возрастает. Однако дальнейшее увеличение нагрузки приводит к продавливанию и разрушению пленки.

Из рассмотрения рис. 2.37 можно заключить: современные методы исследования поверхностей делают возможным анализ кинетики химических превращений на поверхностях трения;

химические взаимодействия на поверхностях трения нельзя рассматривать в отрыве от деформационных процессов, поскольку химический состав меняется с изменением механических параметров, например нагрузки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williamson, J. B. P.: Interdisciplinary Approach to Friction and Wear. NASA SP-181, 1968, pp. 85—142.
2. Williamson J. B. P.: The Theory and Practice of Tribology. Vol. 1, ch. 1. The Nature of Surfaces; sec. A, The Shape of the Surfaces, ASLE Lubrication Handbook (1980).
3. Barwell, F. T.; and Milne, A. A.: Lubrication of Materials in the Solid State. Physics of Lubrication, Brit. J. of Appl. Phys. Suppl., 1, 1951.
4. Wild, E.; and Mack, K. J.: Lubrication of Nuclear Reactor Components, Friction Systems and Liquid Sodium and Argon. Tribology, vol. 11, no. 6, Dec. 1978, pp. 321—324.
5. Hurricks, P. L.: The Friction and Wear Behaviour of Amorphous Selenium Under Lightly Loaded Contact Conditions. Wear, vol. 47, 1978, pp. 335—358.
6. Rabinowicz, Ernest. Friction and Wear of Materials. John Wiley & Sons, Inc., 1985.
7. MacPherson, P. B.; and Cameron, A.: Fatigue Scoring: A New Form of Lubricant Failure. ASLE Trans., vol. 16, No. 1, 1973, pp. 68—72.

8. Cocks, M.: Shearing of Junctions Between Metal Surfaces. *Wear*, vol. 9, 1966, pp. 320—328.
9. Tsukizoe, T.; and Sakamoto, T.: Friction Between Hard Rough and Soft Smooth Surfaces. *Jap. Soc. Mech. Eng. Bull.*, vol. 19, no. 127, Jan. 1976, pp. 54—60.
10. Barquins, M.; Kennel, M.; and Courtel, R.: Comportement De Monocristaux De Cuivre Sous L'Action De Contact D'Un Frotteur Hemispherique. *Wear*, vol. 11, 1968, pp. 87—110.
11. Sakamoto, T.; and Tsukizoe, T.: Deformation and Friction Behaviour of the Junction in Quasi-Scratch Friction. *Wear*, vol. 48, 1978, pp. 93—102.
12. Miyoshi, K.; and Buckley, D. H.: Friction and Wear Characteristics of Iron-Chromium Alloys in Contact with Themselves and Silicon Carbide. NASA TP-1387, 1979.
13. Wedeven, L. D.: Influence of Debris Dent on EHD Lubrication. *ASLE Trans.*, vol. 21, no. 1, 1976, pp. 41—52.
14. Weertman, Johannes; and Weertman, Julia R.: Elementary Dislocation Theory. MacMillan Co., 1964.
15. Dufranc, K. F.; and Glaeser, W. A.: Rolling Contact Deformation of MgO Single Crystals. *Wear*, vol. 37, 1976, pp. 21—32.
16. Yokota, H.; et al.: Ellipsometric Study of Polished Glass Surfaces. *Surface Sci.*, vol. 16, 1969, pp. 265—274.
17. Vedam, K.; and So, S. S.: Characterization of Real Surfaces by Ellipsometry. *Surface Sci.*, vol. 29, 1972, pp. 379—395.
18. Ruff, A. W.: Studies of Deformation and Sliding Wear Tracks in Iron. NBSIR 76-992, National Bureau of Standards, 1976. (AD-A02195).
19. Garbar I. I., Skorin I. V. (Гарбар И. И., Скороин Ю. В.): Metal Surface Layer Structure Formation Under Sliding Friction. *Wear*, vol. 51, 1978, pp. 327—336.
20. Burgers, W. G.: Rekristallisation Verformter Zustand Und Erholung. *Handbuch der Metallphysik*, Bd. III, Tl. I, G. Masing, ed., Akademische Verlagsgesellschaft m.b.t., (Leipzig), 1941, p. 356.
21. Samuels, L. E.: Damaged Surface Layers: Metals. *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, H. C. Gatos, ed., John Wiley & Sons, Inc., 1960, p. 92.
22. Mitchell, M. R.: Review of the Mechanical Properties of Cast Steels With Emphasis on Fatigue Behaviour and the Influence of Microdiscontinuities. *J. Eng. Mater. Technol.*, vol. 99, no. 4, Oct. 1977, pp. 329—343.
23. Campbell, I. E., ed.: High Temperature Technology. John Wiley & Sons, Inc., 1956.

Глава 3

АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При сближении двух твердых тел между атомами их поверхностных слоев возникает взаимодействие, которое принято называть адгезионным, само явление образования связей между контактирующими поверхностями называется адгезией. В полной мере адгезионное взаимодействие проявляется при контакте поверхностей, очищенных от адсорбированных пленок и загрязнений.

Следует различать явления адгезии и когезии. Когезия обусловлена силами, которыми атомы или молекулы связаны друг с другом в объеме материала. Энергией когезионного взаимодействия определяется прочность твердых тел. Однако, если два различных (или даже одинаковых) материала контактируют с сохранением границы раздела, взаимодействие их поверхностей связано с проявлением сил адгезионной природы.

Для специалиста по трению чрезвычайно важны как адгезионные, так и когезионные характеристики твердого тела, поскольку они в значительной степени определяют фрикционные характеристики материалов. Необходимо отметить, что при контактировании разноименных металлов чаще всего прочность адгезионных связей оказывается выше когезионной прочности слабейшего из материалов и разрушение мостиков сварки носит когезионный характер. Это явление хорошо иллюстрирует тесную взаимосвязь адгезионных и когезионных явлений при трении. Явления адгезии и когезии определяют природу адгезионного изнашивания — одного из наиболее опасных видов изнашивания, встречающихся в узлах трения. При наличии непосредственного контакта трущихся поверхностей твердых тел некоторое адгезионное взаимодействие наблюдается даже в условиях эффективной смазки. Роль смазки сводится к снижению адгезионных сил, но необязательно к их исключению. Чем эффективнее смазка, тем в большей степени она обеспечивает уменьшение адгезионного взаимодействия на границе раздела.

3.1. РАСЩЕПЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Степень адгезионного взаимодействия твердых тел, а также их взаимодействие с окружающей средой в значительной мере определяются поверхностной энергией твердого тела, т. е. работой, необходимой для создания новых поверхностей. В случае хрупких мате-

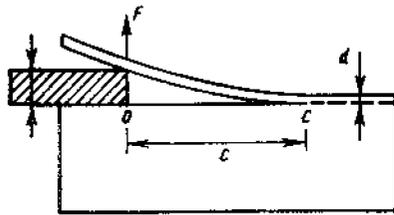


Рис. 3.1. Опыт И. В. Обреимова по расщеплению слюды. Внедренный клин приводит к отделению слюды

лени трещина развивается впереди клина и обозначена на рис. 3.1 как *OC*. При известном значении силы *F* можно определить когезионную прочность слюды.

Эксперименты, сходные с опытами И. В. Обреимова, были проведены Гилманом с сотрудниками, которые расщепили буквально тысячи кристаллов различных типов [2].

3.2. ЭФФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ

Как уже отмечалось, для расчета адгезионного взаимодействия первостепенное значение имеет возможность определения поверхностной энергии твердых тел. Из большого количества работ, выполненных по расчету поверхностной энергии, следует отметить результаты Гилмана, отличающиеся сравнительной простотой определения необходимых параметров. Уравнение Гилмана для вычисления поверхностной энергии имеет вид

$$\gamma = (E/y_0)(a_0/\pi)^2,$$

где γ — поверхностная энергия; E — модуль упругости; y_0 — расстояние между соседними плоскостями расщепления; a_0 — радиус действия межатомных сил притяжения.

При попытке расколоть кристаллическое твердое тело разрушение обычно происходит вдоль определенных плоскостей, известных под названием плоскостей спайности.

Существуют различные точки зрения на физическую природу плоскостей спайности. Так, полагают, что твердые тела расщепляются вдоль плоскостей плотной упаковки, однако такая трактовка не объясняет поведения многих материалов со структурой цинковой обманки (например Zn , InS) или со структурой флюорита (например CaF_2). Предпринимались попытки рассматривать плоскости спайности как плоскости с минимальным числом химических связей на единицу поверхности. Но такой подход не оправдывает ожидания в связи с неопределенностью понятия «химическая связь». Существуют работы, в которых направления легкого расщепления оп-

риалов энергия разрушения кристалла однозначно связана с поверхностной энергией.

В 1930 г. И. В. Обреимов [1] провел классические опыты по расщеплению слюды вдоль плоскостей спайности. Схема метода показана на рис. 3.1. Стекло-образный клин толщиной h проталкивается между соседними слоями слюды. Его движение вызывает направленную вверх силу сопротивления. Возникающая при расщеп-

лении трещина развивается впереди клина и обозначена на рис. 3.1 как *OC*. При известном значении силы *F* можно определить когезионную прочность слюды. Эксперименты, сходные с опытами И. В. Обреимова, были проведены Гилманом с сотрудниками, которые расщепили буквально тысячи кристаллов различных типов [2].

Гилман, используя представленное выше простое уравнение, рассчитал поверхностную энергию плоскостей спайности различных кристаллических тел. В табл. 3.1 представлены полученные им данные, а также указаны различные свойства и характеристики твердых тел, необходимые при анализе: модуль упругости Юнга; константа решетки; радиус действия межатомных сил a_0 ; расстояние между возможными плоскостями спайности u ; поверхностная энергия для плоскостей (100), (110), (111); фактические и предсказанные плоскости спайности. Дополнительно включены некоторые экспериментально определенные значения поверхностной энергии.

Приведенные результаты особенно хорошо согласуются с экспериментом при расчете поверхностных энергий и определении плоскостей спайности хрупких тел. Для случая металлов теория не слишком подходит. Например, расчеты для меди показывают, что минимальной поверхностной энергией обладает плоскость (100). Это противоречит экспериментальным исследованиям, в соответствии с которыми минимальной поверхностной энергией обладает плоскость (111). Расщепление меди также происходит вдоль плоскости (111).

Еще одним металлом, для которого расчетные данные не совпадают с экспериментальными, является бериллий. В соответствии с табл. 3.1, базисная плоскость бериллия обладает большей поверхностной энергией, чем призматическая плоскость (1010). Это противоречит экспериментальным результатам, согласно которым поверхностная энергия плоскости (0001) (базисная плоскость) меньше, чем энергия плоскости (1010).

Вместе с тем гексагональные цинк и кадмий в соответствии с расчетом обладают большей поверхностной энергией для призматической плоскости (1010), чем для базисной (0001).

Графит, расщепляющийся по базисной плоскости, обладает значительно большей поверхностной энергией торцовых кристаллографических плоскостей, т. е. плоскостей (1010), чем базисных плоскостей (0001). Поверхностные энергии двух этих плоскостей отличаются примерно в 100 раз, что указывает на развитую анизотропию свойств материала. Данные табл. 3.1 показывают, что для широкого диапазона веществ справедлив вывод о совпадении плоскостей спайности с плоскостями низкой энергии.

3.1. Поверхностные энергии твердых тел [2]

Кристалл	Структура	Модуль Юнга, 10 ГПа			Постоянная решетки, 0,1 нм	a_0	Расстояние между возможными плоскостями спайности, 0,1 нм			Поверхностная энергия, $\frac{E_{hkl}}{\gamma_{hkl}} \left(\frac{a_0}{\pi} \right)^2$ 10^{-3} Дж/м ²			Плоскость спайности		Поверхностная энергия, 10^{-3} Дж/м ²	
		E_{100}	E_{110}	E_{111}			γ_{100}	γ_{110}	γ_{111}	γ_{100}	γ_{110}	γ_{111}	наблюдавшаяся	расчетная	Эксперимент	Теория
MgO	Каменная соль	24,5	30,8	33,7	2,10	1,05	2,10	1,48	x	1310	2330	x	100	Совпадает	—	1362
LiF	»	7,35	10,8	12,8	2,0	1,00	2,00	1,41	x	374	780	x	100	»	—	700, 169
NaCl	»	4,37	3,45	3,22	2,81	1,40	2,81	1,99	x	310	345	x	100	»	330	77 - 188
NaBr	»	3,48	2,72	2,53	2,97	1,48	2,97	2,10	x	248	288	x	100	»	—	76 - 177
KCl	»	4,80	2,30	2,00	3,41	1,57	3,14	2,22	x	318	271	x	100	Не совпадает	—	56 - 163
KBr	»	3,70	2,15	1,88	3,29	1,64	3,20	2,32	x	306	253	x	100	»	—	54 - 151
KJ	»	2,55	1,31	1,56	3,53	1,76	3,53	2,49	x	233	165	x	100	»	—	58 - 136
PbS	»	8,34	4,1	3,5	2,98	1,49	2,98	2,10	x	625	440	x	100	»	—	—
AgCl	»	3,21	2,27	2,06	2,87	1,43	2,87	2,03	x	230	230	—	—	—	—	—
AlBr	»	3,29	2,02	1,79	2,77	1,38	2,77	1,96	x	230	200	—	—	—	—	—
CaF ₂	Флюорит	14,1	10,1	9,2	5,45	1,36	x	x	1,56	x	x	1100	111	Совпадает	—	—
ZnS	Цинковая обманка	4,88	7,4	8,9	5,43	0,96	x	1,92	x	x	360	x	110	»	—	—
ZnS	»	4,14	6,2	7,5	6,45	1,14	x	2,28	x	x	359	x	110	»	—	—
Стекло	—	45	—	—	0,8	—	> 1,6	—	—	< 1820	—	—	—	1214	—	—
Ge	Алмаз	10,2	13,7	15,5	5,66	1,23	1,41	2,00	3,26	1110	1050	726	111	Совпадает	—	—

Продолжение табл. 3.1.

Кристалл	Структура	Модуль Юнга, 10 ГПа			Постоянная решетки, 0,1 нм	a_0	Расстояние между возможными плоскостями спайности, 0,1 нм			Поверхностная энергия, $\frac{E_{hkl}}{\gamma_{hkl}} \left(\frac{a_0}{\pi} \right)^2$ 10^{-3} Дж/м ²			Плоскость спайности		Поверхностная энергия, 10^{-3} Дж/м ²	
		E_{100}	E_{110}	E_{111}			γ_{100}	γ_{110}	γ_{111}	γ_{100}	γ_{110}	γ_{111}	наблюдавшаяся	расчетная	Эксперимент	Теория
Si	Алмаз	13,1	17,5	19,9	5,42	1,17	1,35	1,91	3,12	1350	1270	887	111	Совпадает	—	1232
C	»	105,0	116,0	120,0	3,57	0,77	0,89	1,26	2,06	7050	3500	3500	111	»	—	5650
W	ОЦК	38,9	38,9	38,9	2,87	1,24	1,58	2,23	0,91	4680	3320	8130	100	Не совпадает	—	2680
α -Fe	»	13,2	22,2	28,4	3,16	1,37	1,43	2,02	0,83	1440	1710	5340	100	Совпадает	—	1450, 1600
Na	»	0,21	0,55	1,41	4,29	1,85	2,14	3,03	1,24	33	63	389	—	—	—	94 - 190
Cu	ГЦК	6,67	13,1	19,4	3,62	1,28	1,81	2,56	1,04	590	820	2980	—	—	1100, 1370	500 - 1210
		E_{001}	E_{1010}				γ_{001}	γ_{1010}		γ_{001}	γ_{1010}					
Be	ГПУ	29,7	26,6		2,29 3,58	1,11	1,80	1,98		2060	1680		0001	Не совпадает	—	—
Zn	»	12,5	10,9		2,66 4,93	1,33	2,46	2,30		185	850			Совпадает	—	600, 772
Cd	»	2,8	8,1		2,98 5,62	1,49	2,81	2,58		226	730			»	—	516, 800
C	Графит	1,8	113,0		—	0,71	3,4	2,46		27	2340		0001	»	—	—
Te	Селен	2,06	4,28		4,5, 5,91	2,44	1,73	3,86		720	670	10	1010	»	—	—

Примечание. X — заряженные плоскости; ОЦК — объемно-центрированная кристаллическая решетка; ГЦК — гранецентрированная кристаллическая решетка; ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка.

По данным табл. 3.1, зная некоторые фундаментальные характеристики материала и используя для расчетов простое уравнение, можно определить значения поверхностной энергии твердых тел. Экспериментальные результаты, представленные в табл. 3.1, следует использовать, однако, с большой осторожностью, поскольку достоверность экспериментальных значений поверхностной энергии часто вызывает сомнение. Причина заключается в том, что до недавнего времени было трудно контролировать качество материалов с необходимой для подобных исследований точностью. В большинстве случаев не проводился даже предварительный анализ структуры и химического состава поверхностей.

Все кристаллы со структурой типа каменной соли в табл. 3.1 расщепляются вдоль плоскости (100). Следует отметить, что материалы со структурой алмаза, так же как германий, кремний и углерод, расщепляются по плоскости (111), а гексагональные металлы — бериллий, цинк, кадмий расщепляются по плоскостям (0001) (базисным плоскостям). Механизм расщепления по базисным плоскостям не является универсальным для гексагональных металлов и плоскость предпочтительного скольжения, как и в случае графитированных материалов, у них различна. Как у вольфрама, так и у железа, плоскости спайности имеют ориентацию (100), хотя плоскостями низкой энергии для этих металлов оказываются плоскости (110). Различие между фактически наблюдаемыми плоскостями спайности и предсказанными на основе анализа поверхностной энергии может быть связано с загрязнениями материалов, поскольку другие объемно-центрированные кубические металлы, такие, как ванадий, тантал, действительно расщепляются по плоскости низкой энергии (110).

Исходя из фундаментальных представлений об атомной природе твердых тел, можно предположить, что те же кристаллические плоскости в твердом теле, которые обладают наибольшим модулем упругости в нормальном направлении, наиболее плотной упаковкой атомов и максимальным межплоскостным расстоянием, должны обладать минимальной поверхностной энергией. Действительно, раз плотность атомов в плоскости максимальна, то количество связей

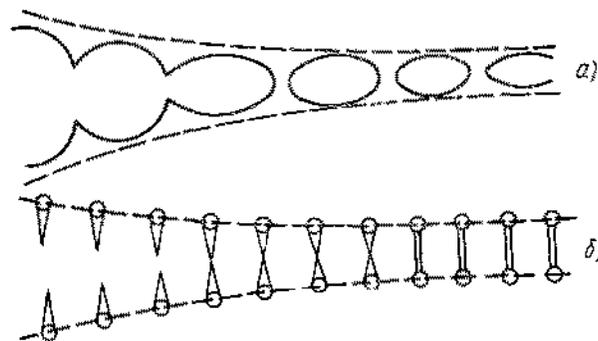


Рис. 3.2. Разрушение твердого тела:
а — при пластическом или вязком течении; б — при хрупком разрушении

и, следовательно, энергия связи между соседними плоскостями, будет меньше.

Хрупкие материалы (например, материалы со структурой каменной соли) сравнительно легко расщепить вдоль плоскостей спайности, используя метод Гилмана. Однако пластичные материалы ведут себя иначе. В этом случае кристаллическое твердое тело испытывает неупругую деформацию или течение прежде, чем наступит разрыв связей. На микроуровне процесс разрушения пластичных материалов сводится к размножению дефектов кристаллического строения (в первую очередь дислокаций) и их слиянию с образованием микропор и, наконец, к образованию трещины разрушения при разрыве перемычек между горами (рис. 3.2, а), либо при их срезе. Хрупкое разрушение, как показано на рис. 3.2, б, сводится к непосредственному разрыву межатомных связей.

Чем больше поверхностная энергия твердого тела, тем выше его когезионная прочность. Этот вывод справедлив и для случая адгезионного взаимодействия однородных материалов. В табл. 3.2 приведены результаты исследований аутогезии платины, меди и цинка. Коэффициент адгезии определялся как отношение усилия, необходимого для разрыва контактирующих поверхностей, к нагрузке предварительного сжатия металлов.

Платина, имеющая наибольшую поверхностную энергию среди материалов, приведенных в табл. 3.2, обладает и наивысшим коэффициентом адгезии; цинк, имеющий минимальную поверхностную энергию, обладает самым низким коэффициентом адгезии. Эти данные соответствуют тем результатам, которые можно получить из термодинамического рассмотрения поверхностей твердых тел.

Эффективными методами исследования адгезионного взаимодействия твердых тел являются ионная микроскопия и дифракция медленных электронов (ДМЭ).

На рис. 3.3, а приведены микрофотографии атомарно-чистой поверхности вольфрама, полученные при помощи ионного микроскопа. Белые пятна соответствуют отдельным атомам. Поскольку изучаемые при помощи микроскопа поверхности имеют форму сферы, мы одновременно наблюдаем целый ряд атомных плоскостей. Каждое кольцо соответствует определенной атомной плоскости на поверхности твердого тела. После контакта острия вольфрамовой иглы, изображенного на рис. 3.3, а, с поверхностью золота, атомарная структура его существенно изменяется (рис. 3.3, б). На поверхности иглы обнаруживаются перенесенные при контактировании кластеры атомов золота.

Тщательный анализ микрофотографии, приведенной на рис. 3.3, б, показывает сохранение кольцеобразной структуры распо-

3.2. Поверхностная энергия и аутогезия [3]

Металл	Поверхностная энергия при 700°C, Дж/м ²	Средний коэффициент адгезии
Pt	3,2	0,8
Cu	2,2	0,7
Zn	0,74	0,2

Примечание. Данные для Pt и Cu получены экстраполяцией.

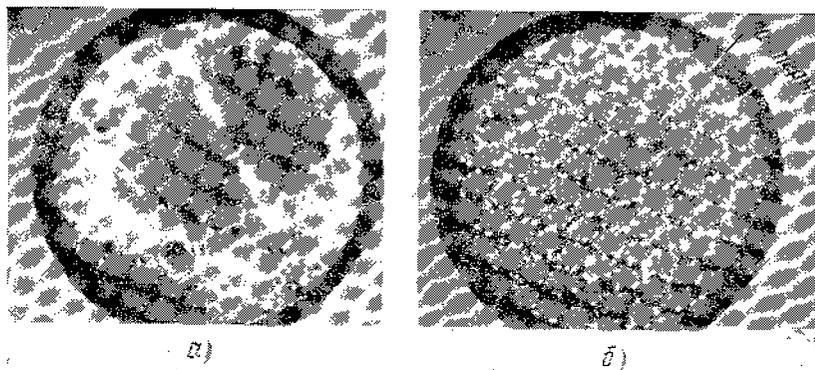


Рис. 3.3. Микрофотографии поверхности вольфрама, полученные при помощи пологого микроскопа:

а — атомарно-чистая поверхность вольфрама; б — после контакта с поверхностью золота

жения атомов вольфрама. Эта структура лишь частично скрыта перенесенными атомами золота. Выше отмечалось, что силы адгезионного взаимодействия, как правило, оказываются прочнее когезионных связей в слабейшем из материалов. Контакт вольфрама с золотом подтверждает сделанный вывод и, как видно на рис. 3.3, когезионно менее прочное золото переносится на поверхность вольфрама.

Анализ структуры перенесенных кластеров показывает, что с каждым атомом вольфрама на плоскости (110) связано три атома золота. Это приводит к мысли о возникновении химического соединения состава $W Au_3$. Вместе с тем, по имеющимся литературным данным, не существует химических соединений вольфрама с золотом, обладающих трехмерной структурой. Таким образом, следует с осторожностью привлекать результаты, полученные при исследовании трехмерных систем, для анализа поверхностных явлений.

Прикладывая к острию вольфрамовой иглы достаточно большой потенциал, нетрудно осуществить десорбцию атомов золота и вернуться к изображению, приведенному на рис. 3.3, а. Зная напряжение, необходимое для испарения золота с поверхности вольфрама, нетрудно в принципе рассчитать энергию адгезионной связи вольфрам — золото. Такие расчеты были проведены для целого ряда металлов [4], а их результаты приведены на рис. 3.4.

Прикладывая к острию вольфрамовой иглы достаточно большой потенциал, нетрудно осуществить десорбцию атомов золота и вернуться к изображению, приведенному на рис. 3.3, а. Зная напряжение, необходимое для испарения золота с поверхности вольфрама, нетрудно в принципе рассчитать энергию адгезионной связи вольфрам — золото. Такие расчеты были проведены для целого ряда металлов [4], а их результаты приведены на рис. 3.4.

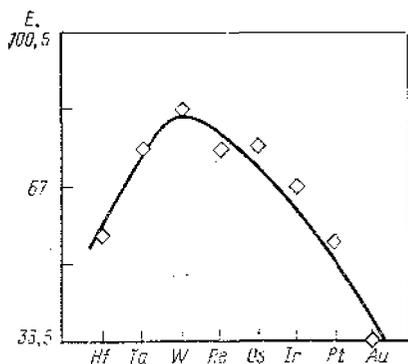


Рис. 3.4. Энергия (E , 10^4 Дж/г атом) адгезионного взаимодействия с вольфрамом переходных металлов

Значения адгезионной энергии на рисунке даны в джоулях на грамм-атом металла, контактирующего с вольфрамом. Наибольшей энергией обладает связь вольфрам — вольфрам, т. е. энергия когезионного взаимодействия вольфрама выше энергии адгезионного взаимодействия вольфрама с другими переходными металлами. Таков первый вывод из анализа рис. 3.4. Следующий вывод связан с рассмотрением элементов семейства платины (осмий, иридий, платина). Их значения энергии адгезионного взаимодействия с вольфрамом находятся в хорошем соответствии с значениями энергии и когезионного взаимодействия перечисленных элементов. Действительно, наибольшей прочностью характеризуется осмий, затем следуют иридий и платина. Наконец, данные рис. 3.4 показывают, что энергия адгезионного взаимодействия переходных металлов с вольфрамом выше их когезионной энергии, следовательно, при разрушении соответствующих адгезионных соединений будет происходить перенос металлов на поверхность вольфрама. Из рассмотренных металлов наименьшей энергией взаимодействия с вольфрамом обладает золото. Однако сравнительно небольшая энергия когезионного взаимодействия золота приводит к тому, что оно переносится на поверхность вольфрама вполне определенными комбинациями атомов. Это позволило предположить образование химического соединения $W Au_3$.

В общем случае образование химического соединения при контактировании двух различных металлов является скорее исключением, чем правилом. Значительно чаще встречаются другие явления. Так, в ряде случаев наблюдается эпитаксиальный перенос металла. Это означает, что структура перенесенного материала как бы продолжает структуру материала основы. Характер упорядочения перенесенных атомов соответствует типу решетки материала основы. Эпитаксиальный перенос наблюдается при контакте золота

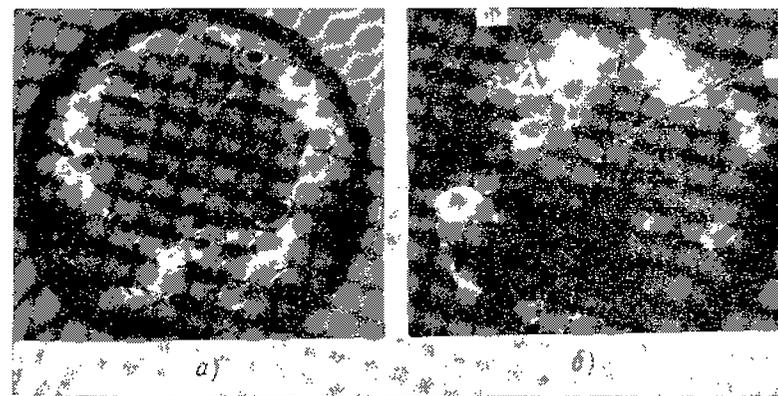


Рис. 3.5. Поверхность иридия, наблюдаемая при помощи пологого микроскопа: а — атомарно-чистая поверхность иридия; б — поверхность иридия после контакта с иридиевой

и иридия. В некоторых случаях перенос идет кластерами, осаждающимися на строго определенных участках поверхности, в частности на участках с максимальной поверхностной энергией.

На рис. 3.5 представлена микрофотография поверхности иридия до и после контакта с плоскостью платины. Как видно на рисунке, поверхность иридия почти полностью покрывается перенесенной платиной. Самые яркие пятна на микрофотографии (рис. 3.5, б) соответствуют кластерам атомов платины, перенесенным в результате ее когезионного разрушения. Это еще раз подтверждает вывод о том, что адгезионная связь превышает когезионную прочность слабейшего из двух металлов.

Расшифровка микрофотографий показывает, что перенос кластеров металла наиболее интенсивно идет на плоскостях с наибольшей поверхностной энергией. Поскольку в непосредственной близости от перенесенных кластеров возникают максимальные градиенты электрического поля, кластеры интенсивно испаряются, и через некоторое время поверхность очищается от следов переноса и принимает исходный вид (рис. 3.5, а). В рассматриваемом случае контакт иридия и платины осуществлялся одновременно с наложением тангенциальных колебаний. Наложение колебаний оказывает значительное влияние на характер переноса металла. Действительно, при отсутствии колебаний во время контактирования металлов вместо картины, приведенной на рис. 3.5, б, получается картина, типичная для эпитаксиального переноса. Таким образом, характер адгезионного переноса с одной поверхности на другую зависит от химической природы поверхностей, их поверхностной энергии и напряженно-деформированного состояния на контакте.

В узлах трения наиболее распространены сплавы на основе железа. Поэтому остановимся на адгезионных характеристиках железа более подробно. На рис. 3.6 приведены три дифрактограммы медленных электронов, полученные с плоскости (011) монокристалла железа. Четыре самые яркие пятна (рис. 3.6, а) соответствуют атомам железа. Расположение пятен отражает симметрию упорядоченных атомов в плоскости (011). Что касается мелких рефлексов, расположенных по кольцу, то их происхождение связано с примесями атомами углерода. Химический анализ поверхности был проведен методом оже-электронной спектроскопии (рис. 3.7) и показал присутствие на поверхности атомов углерода и железа. Появление углерода связано с характером предшествующей обработки образца железа. Эта обработка сводилась к ионной очистке и нагреву. Можно предположить, что при нагреве произошла диффузия углерода на поверхность. Дифрактограммы, подобные приведенным на рис. 3.7, наблюдались для атомов углерода и на поверхностях других металлов, например платины. На рис. 3.6, б видно, что углерод можно удалить посредством бомбардировки поверхности ионами аргона. Однако такая бомбардировка приводит к искажению атомной структуры железа, и дифракционные рефлексы становятся вытянутыми. Оже-электронный анализ поверхности железа после бомбардировки показал отсутствие углерода. Дифракто-

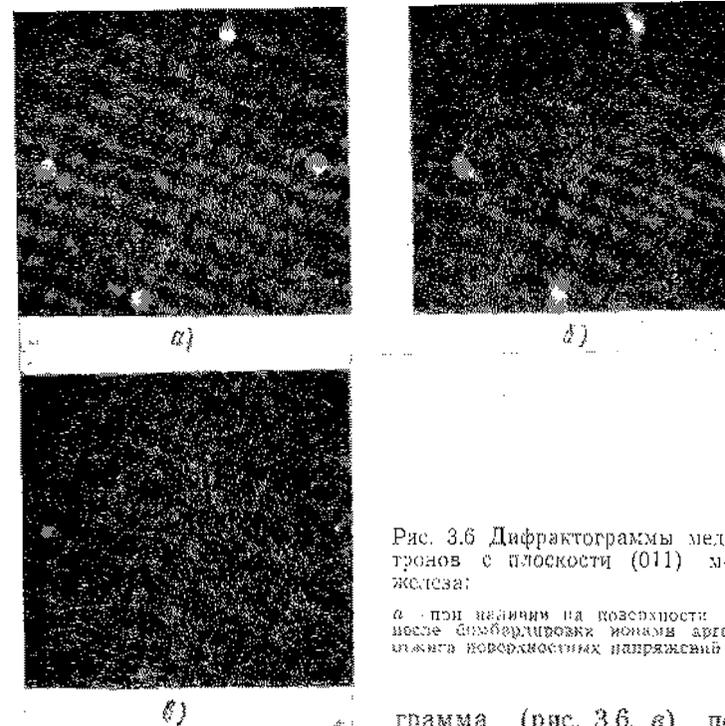


Рис. 3.6 Дифрактограммы медленных электронов с плоскости (011) монокристалла железа:

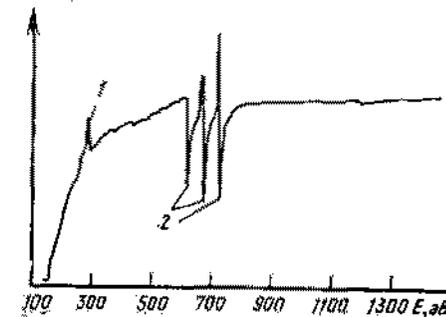
а — при наличии на поверхности углерода; б — после бомбардировки ионами аргона; в — после снятия поверхностных напряжений

грамма (рис. 3.6, в) подтверждает, что 15-минутного нагрева до умеренной температуры (200°C) достаточно для отжига напряжений в наружных слоях железа. При этом рефлексы снова становятся четко выраженными.

Рассмотренные дифрактограммы помогают понять, насколько трудно получить атомарно-чистые поверхности. Практически приходится сталкиваться с поверхностями, содержащими те или иные виды примесей. Как было видно, нагрев образца может привести к сегрегации углерода на поверхность (рис. 3.6, а) и созданию угольной пленки. Таким образом, несмотря на тройную зонную очистку (концентрация углерода равна одному атому на 1 млн. атомов железа), объем материала служит источником атомов углерода, и небольшого нагрева или деформации достаточно для обеспечения поверхностной сегрегации. Естественно, вполне возможна сс-

Рис. 3.7 Оже-спектр с поверхности монокристалла железа, содержащей примесные атомы углерода:

1 — пик, соответствующий углероду; 2 — пик ионов железа. По оси абсцисс отложено энергия электронов



грегация к поверхности и других примесных атомов. Сегрегация различных примесей может идти либо параллельно, либо последовательно. Так, атомы серы, содержащиеся в качестве примеси в объеме железа, становятся свободными и могут перемещаться к поверхности лишь после полного ухода из объема углерода. Оже-электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов подтверждают, что наличие одного атома углерода на 10^6 атомов железа вполне достаточно для блокировки атомов серы.

Трудности получения атомарно-чистых поверхностей дают основания для сомнений в достоверности результатов исследований адсорбции и окисления поверхностей, выполненных в 40-х и 50-х гг. Скорее всего эти результаты были получены на поверхностях, загрязненных либо остаточными газами вакуумной системы, либо примесями, сегрегировавшими из объема на поверхность материала (как, например, рассмотренные углерод и сера). Примеси, независимо от источника их происхождения, изменяют кинетику химических процессов на поверхности, причем эти изменения могут быть чрезвычайно сильными.

До очистки поверхность железа содержит целый ряд примесей. На рис. 3.8, а приведен спектр оже-электронов такой поверхности. Расшифровка спектра показывает наличие на поверхности железа кислорода (в составе окисла железа или в виде адсорбированной пленки), серы и углерода, сегрегировавшего к поверхности или адсорбированного в составе окиси и двуокиси углерода.

Спектр атомарно-чистой поверхности железа (рис. 3.8, б) содержит четыре пика. Энергии трех пиков близки друг к другу, а четвертый наблюдается при значительно меньшей энергии. Низкоэнергетический пик чрезвычайно чувствителен к поверхностным загрязнениям. Как видно на рис. 3.8, а, незначительное количество поверхностных загрязнений полностью маскируют низкоэнергетический пик.

Следствием тщательной очистки поверхности посредством бомбардировки ионами аргона и отжига для устранения остаточных напряжений является трансформация спектра к виду, изображен-

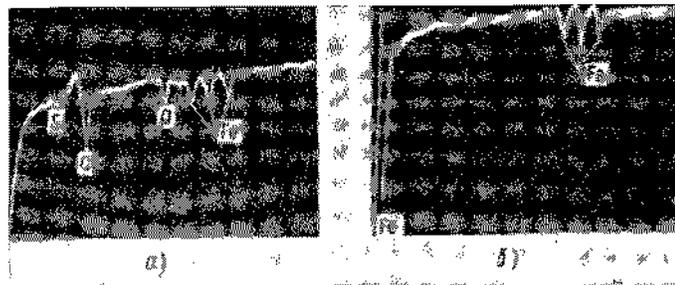


Рис. 3.8. Спектр оже-электронов поверхности железа, подвергнутого вакуумной зонной очистке:

а — до ионного распыления; б — после распыления

ному на рис. 3.8, б. Как следует из анализа этого спектра, произошла полная очистка поверхности от серы, углерода и кислорода. Комбинация методов дифракции медленных электронов и оже-электронной спектроскопии позволяет получить информацию одновременно о химическом составе и кристаллической структуре поверхности.

Атомарно-чистые поверхности представляют определенный интерес для специалиста по трению, так как в условиях действия высоких нормальных и тангенциальных давлений на пятнах фактического контакта при трении возможно выдавливание смазочного материала или других разделяющих прослоек и переход к контакту атомарно-чистых поверхностей. Взаимодействие атомарно-чистых поверхностей в узлах трения крайне нежелательно, так как оно вызывает интенсивное адгезионное изнашивание, высокий коэффициент трения, огрубление контактирующих поверхностей.

Влияние кристаллографической ориентации на адгезионные свойства твердых тел. Кристаллографическая структура поверхности твердого тела влияет на такие физико-механические свойства, как поверхностная энергия, координационное число, модуль упругости и др. Можно ожидать, что адгезионные характеристики также будут связаны с упорядочением поверхностных атомов, и эксперимент полностью подтверждает это предположение.

Рассмотрим адгезионные характеристики меди, широко применяемой в качестве антифрикционного материала. В табл. 3.3

3.3. Структура и свойства некоторых плоскостей монокристалла меди

Поверхностная плоскость	Координационное число	Характер упорядочения атомов	Плотность атомов, 10^{-8} см $^{-2}$	Модуль упругости, 10^9 МПа	Поверхностная энергия, 10^{-3} Дж/м 2	Сила адгезионного взаимодействия, 10^{-1} Н
(111)	9		1,7	19,4	2499	80
(100)	8		1,5	6,67	2892	185
(110)	7		1,1	13,1	—	390

\dagger Приложенная нагрузка $2 \cdot 10^{-1}$ Н, контакт с поверхностью (100) золота и время 10 с.

приведены некоторые данные о структуре плоскостей (111), (100), (110) монокристалла меди и результаты исследования ее адгезионного взаимодействия с поверхностью золота, проводившиеся в вакууме 10^{-8} Па. Адгезионное взаимодействие определялось как сила, необходимая для разрушения межатомных связей, возникающих при контактировании поверхностей золота и меди. Из таблицы следует, что кристаллографические плоскости (111), (100), (110) характеризуются различными координационными числами, т. е. количеством ближайших соседних атомов у заданного атома. С уменьшением координационного числа снижается и общая плотность атомов в заданной кристаллографической плоскости. Наибольшей плотностью обладает плотноупакованная плоскость (111), а наименьшей — плоскость (100).

Модуль упругости при измерении в направлении, перпендикулярном к плоскости (111), также оказывается максимальным. Минимальное значение модуля упругости следует ожидать у плоскости (110). Приведенные в табл. 3.3 значения модуля упругости для плоскостей (100) и (110), видимо, объясняются погрешностью эксперимента.

Поверхностная энергия также зависит от ориентации поверхностной плоскости, но плотноупакованная плоскость (111) обладает минимальной поверхностной энергией — $2,5 \text{ Дж/м}^2$; поверхностная энергия для ориентации (100) на $0,4 \text{ Дж/м}^2$ выше.

Зависимость силы адгезионного взаимодействия от поверхностной энергии, координационного числа и модуля упругости соответствует сделанным ранее выводам, а именно: наименьшее адгезионное взаимодействие наблюдается при контактировании плотноупакованной грани (111) с минимальной поверхностной энергией. Автору не удалось обнаружить в литературе значения поверхностной энергии для грани (110), но можно предполагать, что оно будет выше, чем для грани (100).

Таким образом, прослеживается взаимосвязь адгезионного взаимодействия между медью и золотом и когезионной прочности меди, с одной стороны, и координационного числа, поверхностной плотности атомов, поверхностной энергии — с другой. Данные табл. 3.3 относятся к случаям контакта золота с плоскостями (111), (100), (110) меди; но аналогичные зависимости получаются и при исследовании адгезионного взаимодействия между двумя образцами меди.

Если бы удалось точно совместить две поверхности монокристаллов меди, имеющих одинаковую ориентацию, мы получили бы фактически единый монокристалл, не содержащий границы раздела. К сожалению, осуществить практически такое идеальное согласование кристаллических решеток не удается. Всегда сохраняется некая граница раздела, которая является аналогом межзеренной границы. Межатомные взаимодействия в области несогласованных решеток приводят к появлению большого количества дефектов строения (в первую очередь дислокаций и вакансий).

Даже при неточном согласовании решеток возможно развитие

интенсивного адгезионного взаимодействия. В табл. 3.4 приведены результаты исследования контактного взаимодействия некоторых металлов, в том числе исследования аутогезии плоскостей (111), (110), (100) монокристалла меди. В ходе экспериментов со взаимодействием одноименных граней авторы стремились добиться наилучшего совпадения соответствующих кристаллографических направлений и, следовательно, минимума энергии искажений, связанных с формированием границы раздела.

Данные табл. 3.3 и 3.4 хорошо согласуются между собой. В частности, наименьшим адгезионным взаимодействием характеризуются плотноупакованные грани (111) монокристалла меди.

Рассмотрим данные для поликристаллической меди, поверхность которой содержит множество границ зерен и представляет собой агломерат плоскостей различной ориентации. Значение коэффициента адгезии оказалось равным 1,00, т. е. близким к максимальному значению 1,02, соответствующему грани (100). Очевидно, что адгезионные свойства поверхности поликристалла — результат усреднения по отдельным зернам. Большое значение коэффициента адгезии может быть связано с влиянием границ зерен. Обладая избыточной свободной энергией, границы зерен увеличивают адгезионное взаимодействие.

Если атомные плоскости заметно реориентированы, на границе раздела возрастает концентрация дефектов. Возрастание плотности дефектов с ростом рассогласования решеток влияет на прочность области адгезионного соединения. Как следует из табл. 3.4, адгезионное взаимодействие плоскости (111) меди с плоскостями (110) и (100) слабее, чем взаимодействие между одноименными, пусть даже плотноупакованными плоскостями.

Влияние кристаллической структуры на адгезионное взаимодействие. Контактное взаимодействие двух образцов меди, имеющей гранецентрированную кубическую решетку, приводит к возникновению достаточно больших адгезионных сил. Значительно слабее взаимодействуют друг с другом монокристаллы плотноупакованных гексагональных металлов. Примером металла с гексагональной плотной упаковкой является кобальт. В таблице 3.4 приведены данные для случая контакта двух базисных плоскостей (0001) кобальта друг с другом. Это плотноупакованные плоскости, обладающие малой поверхностной энергией и наибольшим модулем упру-

3.4. Коэффициенты адгезии некоторых металлов

Материал	Контактирующие атомные плоскости		Коэффициент адгезии
	Поверхность 1	Поверхность 2	
Медь (ГЦК)	(100)	(100)	1,02
	(110)	(110)	0,61
	(111)	(111)	0,30
	Поликристалл		1,00
	(111)	(110)	0,25
Кобальт (ГПУ)	(0001)	(0001)	<0,05
	Медь — никель (ГЦК/ОЦК)	(111)	(111)
Медь — кобальт (ГЦК/ГПУ)	(111)	(0001)	0,1
Медь — вольфрам (ГЦК/ОЦК)	(111)	(110)	<0,05

гости, аналогичные плоскостям (111) в гранецентрированной кубической системе. Некоторая анизотропия свойств наблюдается даже в гранецентрированных металлах (см. табл. 3.3); еще большей анизотропии следует ожидать для гексагональных кристаллов.

Учитывая сказанное выше, можно сделать вывод, что базисные плоскости гексагонального кристалла обладают наименьшим адгезионным взаимодействием (в случае кобальта коэффициент адгезии менее 0,05). Это значение оказалось существенно ниже значения для случая контакта плоскостей (111) меди.

Разность значений коэффициента адгезии двух плотноупакованных плоскостей кристаллов разной симметрии отражает влияние собственно кристаллической структуры на адгезионное взаимодействие. Гексагональные металлы обладают значительно меньшим адгезионным средством, чем гранецентрированные.

Естественно, возникает вопрос о том, что произойдет, если привести в контакт два разных металла с гранецентрированной кубической решеткой, например медь и никель. Результаты, приведенные в табл. 3.4, позволяют ответить и на этот вопрос. Взаимодействие одноименных плоскостей разных металлов (отличающихся параметром кристаллической решетки и химической природой образующих ее атомов) слабее, чем у одноименных плоскостей меди и сравнимо с взаимодействием разноименных плоскостей.

При аутогезии кобальта силы связи оказываются меньше, чем при его контакте с медью. Этот факт противоречит существовавшему длительное время убеждению, что контакт разноименных металлов в узлах трения обеспечивает низкое адгезионное взаимодействие и предотвращает адгезионное изнашивание. Контакт монокристалла меди с кобальтом, имеющим низкую поверхностную энергию, соответствует меньшей энергии адгезионного взаимодействия, чем контакт с гранецентрированным никелем, но большей, чем контакт двух монокристаллов кобальта.

Ряд важных в практическом отношении металлов обладает объемно-центрированной кубической решеткой. В качестве примера можно привести переходные металлы. Изучение взаимодействия гранецентрированных и объемно-центрированных кристаллов проводилось на примере пары медь — вольфрам. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.4. Коэффициент адгезии пары медь — вольфрам оказывается чрезвычайно малым. Его значение сравнимо со значениями, наблюдавшимися для адгезионного взаимодействия двух монокристаллов вольфрама. Вольфрам представляет собой материал с очень высоким модулем упругости и большой энергией когезионного взаимодействия. Плоскостью плотной упаковки, обладающей минимальной энергией, у вольфрама является плоскость (110), и следует ожидать, что именно она характеризуется минимальной адгезионной активностью.

Адгезионное взаимодействие меди с кристаллами других объемно-центрированных металлов, например с железом и молибденом, выше, чем с вольфрамом. Анализ литературы по металловедению меди и вольфрама говорит об отсутствии химических соедине-

ний между этими элементами. Более того, медь и вольфрам переставлены друг в друга. Поэтому можно ожидать полной несовместимости двух материалов на границе раздела и минимального значения энергии связи. Тем не менее в экспериментах, результаты которых приведены в табл. 3.4, наблюдался перенос меди на поверхность вольфрама. Анализ поверхности вольфрама методами дифракции медленных электронов и оже-электронной спектроскопии показал наличие переноса меди. Пленка переноса характеризуется вполне определенным упорядочением атомов и позволяет предположить образование поверхностного химического соединения [5]. Подобная ситуация, когда на поверхности реализуется соединение, неизвестное в традиционной химии, изучающей трехмерные вещества, уже была рассмотрена.

Вообще при изучении поверхностных явлений, а адгезия, трение, изнашивание — поверхностные явления, необходимо с большой осторожностью проводить аналогии с процессами, проходящими в объеме материала. Поверхностные атомы характеризуются специфичным координационным числом, своеобразной кинетикой химических реакций, природой и концентрацией дефектов строения.

По результатам влияния кристаллической структуры на адгезионное взаимодействие твердых тел можно сделать следующие выводы. Во-первых, контакт одноименных плоскостей металла приводит к большей адгезии, чем контакт разноименных плоскостей. Во-вторых, адгезия определяется структурой контактирующих плоскостей. Плоскости с высокой плотностью атомов и малой поверхностной энергией не приводят к сильному адгезионному взаимодействию. Взаимодействие металлов с гексагональной кристаллической решеткой обычно значительно слабее, чем гранецентрированных. Взаимодействие между металлами с гексагональной и гранецентрированной решетками имеет промежуточное значение. На адгезию поликристаллических металлов большое влияние оказывает наличие границ зерен. В результате, адгезия при взаимодействии поликристаллов близка к максимально возможной при контакте монокристаллов тех же металлов. И, наконец, адгезионное взаимодействие может быть незначительным, если в результате контакта на границе раздела образуются химические соединения (как, например, в случае контакта меди с вольфрамом).

Влияние рассогласования кристаллических решеток на адгезионное взаимодействие. Рассогласование кристаллических решеток контактирующих материалов оказывает влияние на их адгезионное взаимодействие. Действительно, с ростом рассогласования увеличивается вероятность образования дефектов строения в переходной зоне, а адгезионное взаимодействие уменьшается. Данные табл. 3.5 наглядно демонстрируют влияние рассогласования решеток на адгезионное взаимодействие. Все исследованные материалы имеют гранецентрированную кубическую решетку и приводились в контакт плоскостями (111). Следует также отметить, что золото, медь и серебро относятся к группе благородных металлов и имеют близкие физико-химические свойства.

3.5. Влияние разности параметров кристаллической решетки на адгезионное взаимодействие золота с некоторыми гранецентрированными металлами

Металл	Параметр решетки, 0,1 нм	Разность параметров решеток, %	Сила адгезии между плоскостями (111) золота и исследуемого металла, 10^{-3} Н
Золото	4,078	0	4
Серебро	4,086	0,19	4
Алюминий	4,049	0,71	4
Медь	3,815	11,1	0,8

Примечание. Приложенная нагрузка $2 \cdot 10^{-1}$ Н, время контакта 10 с, температура 20°C, остаточное давление $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па.

Алюминий, напротив, относится к числу химически активных элементов и по своим физико-химическим свойствам резко отличен от благородных металлов. В то же время параметр решетки алюминия близок к параметру решетки золота. Сила адгезионного взаимодействия двух граней (111) золота равна $4 \cdot 10^{-3}$ Н, что соответствует коэффициенту адгезии, равному 20. Столь же значительная сила адгезионного взаимодействия наблюдалась для пары золото — серебро, золото — алюминий. Параметры кристаллических решеток этих металлов отличаются соответственно на 0,19 и 0,71%. Таким образом, небольшое различие решеток оказывается недостаточным, чтобы существенно повлиять на адгезионное взаимодействие.

Значительно меньшее адгезионное взаимодействие наблюдается для пары золото — медь. Коэффициент адгезии оказывается равным четырем. Учитывая близость физико-химических свойств этих элементов, малое адгезионное взаимодействие следует приписать различию параметров кристаллических решеток.

Таким образом, с увеличением различия в параметрах кристаллических решеток адгезионное взаимодействие уменьшается. Этот результат является следствием фундаментальных явлений, происходящих на границе раздела металлов. Ван дер Мерве провел глубокие исследования зарождения дислокаций несоответствия на границе раздела двух твердых тел [6, 7]. Такие дислокации наблюдались на границах зерен и на границе раздела пленка — подложка. Чем больше степень несоответствия решеток, тем выше концентрация дислокаций несоответствия. В свою очередь, рост числа дислокаций ограничивает или уменьшает число межатомных связей на границе раздела и ослабляет прочность приконтактной области.

Если энергии, связанной с несоответствием решеток контактирующих материалов, не достаточно для образования дислокаций несоответствия, вблизи поверхности возникает повышенная плотность вакансий. Их появление приводит к возникновению напряженного состояния приповерхностных слоев.

При контакте двух атомарно-чистых поверхностей одноименных или различных металлов между ними неизбежно возникает адгезионное взаимодействие. Попытка разъединить поверхности твердых тел приложением растягивающей нагрузки приводит к напряжению межатомных связей, упругой и пластической деформации приповерхностных слоев металлов.

Разрушение когезионных связей. Упругая и пластическая деформации. Необходимо еще раз отметить, что при контакте двух различных металлов адгезионное взаимодействие превышает когезионную прочность слабейшего из контактирующих материалов. Таким образом, приложение растягивающей нагрузки к адгезионному соединению приводит к разрушению по объему менее прочного материала. В случае контакта меди и золота разрушение адгезионной связи происходит по объему золота и приводит к переносу его на поверхность меди. Сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения, оказывается равной когезионной прочности золота.

Кинематику разрушения адгезионного соединения золота и меди помогает проследить рис. 3.9. Эксперимент проводился с монокристаллами, а измеренное значение разрывного усилия фактически определялось по когезионной прочности золота. Значение этого усилия отложено по оси ординат в виде функции времени до разрушения. Как видно на рисунке, минимальной нагрузкой, вызывающей разрушение соединения, является сила $1,5 \cdot 10^{-3}$ Н. Это означает, что при нагрузках менее $1,5 \cdot 10^{-3}$ Н тело находится в диапазоне упругих деформаций. Приложение больших нагрузок приводит к пластическому течению материала и в конечном итоге к разрушению адгезионного соединения. Наличие зависимости разрушающего усилия от времени свидетельствует о пластической деформации, предшествующей разрушению материала.

Приведенная на рис. 3.9 зависимость позволяет сделать вывод о том, что разрушение мостиков сварки при трении сопровождается их пластическим деформированием. Одним из следствий этого является утонение мостиков сварки с образованием шейки, как это имеет место в стандартных испытаниях материалов на растяжение. Разрушение происходит по объему золота, т. е. на определенном расстоянии от плоскости фактического контакта. Существование

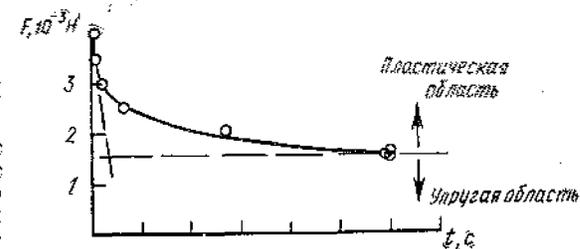


Рис. 3.9. Зависимость силы F , необходимой для разрушения образца золота, от времени ее действия t . Исследование прочности адгезионного соединения плоскостей (110) золота и меди, полученного под действием сжимающей нагрузки $2 \cdot 10^{-1}$ Н в течение 10 с. Остаточное давление $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, температура 20°C

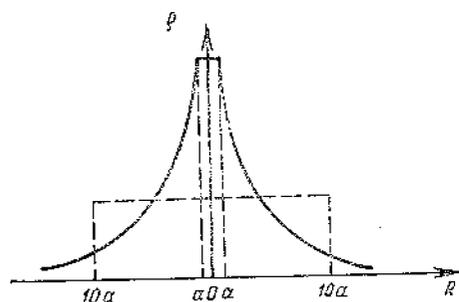


Рис. 3.10. Зависимость плотности дислокаций ρ от расстояния до центра области контакта R :

— экспериментально обнаруженное распределение; — — — гипотетическое распределение, соответствующее односторонней деформации

пластического течения, предшествующего разрушению мостика сварки, приводит к развитию деформации в некоторой конечной области. В результате зарождение дислокаций имеет место не только на самой границе раздела двух материалов, но и в подповерхностной области.

Можги и др. [8] изучили поведение дислокаций, возникающих в алюминиевой фольге толщиной 450 нм (4500 Å), после адгезионного взаимодействия с острой иглой. Нагрузка составляла $1-200 \times 10^{-6}$ Н, а сами исследования проводились с помощью электронного микроскопа. Их результаты приведены на рис. 3.10 в виде схематической зависимости плотности дислокаций от расстояния до центра области контакта. Экспериментальные данные свидетельствуют о постепенном понижении плотности дислокаций по мере удаления от центральной области $\alpha 0 \alpha$. Исходя из данных, приведенных на рис. 3.9, следовало бы ожидать резкого уменьшения плотности дислокаций при удалении на определенное расстояние от области контакта. Действительно, там, где действующая сила недостаточна для пластического формоизменения, плотность дислокаций не изменяется. Распределение дислокаций для описанного случая пока-

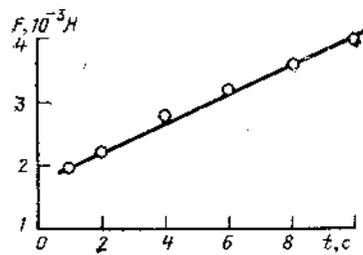


Рис. 3.12. Влияние времени формирования адгезионного соединения на его прочность F . Контактующие материалы: золото (плоскость (111)) и сплав меди с 5% алюминия. Усилие формирования адгезионного соединения $2 \cdot 10^{-4}$ Н

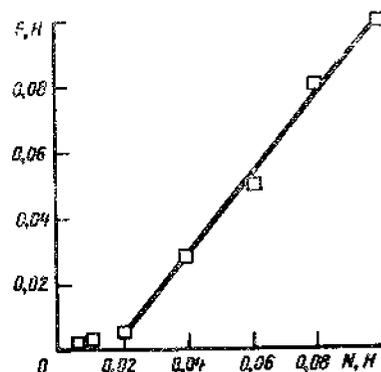


Рис. 3.11. Зависимость адгезионного взаимодействия F от нагрузки N , приложенной при формировании адгезионного соединения. Контактующие материалы: плоскость (111) золота и плоскость (011) никеля. Остаточное давление $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па, время контакта 10 с, температура 23°C

зано пунктирной линией. Единственным возможным объяснением экспериментально наблюдаемой зависимости является неоднородность пластической деформации в приконтурной области. В частности, фактически наблюдалась суммарная плотность дислокаций по поперечному сечению образца, а распределения дислокаций на разных расстояниях от контактной поверхности могут существенно отличаться друг от друга.

Площадь мостиков сварки, возникающих на пятнах фактического касания, определяется рядом параметров, в том числе приложенной нагрузкой. Если нагрузка вызывает напряжения, превышающие предел упругости одного из контактирующих материалов, начинается пластическая деформация, которая приводит к росту площади мостика сварки и увеличению его несущей способности. Рост площади мостика сварки прекращается с достижением необходимого уровня несущей способности. Зависимость силы адгезионного взаимодействия от первоначально приложенной сжимающей нагрузки объясняется увеличением площади фактического контакта и соответственно числа взаимодействующих пар атомов. Это утверждение наглядно иллюстрируется зависимостью между прочностью адгезионного соединения золота и никеля и усилием его формирования, которая приведена на рис. 3.11. Как следует из рисунка, для нагрузок P , превышающих 0,02 Н, характерна линейная зависимость между прочностью соединения и усилием его формирования. Сходные зависимости имеют место при исследовании широкого класса материалов с различными физико-химическими свойствами. Время действия сжимающей нагрузки на рис. 3.9 и 3.11 было выбрано равным 10 с, чтобы успели произойти пластическая деформация приконтактной области и сопутствующие релаксационные процессы. На рис. 3.12 показана зависимость адгезионного взаимодействия от времени его формирования. В качестве контактирующих материалов использовались монокристалл золота с ориентацией исследуемой плоскости (111) и сплав меди с алюминием (5% алюминия). Усилие формирования адгезионного соединения было таким же, как и на рис. 3.9, т. е. $2 \cdot 10^{-4}$ Н. Следует отметить, что дальнейшее увеличение времени контакта не приводит к существенному росту адгезионного взаимодействия; кривая зависимости $F = F(t)$ становится параллельной оси абсцисс. Таким образом, при проведении экспериментов по исследованию адгезионного взаимодействия необходимо учитывать релаксационные процессы и характерное время их протекания.

3.3. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ НА АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

До разработки экспериментального оборудования для исследования атомарной структуры поверхностей специалисты по трению, а также по коррозии и катализу предполагали, что небольшие концентрации примесных атомов в объеме материала не сказываются

на поверхностных явлениях. Специалист, работающий с железом, чистота которого равна 99,9%, вправе ожидать, что поверхность материала практически полностью состоит из атомов железа. Однако тщательные исследования высокочистых металлов (полученных тройной зонной очисткой и содержащих лишь несколько атомов примеси на 1 млн. атомов металла), показали, что столь незначительной примеси достаточно для существенного изменения ряда свойств металла. Особенно сильные изменения могут претерпевать поверхностные свойства. В последние годы в научной периодике появились первые сообщения о такого рода эффектах.

Выше уже обсуждалось явление сегрегации серы и углерода к поверхности железа и приведены данные, показывающие, что объемной концентрации этих примесей в несколько атомов на 1 млн. атомов металла достаточно для значительного изменения адгезионных характеристик.

Рассмотрим процессы поверхностной сегрегации в сплавах на основе меди, которые широко используются в узлах трения, так как обладают удачным сочетанием физико-химических свойств.

На рис. 3.13 приведены результаты исследования адгезионных характеристик медных сплавов в зависимости от концентрации легирующих элементов. Контртелом адгезионной пары являлся монокристалл золота. Следует отметить, что добавка 1% алюминия к меди увеличивает адгезионное взаимодействие от $8 \cdot 10^{-4}$ Н до более чем $4 \cdot 10^{-3}$ Н, т. е. в 5 раз. Дальнейший рост концентрации алюминия не влияет на адгезионное взаимодействие. Взаимодействие плоскости (111) золота с плоскостью (111) алюминия (для алюминия это плоскость низкой поверхностной энергии и высокой плотности атомов) имеет примерно то же значение, что и взаимодействие с плоскостью (111) сплава медь—1% алюминия. Это означает, что сплав меди с добавкой 1% алюминия с точки зрения адгезионных характеристик ведет себя, как чистый алюминий.

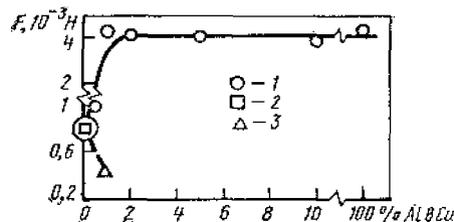


Рис. 3.13. Зависимость силы адгезионного взаимодействия F плоскости (111) золота и плоскости (111) меди, а также медных сплавов от объемной концентрации легирующего элемента. По оси абсцисс отложена концентрация легирующего элемента в атомарных процентах:

1 — сплав Cu — Al; 2 — сплав Cu — Sn после ионного распыления; 3 — сплав Cu — Sn после нагрева до 200°C .

Добавка к меди 1% олова понижает адгезионное взаимодействие с $8 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ Н. Такое снижение наблюдается после кратковременного нагрева сплава до 200°C . Распыление поверхностного слоя пучком ионов аргона восстанавливает адгезионное взаимодействие до $8 \cdot 10^{-4}$ Н.

Приведенные результаты вызывают естественный вопрос: каким образом столь малая добавка алюминия к меди радикально изменяет адгезионные характеристики материала и почему сплав меди с алюминии-

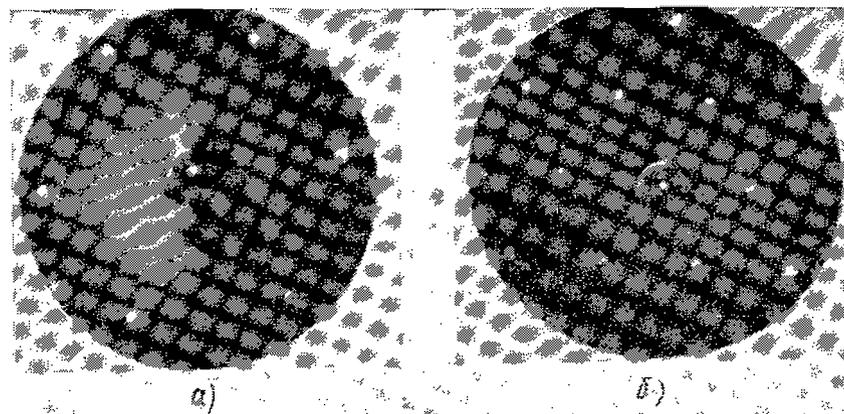


Рис. 3.14. Дифрактограммы медленных электронов, полученные с поверхности сплавов медь — алюминий:

а — 5%-ый сплав алюминия; б — 10%-ый сплав алюминия

ем ведет себя как чистый алюминий? Сходные вопросы возникают и при анализе экспериментов со сплавами, содержащими олово.

Ответ получен при исследовании указанных металлов методами дифракции медленных электронов и оже-электронной микроскопии. Была получена серия снимков дифракции медленных электронов поверхностями медных сплавов с различным содержанием алюминия. Картина дифракции медленных электронов на поверхности чистой меди состоит из шести рефлексов, имеющих гексагональную симметрию. Дифракционные картины поверхности сплавов, содержащих 5 и 10% алюминия, приведены на рис. 3.14. Шесть ярких дифракционных пятен с гексагональной симметрией расположения (см. рис. 3.14, а) характерны для плотноупакованной грани (111) гранцентрированного кубического кристалла. Других рефлексов для плоскости (111) меди наблюдать не должно. Однако тщательный анализ этой дифрактограммы позволяет обнаружить зарождение новой системы рефлексов, расположенных ближе к центру снимка.

Дифрактограмма с поверхности сплава, содержащего 10% алюминия, представлена на рис. 3.14, б. На ней отчетливо видны шесть дополнительных рефлексов.

Оже-электронная спектроскопия сплава медь — алюминий позволила обнаружить существенные изменения в концентрации алюминия на поверхности при нагреве материала. На рис. 3.15 приведены зависимости поверхностной концентрации алюминия от температуры нагрева образцов. По оси ординат отложено отношение пика алюминия, к пику меди. Данные рис. 3.15 показывают, что при нагреве образца алюминий перемещается к поверхности твердого тела. Сегрегация проявляется уже при добавке 1% алюминия; рост

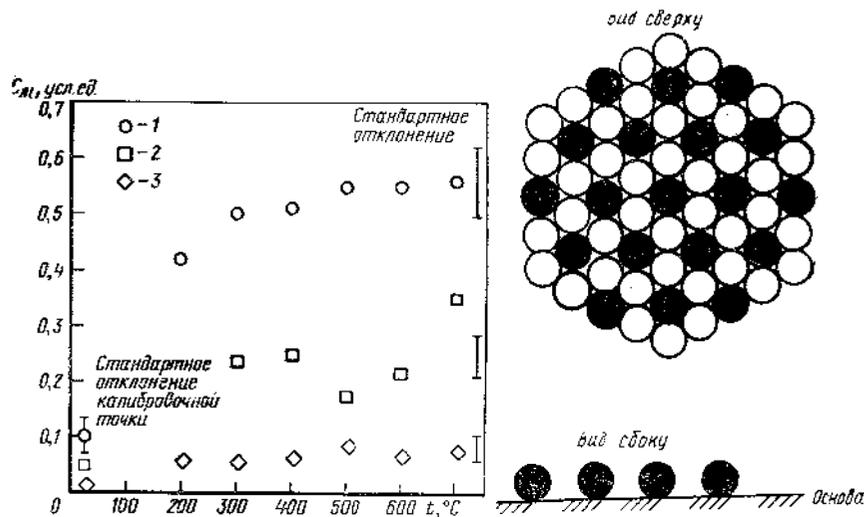


Рис. 3.15. Увеличение концентрации алюминия на поверхности медного сплава при нагреве:

1 — сплав, содержащий 10% алюминия; 2 — сплав, содержащий 5% алюминия; 3 — сплав, содержащий 1% алюминия. По оси ординат отложено отношение алюминия, отнесенный к меди при 60,2 эВ. Предварительная обработка поверхности заключалась в ионном распылении. 30-минутный нагрев и охлаждение до комнатной температуры

Рис. 3.16. Поверхностная сегрегация алюминия в сплаве медь — алюминий. Атомы алюминия изображены черными кружками, основы — белыми

концентрации алюминия до 5 и 10% приводит к более интенсивной сегрегации и обогащению поверхностных слоев алюминием.

Структура поверхности сплава медь — алюминий с учетом сегрегации алюминия схематически изображена на рис. 3.16. В основу схемы положены результаты экспериментальных исследований, приведенные на рис. 3.14 и 3.15. На верхнем рисунке изображено взаимное расположение атомов меди (светлые кружки) и алюминия (темные кружки) на поверхности. Атомы алюминия распределены практически равномерно относительно атомов основы. На нижнем рисунке хорошо видно, что в результате сегрегации к поверхности наружный слой образован атомами алюминия. В отличие от нижележащих плоскостей, образованных атомами меди, наружный слой не является плотноупакованным.

Приведенная модель строения поверхности позволяет легко объяснить адгезионные свойства сплава медь — алюминий (см. рис. 3.13). Небольшой нагрев образца в вакууме вызывает сегрегацию атомов алюминия к поверхности. При образовании адгезионного соединения атомы поверхностного слоя золота взаимодействуют с атомами алюминия, т. е. образуется структура типа сэндвича. По существу получается адгезионное соединение золото — алюминий.

3.6. Поверхностная сегрегация легирующего элемента в некоторых сплавах

Сплав	Отношение поверхностной концентрации атомов к объемной	Атомный радиус элементов, вычисленный по данным о расстоянии между ближайшими соседями атомами в решетке, Å и их
Cu — 1 % Al	6,5	Sn — 2,556 — ГЦК Al — 2,862 — ГЦК Sn — 3,022 — тетрагональная Fe — 2,481 — ОЦК
Cu — 5 % Al	4,5	
Cu — 10% Al	3,1	
Cu — 1 % Sn	15,0 ± 2	Fe — 2,481 — ОЦК
Fe — 10% Al	8,0	

Примечание. Атомный радиус легирующего элемента в первом приближении определяет степень искажения решетки материала основы.

Результаты исследования сил адгезионного взаимодействия (см. рис. 3.13) полностью подтверждает сделанный вывод.

Легирование меди оловом, как видно на рис. 3.13, приводит к снижению адгезионного взаимодействия. Анализ структуры поверхностных слоев методами дифракции медленных электронов и оже-электронной спектроскопии показал, что олово также сегрегирует к поверхности сплава. Однако присутствие на поверхности атомов олова приводит к обратному эффекту — снижению адгезионного взаимодействия. Фактически в случае олова сегрегация носит даже более интенсивный характер, чем в случае алюминия, что подтверждается данными табл. 3.6. Для медного сплава, содержащего 1% олова, отношение поверхностной концентрации атомов олова к их объемной концентрации равно 15, а для сплава медь — 1% алюминия — 6,5.

Изложенные результаты с одной стороны со всей очевидностью показывают высокую чувствительность адгезионных характеристик к химическому составу материала, а с другой — открывают путь к управлению этими характеристиками.

В табл. 3.6 приведены также данные для сплава железа с алюминием, свидетельствующие об интенсивной сегрегации атомов алюминия к поверхности железа. Отношение поверхностной и объемной плотностей атомов алюминия равно 8. Результатом поверхностной сегрегации является увеличение адгезионного взаимодействия.

Сегрегация в сплавах медь — алюминий, медь — олово, железо — алюминий носит необратимый характер. Переместившийся на поверхность сплава атом легирующего элемента можно удалить лишь посредством распыления поверхностного слоя. Попытки вернуть его внутрь кристалла, например посредством нагрева, оказываются безуспешными.

Вместе с тем существуют случаи обратимой сегрегации, когда снижение температуры или степени напряженно-деформированного состояния материала приводит к возврату атома легирующего эле-

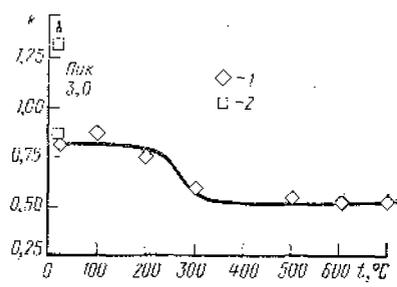


Рис. 3.17. Зависимость коэффициента адгезии пары золото—сплав Fe—Si от температуры. Объемная концентрация атомов кремния 6,5%; контакт осуществлялся по плоскости (111) золота и плоскости (110) сплава при нагрузке 10^{-2} Н и остаточном давлении 10^{-4} Па:

1 — коэффициент адгезии при повышении температуры; 2 — коэффициент адгезии после охлаждения

мента с поверхности внутрь кристалла. Обратимая сегрегация наблюдается в сплаве железо—кремний. При нагреве кремний перемещается к поверхности сплава, а при охлаждении возвращается в объем материала. С целью изучить влияние сегрегации кремния на адгезионные характеристики железа было исследовано адгезионное взаимодействие монокристалла золота (плоскость (111)) и монокристалла сплава железо—кремний (плоскость (110), являющаяся плоскостью плотной упаковки).

Результаты экспериментов со сплавом железо—кремний приведены на рис. 3.17 в виде зависимости коэффициента адгезии сплава Fe—Si от температуры. Для сравнения показано также значение коэффициента адгезии при контакте золота с чистым железом. При использовании чистого железа коэффициент адгезии равен 3, а добавка 6,5% олова снижает его значение до 0,8. Сегрегация олова к поверхности сплава происходит при температуре 300°C, когда этот процесс становится термодинамически выгодным. Аналогичный результат можно получить посредством деформации сплава. «Заморозить» кремний на поверхности сплава можно, если при температуре 300°C привести поверхность в соприкосновение с кислородом. Вероятным механизмом эффекта является образование окиси кремния, так как химически связанный кремний не имеет возможности вернуться внутрь материала.

Изложенные результаты анализа поверхностной сегрегации можно резюмировать следующим образом. Поверхностная сегрегация легирующих элементов может существенно изменять эксплуатационные характеристики пар трения. Анализ сегрегации особенно усложняется в тех случаях, когда процесс оказывается обратимым. При обратимой сегрегации локального повышения температуры на пятнах фактического контакта при трении оказывается достаточным для развития сегрегации, тогда как анализ поверхностей до или после фрикционного взаимодействия не обнаруживает ее обогащения легирующими элементами. На сегодня не установлено, почему в одних случаях сегрегация носит обратимый характер, а в других — необратимый.

3.4. АДГЕЗИЯ И ЧИСТОТА ПОВЕРХНОСТИ

Уже было установлено, что контакт атомарно-чистых поверхностей приводит к интенсивному адгезионному взаимодействию. Попробуем проанализировать влияние на этот процесс примесей, в частности фрагментов окисного слоя.

Рассмотрим сначала случай контакта атомарно-чистой поверхности с окисленной. На рис. 3.18 приведены дифрактограммы медленных электронов с поверхности (011) отожженного железа, контактировавшего с окисленными никелем и танталом. Чтобы обеспечить чистоту поверхности железа, перед адгезионным взаимодействием проводилась ее ионная очистка. Дифрактограмма с поверхности (011) чистого железа должна состоять из четырех рефлексов, образующих прямоугольник. После контакта с окисленным никелем на дифрактограмме появляется серия дополнительных рефлексов. Аналогично контакт с окисленным танталом приводит к появлению двух дополнительных рефлексов.

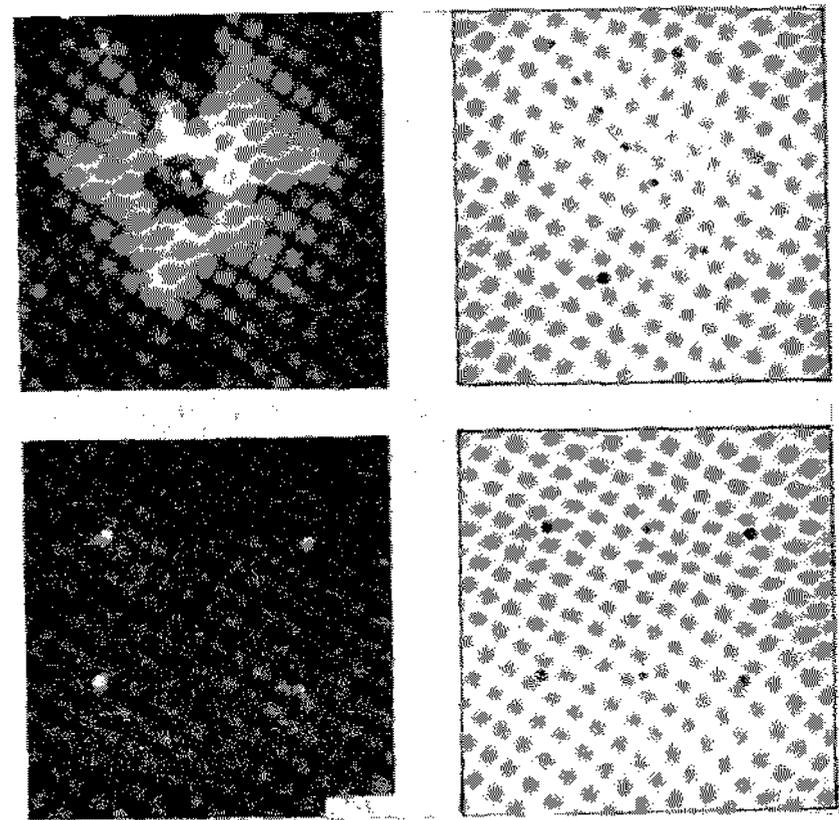


Рис. 3.18. Дифрактограммы медленных электронов с поверхности (011) железа после контакта с никелем и танталом

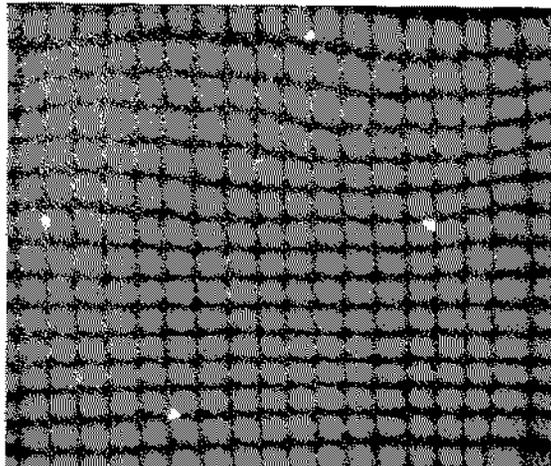


Рис. 3.19. Дифрактограмма медленных электронов, полученная с атомарно-чистой поверхности (011) железа

Оже-электронная спектроскопия показала наличие кислорода на поверхности железа после контакта с окисленными металлами. Таким образом, несмотря на то, что окислы никеля и тантала отличаются высокой стабильностью, часть кислорода переносится на поверхность железа, и, следовательно, адгезионные процессы влияют на химический состав поверхности.

Наличие поверхностных пленок изменяет не только адгезионные характеристики, но и деформируемость материала. Снижение деформируемости может оказаться весьма значительным. Важной поверхностно-активной примесью с точки зрения анализа трения является сера. Дело в том, что сера присутствует в качестве присадки или примеси во многих смазочных материалах, металлах, может входить в состав окружающей среды. Необходимо также учитывать рассмотренное выше явление сегрегации серы к поверхности некоторых металлов, в частности сталей. Рассмотрим подробнее ее влияние на структуру и свойства поверхностных слоев сталей.

Мы уже обсуждали структуру поверхности (011) чистого железа и отмечали, что дифракция на ней медленных электронов приводит к появлению четырех рефлексов (рис. 3.19). Для выяснения связи между адсорбционными явлениями на поверхностях и их адгезионными свойствами исследуемые образцы железа помещались в атмосферу сероводорода. Адсорбция сероводорода на поверхности железа происходит с диссоциацией молекулы на серу и водород, который выделяется в свободном состоянии. На поверхности железа при этом формируется пленка сульфидов. Наличие такой пленки подтверждается дифрактограммами (рис. 3.20). Одна из приведенных дифрактограмм получена до адгезионного взаимодействия железных образцов между собой, другая — после. Последующие вследствие контакта изменения структуры весьма незначительны. При наличии развитого адгезионного взаимодействия

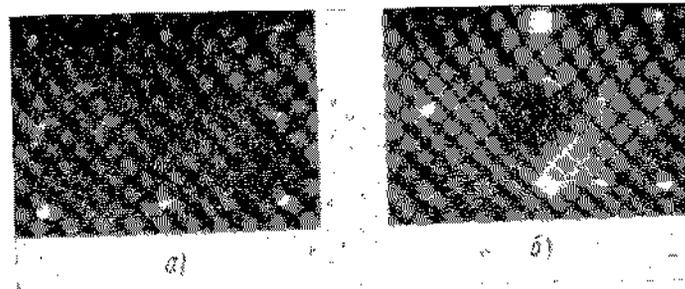


Рис. 3.20. Дифрактограмма медленных электронов, полученная с поверхности (001) железа, содержащей адсорбированные атомы серы:

а — до контакта; б — после контакта. Углы форкирования адгезионного соединения $3,5 \cdot 10^{-3}$ Н

и пластической деформации поверхностных слоев в процессе разрушения адгезионного соединения следовало ожидать гораздо больших изменений структуры и соответствующей дифрактограммы. Сера является эффективным ингибитором адгезии и деформации поверхностей при трении. Адгезионное взаимодействие сера предотвращает даже лучше, чем кислород. К такому выводу приводят данные рис. 3.21, касающиеся зависимости прочности адгезионного соединения и усилием его формирования. В одном случае взаимодействие шло между окисленными образцами, в

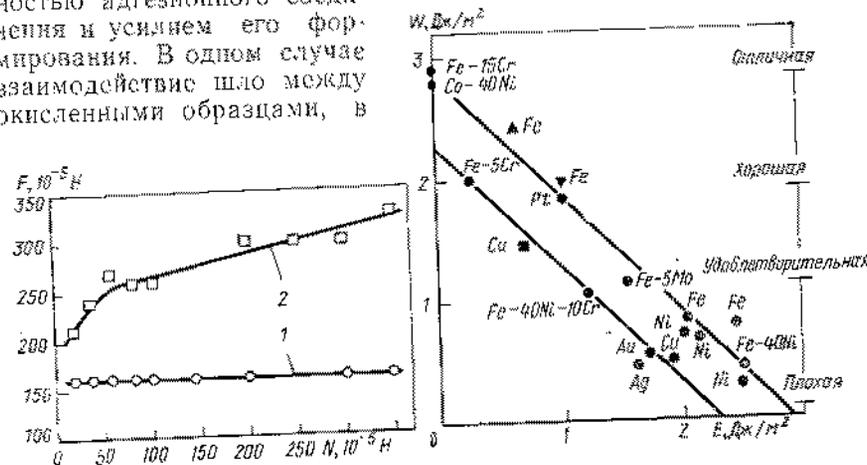


Рис. 3.21. Влияние серы (1) и кислорода (2) на адгезионное взаимодействие двух поверхностей (011) железа. Диаметр контактирующих поверхностей 3 мм, время контакта 10 с. Сера и кислород образуют на поверхности структуру типа с (2x4)

Рис. 3.22. Обратно пропорциональная зависимость между работой разрушения адгезионного соединения W и свободной энергией границы раздела E . Показанные на графике экспериментальные точки соответствуют контакту металлов с металлами. Сплошные линии показывают границы разброса данных. На правой вертикальной оси приведена качественная градация адгезионного взаимодействия

другом — между сульфидированными. Параметры адгезионного процесса выбирались таким образом, чтобы обеспечить равную плотность кислорода и серы на поверхности железа. Адгезионное взаимодействие поверхностей, покрытых серой, оказывается значительно слабей, чем поверхностей, покрытых кислородом. Более того, рост нормальной силы N приводит к быстрому разрушению пленки адсорбированного кислорода, контакту ювенильных поверхностей металла и увеличению силы взаимодействия между поверхностями. Пленка, образованная атомами серы, оказывается значительно более прочной и эффективно предотвращает контакт металлических поверхностей во всем исследованном диапазоне нагрузок. Приведенные результаты свидетельствуют также об эффективности методов ДМЭ и ОЭС при исследовании экраняющих характеристик адсорбционных слоев.

Несмотря на высокую эффективность адсорбции серы с точки зрения предотвращения адгезии, она вытесняется с поверхности кислородом. Следовательно, энергии взаимодействия между собой атомов железа и серы, а также железа и кислорода — сравнимые величины.

Для целого ряда узлов трения характерен контакт металлов с керамикой или карбидами (например, карбидом титана, железа, нольфрама). Поэтому большой практический интерес представляет изучение взаимодействия металлов с перечисленными материалами и, в более общем случае, — с неметаллами. Подобные исследования были проведены Хондросом [9] в целях установления природы и силы адгезионной связи между чистыми металлами или сплавами и керамическими материалами. Он, в частности, попытался установить взаимосвязь адгезионного сродства материалов со свободной энергией границы раздела. Хондросу удалось показать, что хорошая адгезия характерна для систем, обладающих минимальной свободной энергией границы раздела. При этом абсолютное значение сил адгезионного взаимодействия металлов с карбидами и окислами может изменяться в весьма широких пределах. Часть результатов Хондроса приведена на рис. 3.22 в виде зависимости между работой разрушения адгезионного соединения и свободной энергией границы раздела. В качестве неметаллов использовались окись алюминия (Al_2O_3), двуокись кремния (SiO_2), окись железа (FeO) и карбид железа (Fe_3C).

При контакте с окисью алюминия благородных металлов (медь, серебро, золото) адгезионное взаимодействие незначительно, поскольку для этих сочетаний материала характерно большое значение свободной энергии границы раздела. Гораздо большие значения адгезионного взаимодействия наблюдаются для железа и его сплавов с хромом. Увеличение концентрации хрома приводит к росту адгезионного взаимодействия. Аналогичное влияние оказывает легирование железа молибденом, но прирост адгезионного взаимодействия в этом случае не столь существен. Хороших результатов можно достичь, легируя железо алюминием, поскольку алюминий обладает большим сродством к своему окислу. В ряде при-

кладных задач требуется обеспечить высокую адгезию между металлом и керамикой, но в парах трения адгезионное средство, как правило, нежелательно и возникает задача уменьшения адгезии. Умение управлять адгезионными характеристиками (например, подбирая химический состав сплава) позволяет решать подобного рода задачи.

3.5. АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры находят все возрастающее применение в качестве материала для узлов трения. Их отличительными особенностями являются низкие значения коэффициента трения, интенсивности изнашивания, адгезионного взаимодействия. Практическое применение находит большое количество различных полимеров, но особенное распространение получили полиэтилен высокого давления, полиимид, политетрафторэтилен.

Механизм адгезионного взаимодействия. Длительное время механизм адгезионного взаимодействия полимеров оставался нераскрытым. Выдвигались различные гипотезы, однако не одна из них не давала всестороннего объяснения.

Одними из первых исследователей адгезионных свойств полимеров явились Боуден и Тейбор [10], столкнувшиеся с вопросом о механизме адгезионного взаимодействия при анализе фрикционных характеристик полимерных материалов. Они показали, что в случае контакта полимеров с металлами разрушение контактирующих поверхностей чаще всего происходит по объему полимера. С аналогичной ситуацией мы сталкивались при анализе адгезионного взаимодействия металлов. Когезионный характер разрушения приводит к фрикционному переносу.

Рассмотрим кратко основные теории адгезии полимеров. В основе механической теории адгезии лежит предположение о заполнении и обволакивании полимером поверхностных дефектов строения контактирующей поверхности. Такой механизм адгезионного взаимодействия решающую роль играет в весьма ограниченном числе случаев, а именно при контакте тел с развитой топографией поверхности. Примерами служат необработанный поверхность древесины, картон, ткани и др. При механической адгезии важное значение приобретают реологические свойства полимера, например его вязкость.

Адсорбционная теория в качестве определяющего процесса адгезии рассматривает адсорбцию макромолекул полимера на поверхности металла. Чаще всего имеет место физическая адсорбция за счет сил Ван-дер-Ваальса, но известны и случаи образования хемосорбционной связи. Рассматриваемая теория предполагает сохранение границы раздела между контактирующими фазами.

Определенное распространение получила диффузионная теория адгезии, предполагающая диффузию макромолекулы полимера

внутри контактирующего материала. При этом граница раздела фаз как таковая перестает существовать. Последовательным сторонником диффузионной теории является С. С. Воюцкий [11]. Большинство его исследований относится к случаям аутогенеза, т. е. к контакту двух одноименных материалов. В частности, при исследовании адгезионного взаимодействия каучуков при повышенных температурах С. С. Воюцкий установил, что прочность адгезионной связи возрастает с увеличением времени формирования контакта, температуры и давления, уменьшением молекулярной массы и добавкой пластификаторов. К снижению прочности адгезионного соединения приводят образование поперечных связей в материале [11].

Развитие диффузионных процессов в случае контакта одноименных полимеров при повышенной температуре представляется вполне вероятным. К сожалению, число прямых экспериментальных подтверждений диффузии на границе раздела двух полимеров невелико. Более надежные данные относятся к случаям самодиффузии макромолекул в объеме материала [12]. Вместе с тем не видно причин, которые мешали бы экстраполировать эти результаты на случай контактного взаимодействия твердых тел. Значительно менее вероятно развитие диффузионных процессов на границе раздела двух различных полимеров, например полиэтилена и эпоксидной смолы.

Некоторые исследователи, в частности Б. В. Дерягин и В. П. Смилга [13], развивают электростатическую теорию адгезии полимеров. В основе этой теории лежит гипотеза о переходе электронов с одной контактирующей поверхности на другую и образовании двойного электрического слоя вдоль границы раздела поверхностей. В основе электрической теории адгезии лежит тот экспериментально наблюдаемый факт, что при разрушении адгезионного соединения вновь образующиеся поверхности полимеров имеют электрический заряд противоположного знака. Однако нет уверенности, что двойной электрический слой возникает при формировании адгезионного соединения, а не в процессе его разрушения.

Хотя в тех или иных конкретных случаях может преобладать один из перечисленных выше механизмов образования адгезионного соединения, наиболее универсальным является образование связей, аналогичных связям при контакте металлов. Биккерман, являющийся приверженцем деформационной теории трения, при объяснении фрикционного взаимодействия полимеров использует представления адгезионной теории [14]. Согласно Биккерману, сила притяжения между атомами или молекулами различных материалов, как правило, выше взаимодействия одноименных частиц, и адгезионное соединение между металлом и полимером разрушается по объему полимера.

Согласно расчетам Тейбора [15], для разрушения адгезионной связи между металлом и полимером с поверхностной энергией $3 \cdot 10^{-6}$ Дж/см² посредством отрыва требуется давление около

60 МПа. Этот результат согласуется с выводом Биккермана о высокой прочности связей на границе раздела.

Трудность определения природы сил связи между молекулами контактирующих полимеров связана с сильным влиянием на них состояния поверхности и состава окружающей среды. В качестве примера в табл. 3.7 приведены значения коэффициента адгезии между рядом материалов, в том числе полимерных. Для случая контакта с алмазом, стеклом, карбидами, металлами коэффициент адгезии примерно равен единице, а для поливинилхлорида и политетрафторэтилена — на несколько порядков меньше. Необходимо отметить, что приведенные значения получены в экспериментах, проводившихся на воздухе без предварительной очистки поверхности.

В экспериментах, проводимых на воздухе, трудно получить прямые доказательства проявления сил химической природы при адгезионном контакте полимеров. Вместе с тем хорошо известен следующий экспериментальный факт. Спирты обладают высокой энергией связи с поверхностью оксида алюминия, а адгезию алюминия к его оксиду можно значительно повысить введением в состав полимера гидроксильных групп. Результат является непосредственным доказательством роли химических взаимодействий в адгезии полимеров. Различие в значениях адгезионного взаимодействия полимеров можно показать даже при испытаниях в среде кислорода. На рис. 3.23 приведены результаты исследования температурной зависимости прочности адгезионного соединения между льдом и некоторыми материалами. Хорошо видно, что различие адгезионного взаимодействия обусловлено природой и структурой контактирующих материалов. В общем случае, для правильного понимания природы адгезионной связи необходима постановка экспериментов в вакууме на атомарно-чистых поверхностях.

Политетрафторэтилен. Иссле-

3.7. Адгезионное взаимодействие индия с некоторыми материалами [16]

Материал	Коэффициент адгезии
Алмаз	0,9-1
Стекло	1
Металлы	1
Карбид титана	1
Толстая пленка оксида на поверхности меди или серебра	1
Камешная соль	0,7
Пластмассы:	
полистирол, плексиглас	0,5-0,7
поливинилхлорид, полиэтилен	0,02
политетрафторэтилен	0

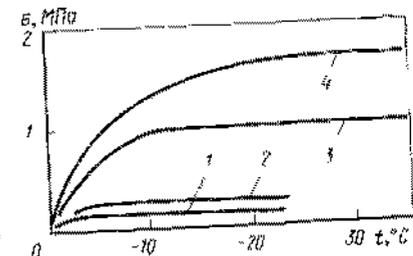


Рис. 3.23. Прочность адгезионной связи σ между льдом и некоторыми материалами:

1 — политетрафторэтилен; 2 — стевариновая кислота; 3 — полистирол; 4 — полиэтилен [17]

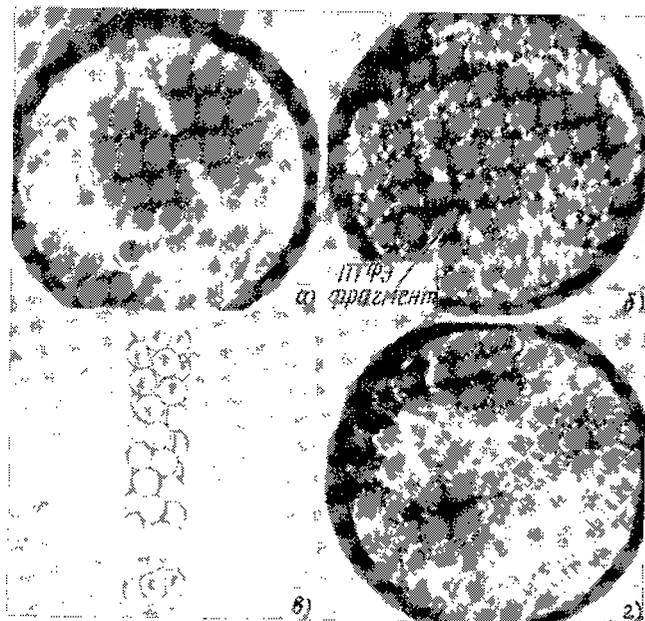


Рис. 3.24. Микрофотографии и схема к иллюстрации адгезии политетрафторэтилена на вольфраме:

а — изображение чистой поверхности вольфрама, полученное при помощи атомного микроскопа; б — поверхность вольфрама после контакта с ПТФЭ; в — строение молекулы ПТФЭ; г — поверхность вольфрама после испарения адсорбированных кластеров

дование контактного взаимодействия атомарно-чистых поверхностей вольфрама и политетрафторэтилена с помощью атомного микроскопа показало наличие интенсивного адгезионного взаимодействия. Этот результат резко противоречит данным, полученным при испытаниях на воздухе (см. табл. 3.8).

На рис. 3.24, а, б приведены изображения вольфрамовой иглы до и после контакта с ПТФЭ. Микрофотографии свидетельствуют о наличии переноса полимера на поверхность металла. Исследуемая поверхность вольфрама подвергалась предварительному сглаживанию под действием электрического поля. Это позволяет рассматривать ее в качестве атомарно-гладкой и исключить механическое сцепление контактирующих поверхностей как причину переноса.

Фрагменты молекулы ПТФЭ на поверхности твердого тела представляют собой кластеры из трех атомов. Считается, что при адгезии полимера в контакт с поверхностью металла входят атомы, расположенные на торце молекулы (рис. 3.24, в). Фактически речь идет об образовании связи между поверхностью вольфрама и группой CF_2 , поэтому перенос и идет кластерами из трех атомов. Анализ химического состава кластеров при испарении подтверждает наличие в них углерода и фтора. Оже-электронная микроско-

пия показывает, что с поверхностью металла связан атом углерода, находящийся на конце цепи.

Адгезионная связь между ПТФЭ и вольфрамом имеет ту же природу, что и межатомная связь в карбиде вольфрама. Точнее говоря, это химическое взаимодействие, поскольку в случае физической адсорбции частицы переноса не могли бы удержаться на поверхности вольфрамовой иглы при электрическом поле, необходимом для работы атомного микроскопа.

На рис. 3.24, г приведена фотография поверхности вольфрама после испарения пленки переноса ПТФЭ. Структура поверхности существенно отличается от исходной, приведенной на рис. 3.24, а, и свидетельствует о наличии значительной остаточной деформации поверхностного слоя. Этот вывод подтверждает химический характер связи при адгезии ПТФЭ. Сильное адгезионное взаимодействие между вольфрамом и ПТФЭ является неожиданным, поскольку поверхностная энергия ПТФЭ невелика.

Таким образом, при контакте ПТФЭ с вольфрамом сохраняется тенденция, характерная для адгезионного взаимодействия двух различных металлов; разрушение адгезионного соединения носит когезионный характер и происходит по объему менее прочного элемента пары.

Полиимид. Как уже отмечалось, полиимид широко применяется в узлах трения. Структура полиимида существенно отличается от структуры ПТФЭ, но при контакте с вольфрамом он ведет себя аналогично ПТФЭ. Структура поверхности вольфрама после адгезионного взаимодействия с полиимидом приведена на рис. 3.25. Частицы переносимого полиимида расположены над поверхностью вольфрама и имеют вид стержней. Наличие частиц переноса говорит о том, что когезионная прочность полиимида оказывается ниже прочности адгезионных связей.

Следует отметить, что на характер переноса большое влияние оказывает нагрузка формирования адгезионного соединения. Структуры переноса, приведенные на рис. 3.24, получены при небольших нагрузках. Увеличение нагрузки приводит к переходу от переноса трехатомных кластеров к переносу больших стержнеобразных фрагментов, аналогичных изображенным на рис. 3.25. По всей вероятности, это кусочки цепных молекул ПТФЭ, образующие нечто, напоминающее ворс на поверхности вольфрама. Природу и структуру фрагментов переноса полиимида объяснить труднее. Дело в том, что молекулы полиимида имеют кольцообразное строение и образование частиц переноса, приведенных на рис. 3.25, может быть связано с разрушением исходной структуры полимера при адгезии.

Аналогия между адгезией полимеров и металлов. Описанные выше эксперименты позволяют сделать вывод, что атомарно-чистые поверхности как полимеров, так и металлов при контактном взаимодействии образуют прочные адгезионные соединения. При адгезионном взаимодействии на воздухе силы сцепления определяются не только химической природой поверхностей, но и их механи-

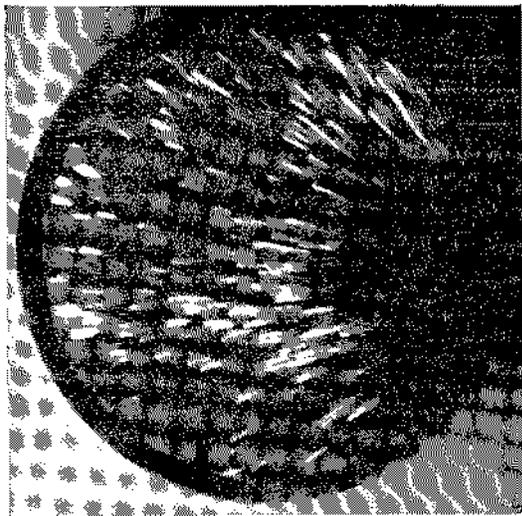


Рис. 3.25. Изображение поверхности вольфрама, полученное при помощи автоинного микроскопа после контакта с полиимидом. Снимок получен при напряжении 9,25 кВ и использовании He в качестве изображающего газа

ческими свойствами. При контакте металлов или при контакте металла с неметаллической поверхностью, обладающей высокой

прочностью, в области контакта имеют место значительные упругие и пластические деформации. При этом на пятнах фактического контакта происходит взаимодействие свежесформированных атомарно-чистых поверхностей и образуются адгезионные связи.

Атомарно-чистые поверхности возникают либо на обеих соприкасающихся поверхностях, либо на одной, менее прочной. Примером второго случая является адгезионное взаимодействие индия с некоторыми металлами (см. табл. 3.8). Индий легко деформируется пластически, что приводит к разрушению поверхностной пленки окисла индия [16]. При контакте с материалами, имеющими большой модуль упругости (карбид вольфрама или железа), пластическое течение испытывает в основном индий и свежесформированные поверхности этого металла взаимодействуют с окислом железа или карбидом вольфрама. Если индий взаимодействует с мягкими металлами (свинец, кадмий, цинк), пластическое течение имеет место в обоих металлах. В описанных случаях коэффициенты адгезии могут принимать большие значения даже на воздухе. Атомарно-чистая поверхность индия образуется и при контактом взаимодействии его с кристаллами существенно иной химической природы, например каменной соли.

При контакте индия с полимером (ПТФЭ или полиэтиленом) поверхностную пленку на полимере разрушить весьма сложно в связи с малым пределом текучести обоих контактирующих материалов. Фактически происходит пластическое течение поверхностных слоев без разрушения разделяющих прослоек. Прослойки образованы окисными слоями и пленками адсорбированных компонентов окружающей среды, к примеру, влаги. При контакте с высокопрочным материалом, например с карбидом вольфрама, картина резко изменяется, поскольку поверхностная пленка окисла на пятнах фактического контакта разрушается.

В вакууме пленка металлического окисла может сдираться. Острые иглы, используемой в автоинном микроскопе, имеет радиус 50—100 нм (500—1000 Å) и может рассматриваться в первом приближении атомарно-гладким. Таким образом, можно предположить, что контакт с ПТФЭ происходит не по отдельным пятнам фактического контакта, а равномерно по всей контактной поверхности. Это подтверждается и относительно однородным распределением перенесенных кластеров (см. рис. 3.24, б). Несмотря на отсутствие концентраторов напряжения в виде поверхностных шероховатостей, происходит образование химической связи с ПТФЭ.

На воздухе полимеры, как правило, характеризуются слабым адгезионным взаимодействием. Усилить его можно, вводя в состав полимера полярные группы, склонные к образованию связей со вторым компонентом адгезионного соединения. Обратного эффекта можно добиться, вводя в состав полимера неполярные присадки, ослабляющие адгезионное взаимодействие. Снижения адгезии добиваются также введением химически активных присадок. Например, при наличии в полимере поверхностно-активных веществ типа органических кислот, возможна их адсорбция на поверхности контактирующего с полимером металла и снижение адгезионного взаимодействия. Молекулы кислоты выполняют роль смазки, а объем полимера служит резервуаром для нее. Таким образом, регулируя химический состав полимера, можно управлять его адгезионными характеристиками. При обсуждении адгезионных свойств металлов отмечалось, что они зависят от ряда параметров — кристаллической структуры, ориентации и др. Аналогичные выводы можно сделать и относительно полимеров, тем более что существуют общие закономерности формирования и изменения структуры

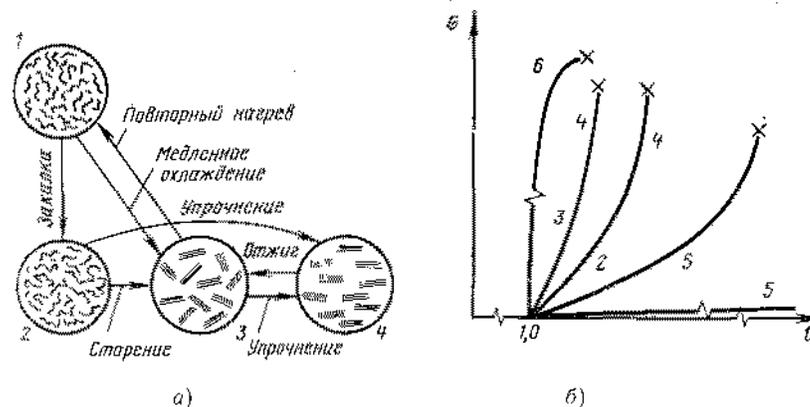


Рис. 3.26. Деформация линейного полимера:

1 — структурные изменения при термической и деформационной обработке; 2 — кривые истощения; 3 — удлинение; 4 — полимер в расплавленном состоянии; 5 — полимер в стеклообразном состоянии; 6 — кристаллический полимер; 7 — полимер с кристаллическим ориентированным строением; 8 — кривая деформации резаны; 9 — кривая деформации металла

твердых тел различных типов. Известно, что механические свойства любого твердого тела в широком диапазоне можно изменять, варьируя его температуру. Вместе с тем изменения механических свойств есть следствие изменений структуры.

На рис. 3.26 схематически показаны различные виды организации структуры линейного полимера и соответствующие кривые напряжение — удлинение. Цифрой 1 обозначено расплавленное состояние полимера, при котором отдельные молекулы ориентированы случайно. Закалка (т. е. быстрое охлаждение) образца приводит к формированию аморфной стеклообразной структуры, обозначенной цифрой 2, а медленное охлаждение полимера — к формированию кристаллической структуры (цифра 3).

Аналогичные явления справедливы и при охлаждении металлов. Быстрой закалкой можно получить аморфные металлы, а медленное охлаждение приводит к формированию обычных кристаллических структур. Необходимо отметить, что в большинстве случаев металлы обладают кристаллическим строением, ибо даже максимально достижимые скорости охлаждения слишком малы для получения аморфных структур*.

Полимер с кристаллическим строением подобно металлам при холодной деформации приобретает предпочтительную ориентацию молекул или текстуру. Устранить текстуру можно последующим отжигом. Холодная деформация полимера в стеклообразном состоянии приводит к рекристаллизации. В рекристаллизованном полимере могут возникнуть направления предпочтительной ориентации подобно тому, как это происходит с металлами. Изменение характера упорядочения молекул приводит к изменению его механических свойств. Это, в частности, хорошо видно на рис. 3.25, б. Для сравнения на рисунке приведены типичные кривые деформации металла и резины. Весь спектр кривых упрочнения полимера находится между ними.

Полимер в кристаллическом состоянии оказывается более прочным, чем в аморфном, а адгезионные свойства у кристаллического материала хуже. Насколько известно автору, детального анализа зависимости адгезионных характеристик полимера от его структуры до сегодняшнего дня проведено не было.

Полимер может характеризоваться той или иной степенью кристалличности, т. е. иметь в своем составе одновременно аморфную и кристаллическую фазы. Однако даже в случае полностью кристаллических полимеров сохраняется возможность изменения структуры кристаллов. Например, кристаллиты возникают при многократном изгибе молекулы полимера между поверхностями соседних слоев (рис. 3.27). Полимер с такой структурой по своим свойствам аналогичен материалам типа графита. Силы сцепления между соседними пластинками велики и сдвиг между ними происходит при незначительных напряжениях. Полимеры с ламеляр-

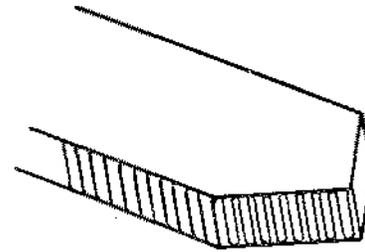


Рис. 3.27. Схематическое изображение ступенчатого ламелярного кристалла

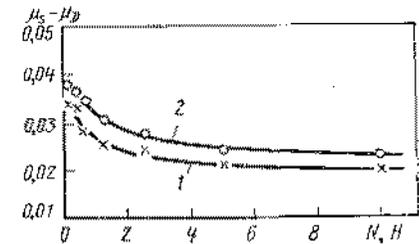


Рис. 3.28. Адгезионная составляющая силы трения при скольжении стальной полусферы радиусом 2,5 мм по поверхности ПТФЭ вдоль молекулярных цепочек (1) и перпендикулярно к ним (2)

ным строением имеют низкий коэффициент трения и характеризуются слабым адгезионным взаимодействием. Капитальные исследования влияния ориентации молекул на адгезионные свойства полимеров проведены Боуденом и Тейбором [17]. В частности, они поставили эксперименты по определению адгезионной составляющей силы трения при скольжении стальной полусферы по плоской поверхности ПТФЭ. Скольжение осуществлялось в двух направлениях: вдоль молекулярных цепочек полимера и в перпендикуляр-

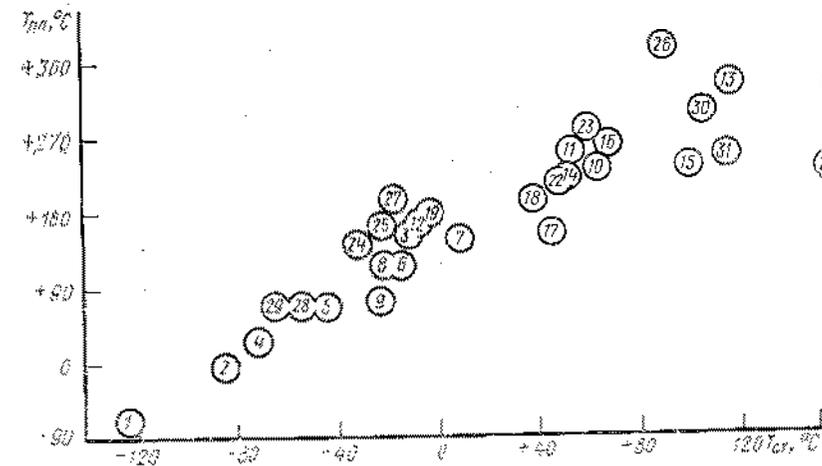


Рис. 3.29. Взаимосвязь между температурой плавления T_m и температурой стеклования T_g для ряда полимерных материалов:

1 — полидиметилсилоксан; 2 — цис-1,4-полибутадиен; 3 — транс-1,4-полибутадиен; 4 — цис-1,4-полиизопрен; 5 — транс-1,4-полиизопрен; 6 — полиэтилен; 7 — полипропилен; 8 — полибутен-1; 9 — полиэтилен-1; 10 — поли-3-метилбутен-1; 11 — коки-4-метилпентен-1; 12 — полиоксиметилен; 13 — политетрафторэтилен; 14 — полихлортрифторэтилен; 15 — изостатический полиэтилен; 16 — полиметилметакрилат; 17 — изостатический полиметилметакрилат; 18 — полибутилакрилат; 19 — изостатический полиакрилонитрил; 20 — бисфенолполикарбонат; 21 — поливинилкарбонат; 22 — нейлон 6; 23 — нейлон 66; 24 — поливинилпирролидон; 25 — винилпирролидон; 26 — поливинилхлорид; 27 — поливинилхлорид; 28 — полиэтиленоксид; 29 — полипропиленоксид; 30 — триацетат целлюлозы; 31 — полиметилвинилпропилен кетон

* В последнее время аморфные металлы получают методом резкого охлаждения.

ном направлении. Результаты экспериментов приведены на рис. 3.28, а в виде зависимости между адгезионной составляющей силы трения ($\mu_s - \mu_n$) и нормальной нагрузкой N . Кривая 1 соответствует скольжению вдоль молекулярных цепочек, а кривая 2 — поперечному скольжению. Разность значений силы трения во всем диапазоне нагрузок составила примерно 20%. Таким образом, как и в случае металлов, ориентация кристаллитов оказывает влияние на адгезию полимеров.

Фазовые переходы в полимерном материале также оказывают влияние на его адгезионные свойства. Типичным случаем фазового перехода в полимерах является переход от аморфного стеклообразного состояния к кристаллическому строению. При температуре стеклования происходит резкое изменение механических свойств материала; переход к кристаллическому строению приводит к росту прочностных характеристик полимера. Одновременно происходит изменение адгезионных свойств. Полимер в кристаллическом состоянии образует более прочные адгезионные соединения, чем в стеклообразном. Температура стеклования связана с рядом других химических характеристик материала, в частности с величиной температуры плавления. С увеличением температуры плавления возрастает и температура стеклования. Для большинства полимеров температура стеклования лежит в диапазоне от -120 до $+145^\circ\text{C}$. Взаимосвязь температур плавления и стеклования для некоторых полимерных материалов хорошо прослеживается на рис. 3.29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Obreimoff J. W. (Обреимов И. В.): The Splitting Strength of Mica. Proc. Roy. Soc. (London), ser. A, Vol. 127, no. 804, Apr., 1930, pp. 290—297.
2. Gilman, John J.: Direct Measurements of the Surface Energy of Crystals. J. Appl. Phys., vol. 31, no. 12, Dec. 1960, pp. 2208—2218.
3. Sargent, Lowrie B., Jr.: On the Fundamental Nature of Metal-Metal Adhesion. ASLE Trans., vol. 1, no. 4, Oct. 1978, pp. 285—290.
4. Muller, Erwin W.; and Tsong Yen T.: Field Ion Microscopy: Principles and Applications. American Elsevier Publishing Company, Inc., 1969.
5. Taylor, Norman J.: A LEED Study of the Epitaxial Growth of Copper on the (110) Surface of Tungsten. Surface Sci., vol. 4, 1966, pp. 181—194.
6. Van Der Merwe, Jan H.: Structure of Epitaxial Crystal Interfaces. Surface Sci., vol. 32, 1972, pp. 198—228.
7. Van Der Merwe, Jan H.; and Van Der Berg, N. G.: Misfit Dislocation Energy in Epitaxial Overgrowths of Finite Thickness. Surface Sci., vol. 32, 1972, pp. 1—15.
8. Maugis D.; et al.: Adhesion and Friction on Aluminum Thin Foils Related to Observed Dislocation Density. ASLE Trans., vol. 21, no. 1, Jan. 1978, pp. 1—19.
9. Hondros, E. D.: Precipitation Processes in Solids. To be published in ASTM-STP. See also Seah, M. P.: Surface Science in Metallurgy. Surface Sci., vol. 80, 1979, pp. 8—23.
10. Bowden, Frank P.; and Tabor, D.: The Friction and Lubrication of Solids. Part 2. Oxford Clarendon Press (London), 1964. (Опубликован русский перевод: Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. М.: Машиностроение, 1968. 544 с.)
11. Вошцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Гостехиздат, 1960.
12. Bueche, F.; Chasin, W. M.; and Debye, P.: The Measurement of Self-

Diffusion on Solid Polymers. J. Chem. Phys., vol. 20, no. 12, Dec. 1952, pp. 1956—1958.

13. Deryagin B. V. (Дерягин Б. В.), Smilga V. P. (Смилга В. П.): Present State of Our Knowledge About Adhesion of Polymers and Semiconductors. Proceedings of the Third International Congress of Surface Activity (Vortrage Originalfassung Kongress Grenzflachenaktive Stoffe, 3), vol. 2, 1960, pp. 349—367.

14. Bickerman, Jacob J.: Science of Adhesive Joints. Second ed., Academic Press, Inc., 1968.

15. Tabor, D.: Basic Principles of Adhesion. Reports on the Progress of Applied Chemistry, vol. 36, 1951, pp. 621—634.

16. Moore, A. C.; and Tabor, D.: Some Mechanical and Adhesive Properties of Indium. Brit. J. Appl. Phys., vol. 3, Sept. 1952, pp. 299—301.

17. Bowden, Frank P.; and Tabor, D.: Friction and Lubrication of Solids. Oxford Clarendon Press (London) 1950. (Есть русский перевод: Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка. М.: Машиз, 1960).

Трением называют сопротивление, возникающее в контакте твердых тел при перемещении (скольжении или качении) их относительно друг друга. На пятнах фактического контакта соприкасающихся тел действуют силы адгезионного взаимодействия, препятствующие тангенциальному перемещению. Наличие адгезионного взаимодействия приводит к необходимости рассматривать два вида трения — статическое и динамическое. Статическое трение (трение покоя) определяется как сопротивление, необходимое для начала движения, т. е. как прочность на срез мостиков сварки, возникающих в результате адгезионного взаимодействия. Динамическое трение — сопротивление, действующее между перемещающимися относительно друг друга материалами. В науке о трении часто используется термин „коэффициент трения“. Значение коэффициента трения определяется как частное от деления значения силы трения на значение нормальной нагрузки, приложенной к контактирующим поверхностям.

Много лет назад Боуден и Тейбор показали, что нагретые в вакууме поверхности железа интенсивно схватываются [1]. Несмотря на отсутствие в то время возможностей получить вакуум более высокий, чем 10^{-4} Па, и исследовать атомарный состав поверхностей, авторы правильно предположили, что возможность схватывания определяется в первую очередь очисткой контактирующих поверхностей. Сегодня мы можем с уверенностью утверждать, что исследованные в упомянутой работе поверхности были далеко от состояния атомарной чистоты. Как уже отмечалось, одним только нагревом не удается получить атомарно-чистые поверхности железа. Даже в железе, полученном тройной зонной очисткой, ничтожные объемные примеси при нагреве загрязняют поверхность*. Тем не менее, степень очистки поверхностей, достигнутая вакуумным отжигом, оказывалась достаточной для их схватывания при контактном взаимодействии.

Боуденом и Тейбором показано, что напуск в вакуумную систему небольшого количества кислорода приводит к снижению коэффициента трения. По мере увеличения давления кислорода (например, от 0,01 до 0,1 Па) происходит дальнейшее уменьшение коэффициента трения, но он все еще остается очень высоким. Для срав-

* Во время выполнения опытов Боудена и Тейбора железа такой степени чистоты не было.

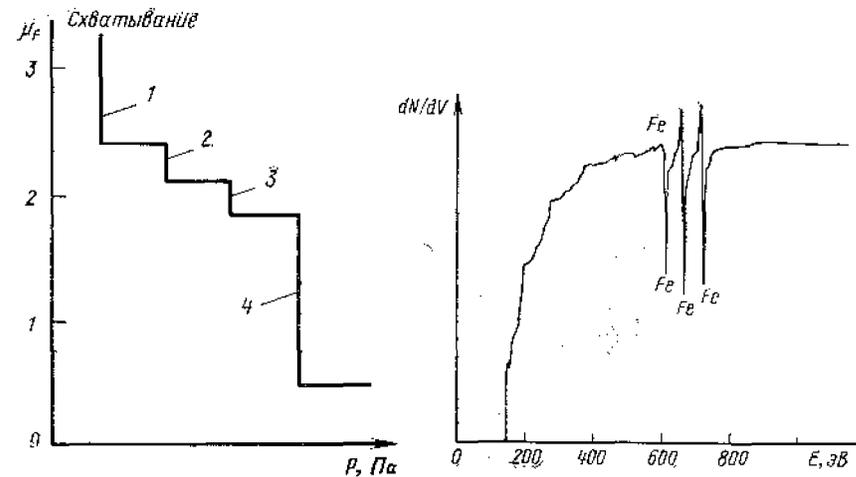


Рис. 4.1. Влияние кислорода на коэффициент трения μ_F поверхностей чистого железа [1]. Напуск кислорода до давления:

1 — $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па; 2 — 0,13 Па; 3 — 10² Па; 4 — через 15 ч после поднятия давления до 10^2 Па

Рис. 4.2. Спектр оже-электронов после адгезионного взаимодействия двух плоскостей (001) монокристалла железа

нения отметим, что в атмосферных условиях коэффициент трения скольжения железа по железу значительно ниже. Равновесное значение коэффициента в экспериментах Боудена и Тейбора достигалось лишь после 15 ч работы при давлении около 10^2 Па.

Зависимости, аналогичные приведенной на рис. 4.1, наблюдаются при фрикционном взаимодействии большинства металлов. Как правило, при трении в вакууме контактирующие поверхности интенсивно схватываются*. Результатом схватывания является перенос материала с одной поверхности на другую. Даже в контакте двух одинаковых металлов разрушение мостиков сварки чаще всего происходит не по границе раздела, а по объему контактирующих материалов. Степень влияния кислорода на фрикционные характеристики определяется активностью металла. Чем выше химическая активность металла, тем большего влияния кислорода следует ожидать. Например, титан отдает кислород сравнительно легко и при равных концентрациях кислорода в системе коэффициент трения титана изменяется значительно сильнее, чем меди или железа.

Повторение экспериментов Боудена и Тейбора на атомарно-чистых поверхностях (по данным методов ДМЭ и ОЭС) показало, что схватывание поверхностей железа происходит даже при отсутствии нормальной нагрузки. На рис. 4.2 приведен спектр оже-элек-

* Читателю можно рекомендовать по данному вопросу работу [18] списка лит. лит.

тронов с поверхности (001) монокристалла железа после контакта двух одноименных поверхностей. Отсутствие в спектре каких-либо пиков, кроме пиков железа, показывает, что концентрация поверхностных примесей не превышает 0,01 монослоя.

Нагрев железа, полученного методом тройной зонной очистки, до 900°C в вакууме не обеспечивает такой степени чистоты поверхности. В спектрах оже-электронов обнаруживаются пики, связанные с углеродом, серой или их комбинациями. Однако, как уже отмечалось, концентрация примесей слишком мала, чтобы помешать схватыванию поверхностей. Окружающая среда — важнейший фактор, определяющий фрикционные характеристики материалов. Коэффициент трения может изменяться от бесконечно высоких значений, что соответствует полной свариваемости поверхностей в вакууме, до значений, равных нескольким десятым, характерных для трения металлов в кислороде. В обычной атмосфере кислорода содержится достаточно, чтобы обеспечить окисление поверхностей большинства металлов. В результате их коэффициент трения скольжения при нормальных условиях находится в пределах 0,5—1,5, т. е. изменяется не очень сильно. В определенном смысле можно говорить о том, что кислород воздуха выполняет роль смазочной среды, снижающей коэффициент трения металлов. В гл. 5 будет показано, что кислород не только эффективно снижает адгезионное взаимодействие и коэффициент трения, но и влияет на износостойкость твердых тел.

Схватывание атомарно-чистых поверхностей металлов является следствием их высокой реакционной способности. Но что произойдет при контакте металла с твердым телом другой химической природы, например с алмазом? Алмаз — чрезвычайно твердый и хрупкий материал, тогда как металлы пластичны и легко деформируются. В контакте двух металлов увеличение нормальной нагрузки приводит к росту мостиков сварки и увеличению адгезионного взаимодействия. В случае контакта металла с алмазом можно ожидать, что хрупкая природа алмаза будет препятствием для образования прочного адгезионного соединения. На самом деле все происходит иначе. Адгезионные связи, возникающие на границе раздела, имеют химическую природу и зависят от химических свойств поверхности твердого тела, а не от объемных механических свойств материала. Для иллюстрации этого вывода на рис. 4.3 приведены зависимости коэффициента трения при скольжении алмаза в вакууме по поверхности пластины и меди. Данные заимствованы из работы [2], а впервые они были опубликованы в диссертационной работе Кенниона (Kenyon) в 1936 г. При трении на воздухе пары алмаз — пластина и алмаз — медь характеризуются коэффициентами трения 0,4 и 0,7 соответственно. В вакууме для обоих сочетаний материалов коэффициент трения значительно выше. Нагрев в вакууме приводит к еще большему возрастанию коэффициента трения для пары алмаз — платина и некоторому его снижению для пары алмаз — медь. Важным выводом из описанных исследований и анализа данных рис. 4.3 является влияние поверх-

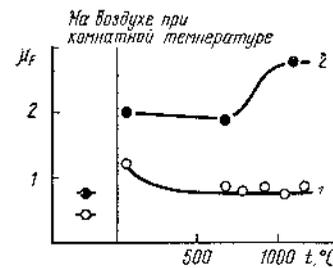


Рис. 4.3. Зависимость коэффициента трения μ_f алмаза в вакууме от температуры:

1, 2 — скольжение по поверхности соответственно меди и платины

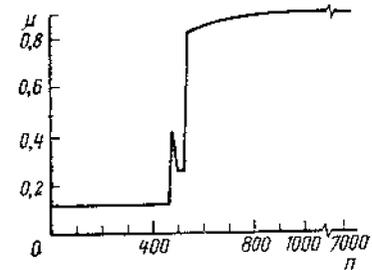


Рис. 4.4. Изменение коэффициента трения скольжения μ алмаза по алмазу с увеличением числа циклов n фрикционного взаимодействия. Один цикл соответствует проходу индентора в том или ином направлении. Давление остаточных газов $6,7 \cdot 10^{-7}$ Па

поверхности пленок на адгезионное взаимодействие между алмазом и металлом. Окисление поверхности приводит к уменьшению адгезионного взаимодействия и снижению коэффициента трения. Обсуждая результаты Кениона, Боуден и Тейбор делают вывод, что в контакте чистых поверхностей металла и алмаза адгезионное взаимодействие является величиной того же порядка, что и в контакте двух металлов.

Из результатов, приведенных на рис. 4.3, можно сделать вывод, что поверхности металлов в атомарно-чистом состоянии химически весьма активны и именно состояние поверхности металла (в его контакте с алмазом) определяет адгезионные и фрикционные характеристики пары трения. Это представляется вполне правдоподобным. Эксперименты со скольжением друг по другу двух алмазных поверхностей показали, что наличие поверхностных пленок влияет на коэффициент трения. На рис. 4.4 приведены данные Боудена и Хэнвелла [3], показывающие, что в начальный период фрикционного взаимодействия коэффициент трения чуть выше 0,1. Это соответствует результатам, полученным при трении на воздухе. Такое значение коэффициента трения можно объяснить наличием остаточных поверхностных пленок. Поскольку испытания проводились в вакууме около 10^{-7} Па, можно полагать, что указанные пленки являются хемосорбционными. Пленки, образовавшиеся в результате физической адсорбции, не могли бы сохраняться на поверхности при столь низком давлении.

Коэффициент трения не изменяется на протяжении примерно 500 циклов фрикционного взаимодействия. Это говорит о прочности адгезионной пленки и ее способности противостоять механическим напряжениям, возникающим на участках фактического контакта при трении. Разогрев поверхности вследствие деформационного тепловыделения оказывается недостаточным для десорбции поверхностных пленок. Получено можно отметить, что, чем выше энергия

хемосорбционной связи, тем сильнее следует нагревать поверхность для развития процесса десорбции. Эта закономерность позволяет экспериментально определять энергию адсорбционного взаимодействия. Температуру, при которой начинается десорбция, нетрудно найти с использованием масс-спектрометра.

После примерно 550 циклов фрикционного взаимодействия коэффициент трения алмаза возрастает до 0,8, а после 1000 циклов — до 0,9. Таким образом, разрушение поверхностных пленок, химическая природа которых не установлена авторами цитируемой работы, приводит к увеличению коэффициента трения почти на порядок. Учитывая сказанное, можно утверждать, что фрикционные характеристики алмаза, так же как и металлов, зависят от состава окружающей среды. Кристаллическая решетка алмаза, как известно, образована атомами углерода, а кислород и азот, присутствующие в атмосфере, склонны к адсорбции на углероде. В частности, кислород образует на поверхности алмаза соединения со структурой окиси или двуокиси углерода. Их формирование, очевидно, и приводит к снижению коэффициента трения. Сходные фрикционные характеристики следует ожидать при испытании керамических материалов, заведомо содержащих кислород. Боуден и Хенвелл провели эксперименты по трению в вакууме окиси магния. Результаты экспериментов приведены на рис. 4.5 [3]. На первой стадии испытаний коэффициент трения имеет небольшое значение (около 0,3), однако после 1000 циклов воздействия возрастает до 0,8. Аналогия с трением алмаза просматривается в возрастании коэффициента трения с увеличением числа циклов испытания. Поскольку окись магния содержит большое количество кислорода, процессом десорбции нельзя объяснить увеличение коэффициента трения, как это было сделано при обсуждении рис. 4.4. Как уже отмечалось, кислород играет важную роль в процессах трения и, в частности, его присутствие на поверхности приводит к существенному снижению коэффициента трения. Вместе с тем данные рис. 4.5 показывают, что сильное адгезионное взаимодействие может возникать даже в условиях, когда поверхности контактирующих тел образованы молекулами, содержащими кислород.

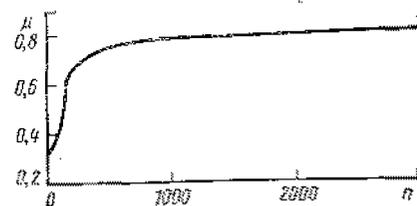


Рис. 4.5. Изменение коэффициента трения μ окиси магния в зависимости от увеличения числа циклов n взаимодействия. Давление остаточных газов $2,7 \cdot 10^{-7}$ Па [3]

Для большинства материалов справедливо утверждение, что коэффициент трения на воздухе ниже, чем в вакууме. Исключением из общего правила является трение друг по другу стекол. В этом случае коэффициент трения в вакууме ниже, чем на воздухе. Удаление адсорбированных пленок (окислов в случае металлов) приводит к увеличению коэффициента трения и чистые поверхности твердых тел характеризуются большими значениями ко-

4.1. Коэффициенты трения различных материалов, полученные при испытаниях на воздухе, в вакууме и минеральном масле

Пара трения	Коэффициент трения		
	Воздух (влажный)	Вакуум, $(10^{-3} - 10^{-5}$ Па)	Смазывание минеральным маслом
Стекло - - стекло	1,0	0,5	0,28
Сапфир — сапфир	0,2	0,8	0,20
Окись магния — окись магния	0,2	0,8	0,21
Кварц — кварц	0,35	0,7	0,20
Хлористый натрий — хлористый натрий	0,70	1,3	0,22
Фтористый литий — фтористый литий	—	1,2	0,22
Алмаз — алмаз	0,1	0,9	0,05
Медь — медь	1,0	>100	0,08

эффициента трения, чем загрязненные. Вывод подтверждается данными табл. 4.1. В ней приведены значения коэффициентов трения для материалов различных классов, полученные при фрикционных испытаниях в вакууме, на воздухе и в минеральном масле. Трение осуществлялось между одноименными материалами. Во всех случаях, кроме стекла, коэффициент трения на воздухе оказывался ниже, чем в вакууме.

Высокое значение коэффициента трения стекла на воздухе, вероятно, связано с хемосорбцией молекул воды на контактирующих поверхностях. Если в вакуумную камеру, в которой были предварительно обезгажены поверхности стекла, напустить сухой воздух, коэффициент трения стекла друг по другу останется низким. Вместе с тем небольшая добавка влаги приводит к немедленному возрастанию коэффициента трения. Направляется вывод, что наличие хемосорбированных молекул воды вызывает увеличение адгезионного взаимодействия между стеклянными поверхностями и, соответственно, возрастание коэффициента трения.

При трении в минеральном масле достигаются минимальные коэффициенты трения. Роль минерального масла при этом сводится к уменьшению площадей непосредственного контакта трущихся поверхностей и, как следствие, к уменьшению адгезионного взаимодействия между ними.

Для нас чрезвычайно важно научиться понимать фрикционное поведение и свойства атомарно-чистых поверхностей, поскольку это может послужить основой для изучения более сложных случаев. Из результатов, изложенных в этой главе, ясно, что, как правило, наибольшие коэффициенты трения реализуются при взаимодействии чистых поверхностей. К исключениям из этого правила относится рассмотренный случай взаимного скольжения стекол, а также некоторые случаи взаимодействия окисленных металлов. Например, при трении друг по другу окисленных поверхностей ни-

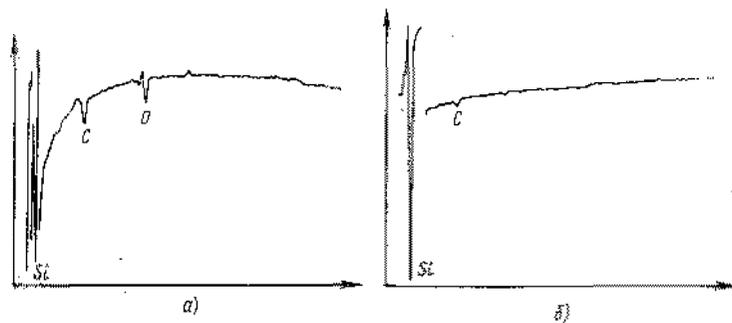


Рис. 4.6. Спектры оже-электронов с поверхности монокристалла кремния: а — до полной очистки; б — после очистки

железа и алюминия коэффициент трения оказывается выше, чем при скольжении атомарно-чистого никеля по окиси алюминия.

Высокие значения коэффициента трения характерны для взаимодействия металлов с металлами, керамическими и алмазоподобными материалами, а также с полупроводниками.

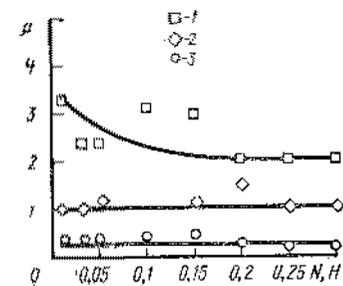
Рассмотрим подробнее фрикционные характеристики распространенного полупроводникового материала кремния. По механическим свойствам кремний относится к хрупким материалам, а его скольжение по поверхности металла характеризуется достаточно большим сопротивлением. Для очистки поверхности кремния перед фрикционным взаимодействием может эффективно использоваться метод полного распыления. На рис. 4.6, а представлен спектр оже-электронов с плоскости (111) монокристалла кремния до полной очистки. На спектре хорошо просматриваются три пика, соответствующие ионами аргона энергией 1000 В приводит к увеличению пика кремния и уменьшению пиков углерода и кислорода вплоть до полного исчезновения кислородного пика. Полностью избавиться от углерода на поверхности не удается даже при многократном распылении (рис. 4.6, б). Вероятно, это связано с наличием в кремнии растворенного углерода.

Тем не менее полное распыление позволило очистить поверхность от окислов и соединений углерода с кислородом (окись и двуокись углерода), которые обычно предотвращают адгезию поверхностей твердых тел. На рис. 4.7 приведены результаты измерения коэффициента трения плоскости (110) монокристалла железа при скольжении по плоскости (111) монокристалла кремния, оже-спектр которой показан на рис. 4.6, б. Обе поверхности подвергались предварительной полной очистке. Испытания проводились в вакууме и кислороде, при атмосферном давлении и в жидкой среде, представляющей собой чистое минеральное масло с добавкой 0,2% олеиновой кислоты.

Как видно на рисунке, наибольший коэффициент трения наблюдается при взаимодействии чистых поверхностей металла и полу-

Рис. 4.7. Коэффициент трения монокристалла железа (110) по монокристаллу кремния (111) в функции нормальной нагрузки. Скорость скольжения 0,012 мм/с, температура 23°C. Окружающая среда:

1 — вакуум 10^{-4} Па; 2 — кислорода при атмосферном давлении; 3 — минеральное масло с добавкой 0,2% олеиновой кислоты



проводника. Коэффициент трения в вакууме изменяется от трех в области малых нагрузок до двух при ее увеличении. Образование окисной пленки при трении в среде кислорода приводит к существенному снижению коэффициента трения (более чем в 2 раза). Присутствие на контактирующих поверхностях пленки минерального масла с добавкой олеиновой кислоты уменьшает коэффициент трения еще в 5 раз. Этот факт еще раз приводит к заключению о значительном влиянии окружающей среды на фрикционные характеристики материалов.

4.1. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ

С ростом нормального давления на пятнах фактического контакта развиваются сначала упругие, а затем пластические деформации. Некоторое формоизменение, связанное с ползучестью материала, происходит и после, в условиях действия постоянной нагрузки. Окончательное равновесие устанавливается после того, как площадь фактического контакта оказывается достаточной для обеспечения необходимой несущей способности. Сила трения определяется площадью фактического контакта, а именно: чем больше площадь фактического контакта, тем выше сопротивление на сдвиг данной пары трения. На рис. 4.8 приведена зависимость силы трения, возникающей при скольжении алюминиевого индентора по

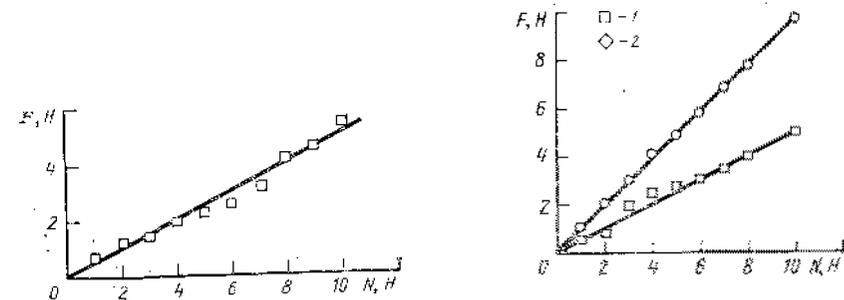


Рис. 4.8. Зависимость силы трения F от нормальной нагрузки для случая алюминиевого индентора, скользящего по стеклянной поверхности. Скорость скольжения 0,5 см/с; температура 23°C

Рис. 4.9. Зависимость силы трения от нормальной нагрузки при скольжении друг по другу стеклянных поверхностей:

1 — трение в вакууме; 2 — трение на воздухе. Скорость скольжения 0,5 см/с; температура 23°C

стеклянной поверхности, от нормальной нагрузки. Для этого случая характерна прямо пропорциональная зависимость между двумя параметрами.

Сила трения между поверхностями твердых тел определяется физической и химической природой контактирующих поверхностей. На нее оказывает влияние также состав окружающей среды, так как поверхностные пленки могут существенно изменять адгезионные свойства материала. На рис. 4.9 приведены зависимости силы трения от нормальной нагрузки при скольжении друг по другу стеклянных поверхностей в вакууме и на воздухе. Как уже отмечалось в этой главе, стекло — один из немногих известных материалов, обладающих в вакууме меньшим коэффициентом трения, чем на воздухе. Эта закономерность сохраняется во всем исследованном диапазоне нагрузок и до сих пор является уникальной. Абсолютное большинство сочетаний различных материалов на воздухе обладает меньшим коэффициентом трения, чем в вакууме, поскольку адгезионная связь слабее на воздухе, в котором обычно присутствует влага.

Вследствие адгезии атомарно-чистых поверхностей, сопротивление сдвигу определяется прочностью на срез когезионно менее прочного материала. Этой же прочностью определяется и коэффициент трения данной пары материалов, даже если они очень сильно различаются по природе и механическим свойствам. Если контактирующие поверхности склонны к схватыванию при трении, изменением химического состава твердых тел не всегда удастся повлиять на значение их коэффициента трения. В качестве примера на рис. 4.10 приведены значения коэффициента трения ряда сплавов железа с хромом при их скольжении по поверхности кар-

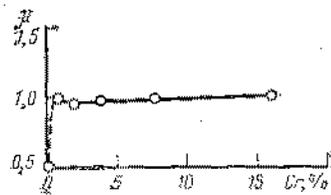


Рис. 4.10. Зависимость коэффициента трения сплавов железа с хромом от концентрации хрома при однократном скольжении по плоскости (001) карбида кремния в направлении 010. Скорость скольжения 0,05 мм/с; нагрузка 0,2 Н, давление остаточных газов 10^{-5} Па; температура комнатная

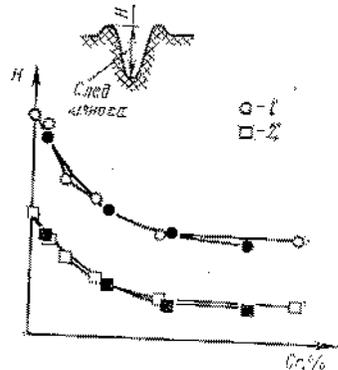


Рис. 4.11. Зависимость глубины следа износа, возникающего на поверхности сплава Fe—Cr при скольжении индентора из карбида кремния с радиусом скругления 0,025 мм в минеральном масле:

1 — точки, полученные при нормальной нагрузке на индентор (0,1 Н); 2 — при нагрузке 0,5 Н. Закрашенные символы соответствуют значениям, полученным при ином эксперименте. Скорость скольжения 0,05 мм/с, температура 25°C. [4]

бида кремния [4]. Карбид кремния представляет собой твердый материал с высоким модулем упругости. Как видно на рисунке, в широком диапазоне концентраций сплавы Fe—Cr обладают практически постоянным значением коэффициента трения, близким к единице. Вместе с тем чистое железо и чистый хром в аналогичных условиях испытания имеют коэффициент трения, близкий к 0,5. Это означает, что адгезионное взаимодействие сплава Fe—Cr с карбидом кремния значительно сильнее, чем чистого железа или хрома. Чтобы найти объяснение приведенным экспериментальным данным, были проведены фрикционные испытания тех же материалов в минеральном масле. При этом адгезионное взаимодействие твердых тел в основном подавляется пленкой адсорбированных молекул смазочного вещества и определяющий вклад в силу трения дают процессы пластического деформирования железного сплава микронеровностями более твердого карбида кремния.

На рис. 4.11 приведены результаты исследования глубины следа износа, образующегося на поверхности железного сплава. Наибольшая степень деформации имеет место при скольжении по поверхности чистого железа. Легирование хромом вызывает уменьшение глубины следа износа, причем минимум достигается при концентрации около 9 ат. % хрома. На рис. 4.12 показана зависимость коэффициента трения для той же пары материалов от концентрации легирующего элемента. При сравнении данных рис. 4.11 и 4.12 легко прослеживается корреляция между глубиной следа износа и коэффициентом трения. Максимальные значения этих величины достигаются при трении по чистому железу, а минимальное значение коэффициента трения реализуется для сплавов с концентрацией хрома 9—14%. Таким образом, в отличие от случая фрикционных испытаний поверхностей без смазочной среды имеет место явно выраженная зависимость коэффициента трения от химического состава контактирующих материалов. Полученный результат показывает, что в описанных экспериментах механизм возникновения силы сопротивления взаимному перемещению твердых тел различен. Следовательно, при анализе результатов фрикционных испытаний необходимо прежде всего вскрыть механизм возникновения силы трения.

Схемы, приведенные на рис. 4.13, позволяют легко проанализировать данные, приведенные на рис. 4.11, 4.12. На схеме 4.13, а изображен случай скольжения твердого индентора по мягкому пространству. Сила трения скольжения определяется площадью фактического контакта и прочностью на

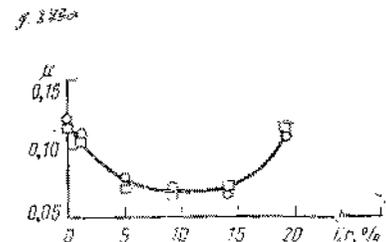


Рис. 4.12. Зависимость коэффициента трения сплавов Fe—Cr от концентрации легирующего элемента. Схема и условия испытаний такие же, как и на рис. 4.11 [4]

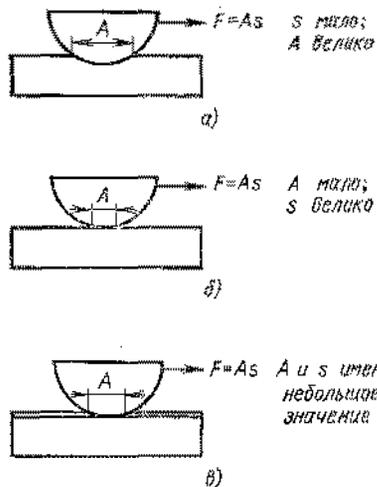


Рис. 4.13. Взаимосвязь между силой трения и твердостью контактирующих поверхностей (1):

а — контакт твердого индентора с мягким полупространством; б — контакт твердого индентора с твердым полупространством; в — контакт твердого индентора с твердым полупространством при наличии тонкой пленки мягкого металла на контактирующих поверхностях. А — площадь фактического контакта; F — предельная прочность на сдвиг более мягкого элемента пары трения

сдвиг более мягкого материала. При скольжении твердого индентора из карбида кремния по поверхности мягкого железа, хрома или сплава Fe—Cr сопротивление металла на сдвиг невелико, а площадь фактического контакта большая.

Схема 4.13, б соответствует контакту двух твердых поверхностей, например, трению между собой двух поверхностей карбида кремния. В этом случае площадь фактического контакта невелика, но прочность материалов на сдвиг высока и сила трения оказывается достаточно большой. Ее можно существенно снизить, если разделить контактирующие поверхности тонкой пленкой, имеющей малое сопротивление на сдвиг. Примерами такой пленки служит слой смазочного вещества, разделяющий контактирующие поверхности, или тонкий слой мягкого металла (рис. 4.13, в). В этом случае площадь фактического контакта остается небольшой, так как достаточная несущая способность обеспечивается влиянием твердой подложки. Вместе с тем деформации сдвига оказываются локализованными в прослойке, обладающей малым сопротивлением*. Химическая природа разделяющей прослойки может быть весьма разнообразна: слой смазочного вещества, мягкий металл, слой оксидов или адсорбированных из окружающей среды молекул и др. Сочетание малой площади фактического контакта и малой прочности разделяющей прослойки на сдвиг позволяет реализовать пары трения с высокой несущей способностью и низким коэффициентом трения.

Адгезия в значительной мере определяет силу трения между контактирующими поверхностями. Велика также роль адгезионного взаимодействия в явлении фрикционного переноса. Так, при трении металлов по полимеру, как правило, наблюдается перенос полимерного материала на поверхность металла. В результате при установившемся режиме фактически имеет место трение друг по другу двух полимерных поверхностей. нечто подобное происходит и при взаимодействии на воздухе металла и графита. На поверх-

* В нашей стране это положение широко известно как правило положительного градиента вязкого сопротивления, сформулированное И. В. Крагельским (см. список лит. [13]).

ности металла в процессе трения формируется пленка переноса и фактически имеет место трение друг по другу поверхностей графита.

Рассмотрим результаты анализа фрикционного взаимодействия политетрафторэтилена с некоторыми металлами. Для обеспечения чистоты контактирующих поверхностей все эксперименты проводились в вакууме. На рис. 4.14 приведена зависимость коэффициента трения от длины пути скольжения. Трение осуществлялось по схеме вращающийся диск — полусферический палец, причем измерение коэффициента трения проводилось в течение одного оборота диска и повторное взаимодействие с одним и тем же участком поверхности исключалось. Полимерный материал все время входил в контакт с чистой поверхностью металла. Как видно на рисунке, при скольжении полимера по поверхности вольфрама коэффициент трения сохраняет низкое значение (около 0,08) и практически не изменяется во времени. В случае контакта ПТФЭ с алюминием после поворота на угол в 60° , коэффициент трения начинает резко возрастать. Следует отметить, что в начальный момент фрикционного взаимодействия коэффициенты трения ПТФЭ по алюминию и вольфраму одинаковы. Это объясняется тем, что сила трения обусловлена в основном разрушением мостиков сварки, возникающих на пятках фактического контакта. Как уже не раз отмечалось, срез идет по объему менее прочного элемента контактной пары, в данном случае по объему ПТФЭ, поэтому сила и коэффициент трения определяются пределом прочности на сдвиг ПТФЭ. Остается, однако, непонятным шестикратное возрастание коэффициента трения по алюминию при увеличении пути скольжения. Ответ на этот вопрос позволяют получить результаты исследования поверхности трения с помощью растрового электронного микроскопа, приведенные на рис. 4.15. На рис. 4.15, а заметно вспучивание поверхности в центре. Тщательное исследование при большем увеличении (см. рис. 4.15, б) позволило сделать вывод, что вспучивание обусловлено внедрением в полимер частицы алюминия. В результате фрикционного переноса на части контактирующих поверхностей осуществляется скольжение алюминия по алюминию, что и вызывает рост коэффициента трения. Дополнительный вклад в увеличение силы трения обусловлен тем обстоятельством, что частицы переноса находятся в сильно наклепанном состоянии и обуславливают дополнительную деформацию (пропахивание) поверхности алюминия.

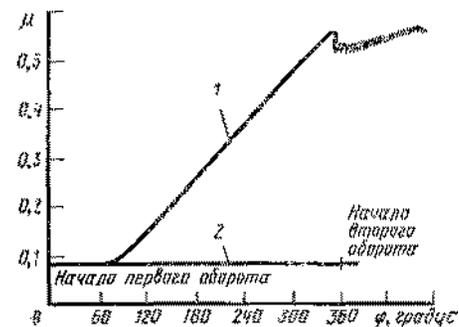


Рис. 4.14. Коэффициент трения ПТФЭ по поверхности алюминиевого (кривая 1) и вольфрамового (кривая 2) дисков в функции угла поворота диска в вакууме. Нагрузка на индентор 2,5 Н; скорость скольжения 0,07 см/с



Рис. 4.15. Поверхность трения индентора из ПТФЭ. Однократное скольжение по плоскости (110) алюминия при нагрузке 2,5 Н

Следовательно, различие в значениях коэффициентов трения скольжения ПТФЭ по вольфраму и алюминию связано с тем, что при трении происходит фрикционный перенос только полимера и сила сопротивления движению все время определяется прочностными характеристиками ПТФЭ. Более же мягкий алюминий сам переносится на поверхность полимера, и по мере увеличения пути скольжения количество перенесенных частиц металла возрастает. В конце концов наблюдается случай скольжения алюминия по алюминию.

В большинстве случаев фрикционные характеристики пар полимер — металл определяются пределом прочности на сдвиг полимерного материала¹⁰. Для анализа фрикционных характеристик оказывается существенной кинетика формирования пленки переноса. В исследовании ПТФЭ пленка переноса формируется уже при однократном скольжении по поверхности металла. В случае других полимеров сформировать пленку переноса оказывается значительно труднее. Рассмотрим, в частности, распространенный в машиностроении полиимид, представляющий собой сравнительно твердый хрупкий материал, во многом схожий с таким реактопластом, как бакелит.

При трении полиимида по поверхности металла формируется пленка перенесенного полимера, но процесс ее формирования требует многократного фрикционного взаимодействия. На рис. 4.16 приведена зависимость коэффициента трения наполненного полиимида по поверхности коррозионно-стойкой стали от количества проходов. В период приработки (первые 10 циклов взаимодействия) происходит уменьшение коэффициентов трения от 0,6 до 0,15. В дальнейшем коэффициент трения остается практически постоян-

¹⁰ Обширный материал по трению и изнашиванию полимеров можно найти в работе [3] списка доп. лит.

ным. Изменение коэффициента трения связано с формированием на поверхности металла сплошной пленки переноса полимера и переходом к фактическому взаимодействию между собой двух поверхностей полиимида. Формирование пленки переноса в этом случае легко наблюдать визуально по изменению цвета поверхности коррозионно-стойкой стали. После 13 проходов она приобретает коричневый оттенок, характерный для данного полимера. С формированием сплошной пленки переноса процессы сдвигообразования полностью локализируются в полимерном материале и фрикционные характеристики стабилизируются.

Во многих узлах трения имеет место контакт между графитом и металлом, чаще всего сталью или хромированной сталью. В частности, такое сочетание материалов типично для конструкции уплотнений. Исследование их фрикционного взаимодействия показало, что, как и в случае контакта полимер — металл, на поверхности металла возникает пленка перенесенного углерода. Только после ее формирования достигается равновесное значение коэффициента трения, который в процессе формирования пленки переноса, как правило, существенно уменьшается, если происходит взаимодействие с окисленным металлом, например при трении на воздухе. При контакте графита с поверхностью чистого металла адгезионное взаимодействие может достигать значений, при которых происходят вырыв металла и перенос его на поверхность графита. Такая ситуация имеет место при трении графита в вакууме по поверхности меди и серебра, предварительно очищенных посредством ионного распыления. Перенос металла на поверхность графита приводит к тому, что в отмеченных случаях коэффициент трения имеет значение, типичное для взаимодействия двух одноименных (медь и серебро) поверхностей металла. При наличии на поверхности металла окисной пленки происходит перенос углерода. Его сцепление с поверхностью обеспечивается силами химической природы между атомами углерода и кислорода.

Современные методы анализа поверхностей позволяют достаточно детально исследовать перенос углерода. На рис. 4.17 приведены спектры оже-электронов с поверхности хрома, до и после фрикционного взаимодействия с графитом в вакууме. На снимке (см. рис. 4.17, а), полученном до трения, присутствуют пики углерода, хрома и кислорода. Кислород входит в состав окислов хрома (прежде всего Cr_2O_3), а углерод — в состав адсорбированных пле-

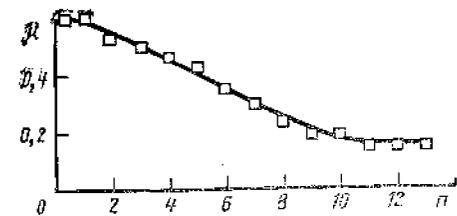


Рис. 4.16. Зависимость коэффициента трения μ от количества проходов n индентора по поверхности контртела. Материалы пары трения: индентор — наполненный полиимид (массовая доля порошка меди 20%); контртело — коррозионно-стойкая сталь марки 440 С. Разрежение в вакууме $1,3 \cdot 10^{-6}$ Па; скорость скольжения 0,013 см/с, нормальная нагрузка 10 Н; температура 25°C

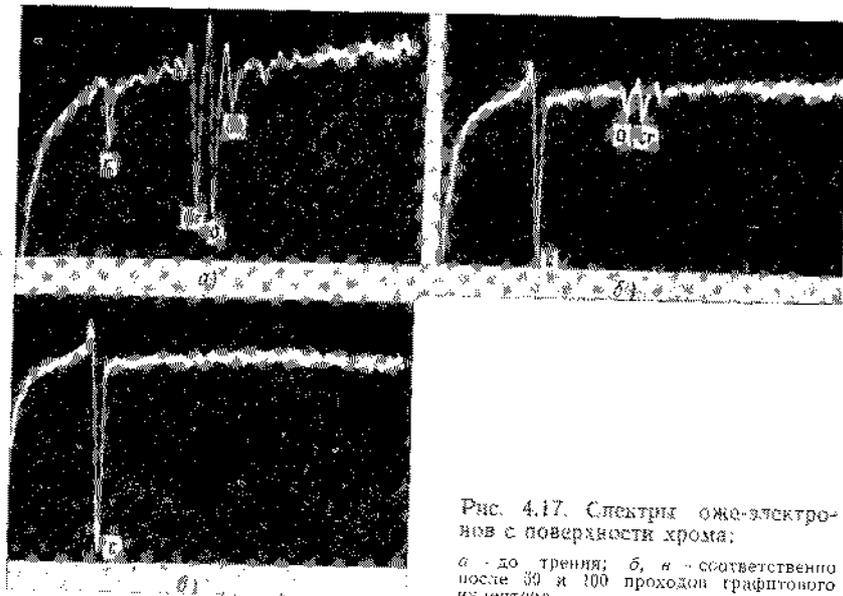


Рис. 4.17. Спектры оже-электронов с поверхности хрома:
а - до трения; б, в - соответственно после 30 и 100 проходов графитового индентора

нок окиси и двуокиси углерода. Трансформация спектра, после 50 проходов по поверхности хрома графитового индентора, однозначно свидетельствует о формировании пленки переноса. Увеличение интенсивности пика углерода показывает, что идет перенос атомов углерода. Исчезновение пиков, соответствующих кислороду и хрому (см. рис. 4.17), свидетельствует о продолжающемся переносе углерода на поверхность металла. Полное экранирование сигналов от атомов хрома и кислорода позволяет утверждать, что толщина пленки переноса составляет не менее 4—5 атомных слоев. В условиях равновесного трения толщина пленки переноса стабилизируется, а взаимодействие происходит практически между двумя поверхностями графита. Подобная ситуация имеет место и при трении полимеров.

Как уже отмечалось, в большинстве случаев формирование пленки перенесенного графита приводит к уменьшению коэффициента трения. Исключение составляет случай взаимодействия графита с хромом. В табл. 4.2 приведены значения коэффициентов трения, характерные для скольжения графита или аморфного углерода по поверхности меди, хрома, алюминия. Значения коэффициентов трения даны для начального момента трения и по завершении приработки и формирования пленки переноса. Формирование сплошной пленки переноса определялось методом оже-электронной спектроскопии, который использовался также для контроля качества очистки исходной поверхности. Удаление с поверхности металла окисного слоя осуществлялось методом ионного распыления. Приведенные результаты показывают, что в случае скольже-

4.2. Коэффициенты трения и износ углеродного образца при фрикционном взаимодействии с некоторыми металлами

Поверхность металла	Углерод	Состояние поверхности	Коэффициент трения		Износ за один проход, 10^{-7} см ²
			при первом проходе индентора	в установившемся режиме трения	
Медь	Графит	Поверхность, содержащая окислы	0,45	0,31	5,95
		После ионной очистки	0,61	0,40	8,66
Хром	В аморфном состоянии	Поверхность, содержащая окислы	1,2	0,7	2,95
		После ионной очистки	1,5	0,83	3,80
	Графит	Поверхность, содержащая окислы	0,41	0,60	3,68
		После ионной очистки	0,42	0,40	2,95
Алюминий	В аморфном состоянии	Поверхность, содержащая окислы	0,80	0,86	2,44
		После ионной очистки	0,80	0,80	1,47
	Графит	Поверхность, содержащая окислы	0,80	0,50	8,90
		После ионной очистки	1,0	0,45	7,95
В аморфном состоянии	Поверхность, содержащая окислы	0,85	0,80	1,15	
	После ионной очистки	0,96	0,80	1,06	

ния по поверхности алюминия и меди формирование пленки переноса приводит к снижению коэффициента трения, а в случае скольжения по поверхности хрома — к его увеличению.

4.2. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

При сухом трении двух твердых тел разогрев границы раздела может достигать весьма высоких значений (до 1000°C). Даже в условиях эффективной смазки контактирующие поверхности иногда нагреваются до 600°C. Столь значительный разогрев может вызвать существенные изменения структуры и свойств поверхностных слоев, например их рекристаллизацию.

Рекристаллизация на поверхности чистого металла происходит при сравнительно небольшой температуре. Рекристаллизация сопровождается изменением размера зерна материала и релаксацией напряжений в твердом теле. Оба фактора влияют на фрикционные характеристики материала. В табл. 4.3 представлены значения температуры рекристаллизации для некоторых металлов и сплавов. Данные заимствованы из работы Гая [5].

Как следует из таблицы, чистая медь рекристаллизуется при невысокой температуре в 120°C. Такие температуры вполне могут достигаться при фрикционном взаимодействии, и рекристаллиза-

4.3. Значения температуры рекристаллизации для некоторых металлов и сплавов

Материал	Температура рекристаллизации, °C	Материал	Температура рекристаллизации, °C
Медь (99,999%)	120	Электролитическое железо	400
Медь, 5% цинка	316	Малоуглеродистая сталь	538
Медь, 5% алюминия	288	Магний (99,99%)	66
Медь, 2% бериллия	370	Сплавы магния	230
Алюминий (99,999%)	80	Цинк	10
Алюминий (99,0%+)	288	Олово	-4
Сплав алюминия	315	Свинец	-4
Шпатель (99,99%)	370		
Моноль-металл	590		

цию меди при трении можно считать достаточно распространенным явлением. Весьма низкой температурой рекристаллизации обладает также чистый алюминий (80°C). Добавка небольшого количества примеси может привести к значительному увеличению температуры рекристаллизации. Например, снижение чистоты алюминия с 99,999 до 99,0% приводит к росту температуры рекристаллизации с 80 до 288°C. Распространенные в машиностроении алюминиевые сплавы имеют температуру рекристаллизации около 315°C. Даже целенаправленным выбором легирующего элемента не удастся поднять температуру рекристаллизации алюминия до существенно больших значений. Температура рекристаллизации электролитического железа равна 400°C, а добавка углерода повышает ее до 538°C. Это наибольшее значение из всех приведенных в табл. 4.3. Следует отметить, что температуры рекристаллизации свинца, олова и цинка оказываются ниже комнатной. В связи с этим даже небольшие механические воздействия на поверхностные слои перечисленных материалов вызывают рекристаллизационные процессы.

Как уже отмечалось, рекристаллизация приводит к изменению механических свойств. На рис. 4.18 показана типичная температурная зависимость прочностных характеристик металла при его отжиге. Символами T_{RX} и T_S обозначены соответственно температура рекристаллизации и температура разупрочнения [6]. С достижением этих температур происходит значительное изменение размера зерна и механических свойств металла.

Рекристаллизация оказывает влияние на фрикционные характеристики материалов. Рассмотрим это влияние на примере фрикционного взаимодействия моно- и поликристаллической меди с поверхностью окиси алюминия. Изменение температуры нагрева поверхности осуществлялось варьированием нормальной нагрузки. Соответствующие зависимости для коэффициента трения приведены на рис. 4.19. Трение проводилось в вакууме; при использовании монокристалла контакт осуществлялся по плоскости (111), а в качестве поликристалла использовался материал с достаточно малым размером зерна. Зависимости коэффициента трения от нормальной

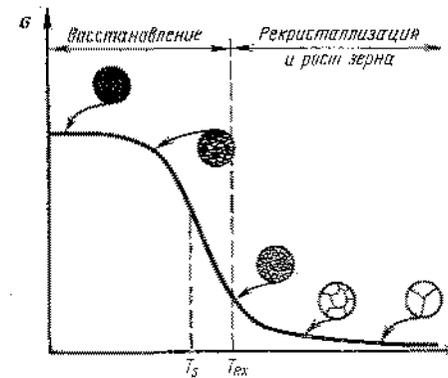


Рис. 4.18. Влияние температуры на прочность твердых тел [6]. T_S , T_{RX} — соответственно температуры разупрочнения и рекристаллизации

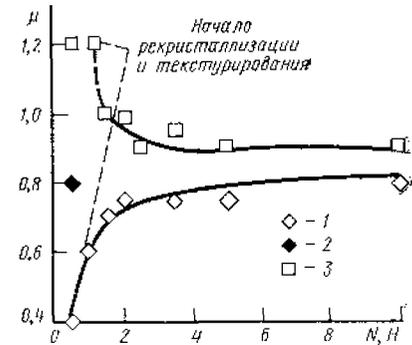


Рис. 4.19. Коэффициент трения скольжения монокристалла (1) и поликристалла (2) меди по поверхности поликристаллического Al_2O_3

3 — значение коэффициента трения монокристалла, достигаемое при больших нагрузках. Монокристалл истирался по плоскости (111) при давлении остаточных газов $1,3 \cdot 10^{-6}$ Па и скорости скольжения 10^{-4} см/с

нагрузки для поликристалла и монокристалла носят качественно различный характер. В первом случае коэффициент трения уменьшается от 1,2 при нормальной нагрузке 1 Н до 0,9 при 4 Н. Дальнейшее увеличение нагрузки не приводит к изменению коэффициента трения. Во втором случае коэффициент трения возрастает от 0,4 при нагрузке 0,5 Н до 0,8 при 4 Н. Исследование моно- и поликристаллов при помощи растрового электронного микроскопа позволило установить, что в поликристалле фрикционное взаимодействие при нагрузке 1 Н вызывает рекристаллизацию и развитие текстуры с ориентацией (111). Развитие текстуры было экспериментально подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Дальнейшее возрастание нагрузки приводит к усилению степени этого развития, однако оно прекращается при нагрузке 5 Н.

Аналогичные изменения наблюдались при трении монокристалла. Рекристаллизация протекает при нагрузке 1 Н и приводит к образованию на поверхности поликристаллического слоя. При нагрузке 10 Н различия между структурой поверхности поли- и монокристаллов полностью стираются. Некоторое различие фрикционных характеристик при нагрузке 10 Н еще сохраняется, но дальнейшее увеличение нормального давления приводит к их полному выравниванию. Таким образом, рекристаллизация сводит на нет различия в структуре и свойствах металлов с разной исходной структурой.

При трении монокристаллов меди минимальное значение коэффициента трения соответствует плоскости (111). Рекристаллизация приводит к выходу на поверхность целого ряда кристаллографиче-

ских плоскостей и, следовательно, к возрастанию коэффициента трения. Такой же эффект вызывает образование границ зерен, увеличивающих сопротивление металла на сдвиг. Вместе с тем развитие текстуры при рекристаллизации вызывает обратный эффект снижения коэффициента трения, поскольку текстурирование приводит к повороту зерен и выходу на поверхность плоскостей (111).

Аналогичные эксперименты были проведены на целом ряде металлов при их взаимодействии с окисью алюминия. Так же как и в случае меди, различие фрикционных характеристик моно- и поликристаллов проявляется в области малых нагрузок, причем значения коэффициентов трения поликристаллов близки к приведенным на рис. 4.19. При фрикционном взаимодействии плоскостей с наиболее плотной атомной упаковкой коэффициенты трения различных монокристаллов незначительно отличаются друг от друга. Увеличение нагрузки приводит к рекристаллизации, и различие между коэффициентами трения моно- и поликристаллов исчезает. Все различие заключается в нагрузке, при которой происходит выравнивание коэффициентов трения. Чем выше температура рекристаллизации металла, тем большие требуются нагрузки. Например, для вольфрама, имеющего высокую температуру рекристаллизации, требуется высокое нормальное давление, чтобы обеспечить равенство коэффициентов трения поликристалла и монокристалла, скользящего по плоскости (110).

Для ряда металлов, в том числе переходных, нагрузки, необходимые для рекристаллизации и текстурирования, находятся между соответствующими значениями для меди и вольфрама. На рис. 4.20 приведены значения коэффициента трения для моно- и поликристалла титана, скользящих по поверхности поликристаллического титана. Исследования проводились при нормальных нагрузках 2,5 и 5 Н, а скорость скольжения была несколько выше, чем в экспериментах, описанных ранее (см. рис. 4.19). Физико-химические свойства окиси алюминия и титана, использованных в качестве контртел, также существенно отличаются друг от друга. В частности, окись алюминия является хорошим изолятором, а титан — хорошим проводником теплоты. В результате при равных условиях испытаний разогрев контактирующих поверхностей титана меньше. Указанные различия не мешали проявлению тенденций, отмечавшихся при обсуждении рис. 4.19. При скольжении монокристалла титана увеличение нормального давления приводит к росту коэффициента трения, а при скольжении поликристалла — к уменьшению.

Анализ поверхностей трения моно- и поликристаллического образцов методами

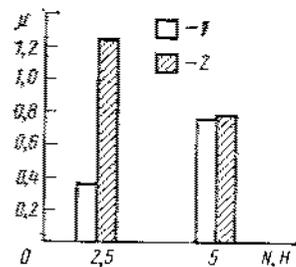


Рис. 4.20. Коэффициент трения монокристалла (1) и поликристалла (2) титана при скольжении по поликристаллическому титану в вакууме $1,3 \cdot 10^{-7}$ Па при скорости 2,28 см/с. В случае монокристалла контакт осуществлялся по призматической плоскости

дифракции электронов и растровой электронной микроскопии позволили выявить развитие рекристаллизации и текстурирование поверхностных слоев. Идентичность структуры и равенство коэффициентов трения у двух типов титановых образцов достигаются при нормальной нагрузке 5 Н.

Данные, приведенные на рис. 4.19, 4.20, получены при невысоких нагрузках на индентор и малой скорости скольжения. Протекающие рекристаллизации в этих условиях свидетельствует о том, что она может наблюдаться в большинстве встречающихся на практике узлов трения и должна учитываться при анализе фрикционного поведения материалов, кинетики химических превращений и т. д. При достаточно высоких нагрузках происходят пластическая деформация и рекристаллизация поверхностей трущихся тел. Однако даже если значения нормального давления недостаточно для развития рекристаллизации, в поверхностном слое могут происходить необратимые изменения структуры, связанные с пластическим формоизменением и деформационным упрочнением. Баркерсом, Кенслоем и Куртелем [7] проведен детальный анализ изменений, протекающих в поверхностных слоях монокристаллических металлов, при скольжении с малыми нормальными нагрузками. На рис. 4.21 приведена микрофотография следа износа на поверхности монокристалла меди, заимствованная из работы [7].

Отпечаток получен при вдавлении и небольшом тангенциальном смещении сферического индентора. Детальный анализ микрофотографии обнаруживает большое количество линий скольжения на поверхности кристалла. Кроме того, в правом верхнем углу отчетливо просматриваются межзеренные границы. При тангенциальном перемещении пластическая деформация в основном проходила посредством сдвига в плоскостях скольжения, прилегающих к поверхности монокристалла меди. Степень деформации оказывается достаточной, чтобы вызвать локальную рекристаллизацию и привести к образованию границ зерен. Кроме того, в верхней части микрофотографии можно различить двойники, возникающие при

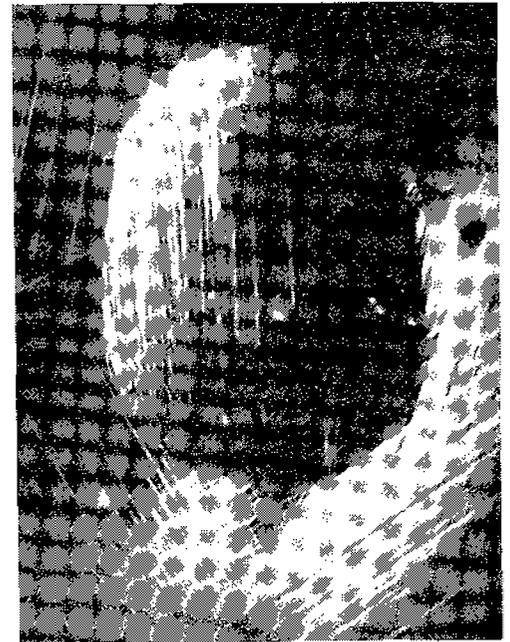


Рис. 4.21. Линии скольжения на поверхности трения [7]

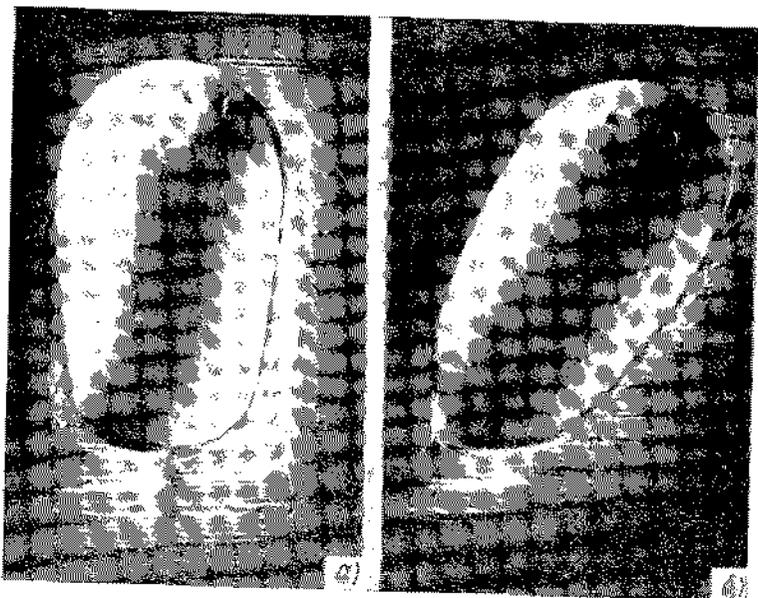


Рис. 4.22. Линии скольжения при различных направлениях движения индентора:
а — ориентация *А*; *б* — ориентация *В*

деформации. Анализ линий скольжения на рис. 4.21 позволяет оценить размер деформации поверхностных слоев и утверждать, что она была значительной. Развитие скольжения происходит на вполне определенных кристаллографических плоскостях. Этот вывод наглядно иллюстрируется микрофотографиями (рис. 4.22) [7]. На рис. 4.22, *а* видно, что линии скольжения появляются со всех сторон от скользящего индентора, но наибольшая и наименьшая их плотности имеют место соответственно впереди и позади следа износа. Расположение линий скольжения показывает, что пластическая деформация развивается в плоскостях скольжения, перпендикулярных к направлению движения индентора.

Изменение направления скольжения индентора (рис. 4.22, *б*) не оказывает влияния на кристаллографическую ориентацию линий скольжения. Таким образом, механизм развития пластической деформации монокристалла сохраняется для различных направлений скольжения индентора, хотя размер пластической деформации может изменяться. В зависимости от нормальной нагрузки на индентор можно выделить следующие основные стадии деформации поверхности контртела. При очень малых нагрузках деформация носит чисто упругий характер. Увеличение нагрузки приводит к зарождению элементов пластического течения и появлению линий скольжения на поверхности. Дальнейший рост нагрузки вызывает

интенсивную деформацию объемов, примыкающих к контактной поверхности, и, наконец, при достаточно больших нагрузках наблюдается рекристаллизация поверхностных слоев (см. рис. 4.21).

4.3. РОЛЬ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

Большинство материалов, применяемых в узлах трения, имеет кристаллический тип строения и, следовательно, обладает определенной анизотропией. Анизотропное строение твердых тел отражается на их механических, адгезионных, фрикционных и других свойствах. Исследовать это влияние проще всего в экспериментах с монокристаллами. Очевидно, что при исследовании фрикционных характеристик необходимо учитывать ориентацию контактирующих тел относительно плоскости скольжения.

В экспериментах по трению чаще всего используется схема палец — вращающийся диск*. Однако для исследования монокристаллов эта схема не очень подходит. Во-первых, ее реализация связана с техническими трудностями получения больших монокристаллов (для изготовления дисков), во-вторых, при вращении диска ориентация контактной поверхности непрерывно изменяется. Более подходящими являются установки, работающие по схеме Боудена-Лебена (Bowden-Leben), в которых осуществляется скольжение сферического пальца по гладкой поверхности в одном направлении.

Как уже отмечалось, если совместить два одинаковых монокристалла и обеспечить совпадение соответствующих кристаллографических направлений, кристаллы потеряют индивидуальность и образуют непрерывное твердое тело с идеальным кристаллическим строением. Практически такое идеальное совмещение двух твердых тел осуществить не удастся и в лучшем случае можно надеяться, что расориентирование решеток на границе раздела будет того же порядка, что и на межзеренной границе. Таким образом, граница раздела двух кристаллических тел неизбежно насыщена дефектами строения типа дислокаций.

В табл. 4.4 приведены результаты исследования влияния взаимной ориентации индентора и контртела на адгезионное взаимодействие и силу трения между ними. На рис. 4.23 схематически изображена экспериментальная установка. Адгезионное взаимодействие определялось в условиях нормального нагружения и разделения поверхностей, а сила трения — при скольжении твердых тел относительно друг друга. Эксперименты проводились на монокристаллах меди, причем исследовались адгезионные и фрикционные характеристики трех семейств кристаллографических плоскостей: (100), (110) и (111). В таблицу также включены данные для пози-

* Следует отметить большое разнообразие схем испытаний. В частности, их классификация и рассмотрение приведены в работе [22] списка доп. лит.

4.4. Некоторые характеристики моно- и поликристаллов меди (99,999%)

Кристаллическое строение и ориентация	Модуль Юнга, 10^8 МПа	Коэффициент адгезии до трения*	Коэффициент трения скольжения**	Коэффициент адгезии после трения***
Монокристалл, согласованы плоскость и направление (100)	6,67	1,02	>40,0	>130
Монокристалл, согласованы плоскость и направление (110)	13,1	0,51	>40,0	50,0
Монокристалл, согласованы плоскость и направление (111)	19,1	0,30	21,0	10,5
Поликристалл	12,0	1,00	>40,0	100

* Нагрузка формирования адгезионного соединения 0,5 Н, остаточное давление газов $1,3 \cdot 10^{-9}$ Па.

** Нагрузка формирования адгезионного соединения 0,5 Н, скорость скольжения 10^{-3} см/с, остаточное давление газов $1,3 \cdot 10^{-9}$ Па.

*** Нагрузка формирования адгезионного соединения 0,5 Н, предшествующее скольжение 0,735 см, остаточное давление газов $1,3 \cdot 10^{-9}$ Па.

кристаллической меди. Испытания проводились при нагрузке на индентор 0,5 Н, скорости скольжения 10^{-3} см/с, в вакууме $1,3 \cdot 10^{-9}$ Па и после тщательной очистки поверхности. Перемещение индентора перед повторным измерением адгезионного взаимодействия составляло 0,7 см. Скольжение индентора осуществлялось в направлении легкого сдвига находящейся на поверхности кристаллографической плоскости. Анализ данных табл. 4.4 показывает, что наибольшим адгезионным взаимодействием характеризуется контакт плоскостей (100), а наименьшим — (111). Для гранецентрированных кристаллов, к которым принадлежит и медь, плоскости (111) являются плоскостями плотной упаковки атомов и низкой поверхностной энергии. Понятно, что именно они проявляют наименьшее адгезионное средство.

После фрикционного взаимодействия максимальное значение коэффициента адгезии по-прежнему наблюдается для плоскостей (100), а мини-

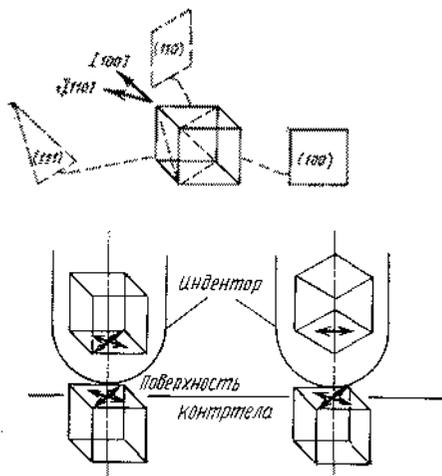


Рис. 4.23. Взаимное расположение кристаллографических плоскостей и направлений, схемы фрикционных испытаний. На левой схеме кристаллографические направления согласованы, на правой — нет

мальное — для плоскостей (111). Наибольшие значения коэффициента трения имеют место для плоскостей (100) и (110) (его значение превышало предельно допустимое значение для использованной установки в 40 единиц). Коэффициент трения плоскости (111) равен 21. Столь высокое значение свидетельствует об интенсивном схватывании контактирующих поверхностей и во много раз превышает значение, наблюдаемое при трении на воздухе. Представляет интерес сравнение модулей упругости монокристалла в том или ином направлении с соответствующим значением коэффициентов трения и адгезии (см. табл. 4.4). Наибольшее значение модуля упругости наблюдается в направлении, перпендикулярном к плоскости (111), т. е. в плоскости с наименьшими значениями коэффициентов трения и адгезии.

Поликристаллический образец обладает коэффициентами трения и адгезии, близкими к максимальным значениям для монокристалла. Подобный результат уже обсуждался в главе, посвященной адгезионным явлениям. Объяснение столь большим значениям коэффициентов трения и адгезии можно найти в избыточной энергии, связанной с границами поверхностных зерен. Вклад, связанный с анизотропией модуля упругости, оказывает существенно меньшее влияние. Большое значение избыточной энергии межзеренных границ подтверждается и тем фактом, что поверхностная энергия поликристалла близка к поверхностной энергии плоскости (100). Таким образом, в случае медных монокристаллов анизотропия фрикционных характеристик связана в первую очередь с анизотропией поверхностной энергии, а не механических свойств.

Приведенные в табл. 4.4 данные относятся к взаимодействию одинаково ориентированных образцов. Разориентировка контактирующих поверхностей и соответствующих кристаллографических направлений определялась лишь погрешностью эксперимента. Естественно, возникает вопрос: каковы будут значения коэффициентов трения и адгезии при взаимодействии разноименных плоскостей? Ответ на него позволяет дать результаты, приведенные в табл. 4.5 и относящиеся к контактному взаимодействию плоскости (100) монокристалла меди с плоскостями (100), (110), (111). Наименьший

4.5. Коэффициенты адгезии и трения при контакте различно ориентированных монокристаллов меди

Контактирующие плоскости	Коэффициент адгезии до трения	Коэффициент адгезии после трения	Примечания
(100)/(100)	1,02	>130,0	1. Давление остаточных газов $1,3 \cdot 10^{-9}$ Па, температура 20°C, нагрузка 0,5 Н 2. Коэффициент трения скольжения (скорость скольжения в направлении [110] 10^{-3} см/с; перемещение индентора 0,735 см) во всех случаях контакта >40,0
(110)/(100)	0,25	32,5	
(111)/(100)	0,20	40,0	

коэффициент адгезии до трения имеет место при контакте плоскостей (111) и (100), а наибольший — при контакте двух плоскостей (100). Коэффициент трения во всех случаях очень велик. Фрикционное взаимодействие приводит к значительному росту коэффициентов адгезии, особенно при контакте одноименных плоскостей. Таким образом, вновь убеждаемся, что ориентация твердых тел оказывает существенное влияние на адгезионные и фрикционные характеристики.

Логично далее рассмотреть фрикционное взаимодействие монокристаллов с различным типом кристаллической решетки. Соответствующие результаты приведены в табл. 4.6 и относятся к взаимодействию плоскости (111) монокристалла меди с плоскостью (111) никеля (металл с гранцентрированной кубической решеткой), плоскостью (0001) кобальта (гексагональная плотноупакованная структура) и плоскостью (110) вольфрама (объемно-центрированная структура). В таблице также указаны кристаллографические направления, вдоль которых осуществлялось скольжение. Общий вывод, из рассмотрения табл. 4.6, заключается в том, что при контакте монокристаллов различных металлов адгезионное и фрикционное взаимодействия меньше, чем при контакте одинаковых монокристаллов с соответствующей ориентацией. Кобальт и вольфрам имеют кристаллографическую структуру, отличную от меди, но выбранные для исследования плоскости (0001) у кобальта и (110) у вольфрама являются плоскостями плотной упаковки и наименьшей поверхностной энергии. В этом смысле они аналогичны плоскости (111) меди или никеля. Адгезионное взаимодействие меди с кобальтом и меди с вольфрамом, а также коэффициенты

4.6. Коэффициенты адгезии и трения при контакте монокристаллов некоторых металлов в вакууме

Контактирующие монокристаллы и их ориентация	Коэффициент адгезии до трения	Коэффициент трения скольжения	Коэффициент адгезии после трения	Растворимость	Кристаллическая структура
Cu (111)	0,30	21,0	10,5	Р	ГЦК
Cu (111)					ГЦК
Cu (111) [110]	0,25	4,0	2,0	Р	ГЦК
Ni (111) [110]					ГЦК
Cu (111) [110]	0,10	2,00	0,5	Р	ГЦК
Co (0001) [1120]					ГПУ
Cu (111) [110]	<0,05	1,40	0,5	НР	ГЦК
W (110) [111]					ОЦК

Примечания:
1. Скорость скольжения 10^{-3} см/с, перемещение индентора 0,736 см.
2. Давление остаточных газов $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па, нагрузка 0,5 Н.

трения этих монокристаллов, значительно ниже, чем при контакте двух монокристаллов меди или при контакте монокристаллов меди и никеля.

В табл. 4.6 приведены также сведения о взаимной растворимости контактирующих металлов. Единственной перасторимой парой оказывается медь и вольфрам. Однако надо отметить, что эти сведения относятся к объемной растворимости. Термодинамика поверхностных явлений может быть качественно иной. В частности, на поверхности раздела меди и вольфрама возможно образование химических соединений. Это позволяет говорить о растворимости меди в поверхностном слое вольфрама и еще раз подтверждает вывод о наличии особенностей в структуре и свойствах поверхностных слоев. Коэффициент трения между медью и вольфрамом в вакууме равен 1,4, что значительно выше коэффициента трения на воздухе. Очевидно, большое значение коэффициента трения связано с адгезионным взаимодействием контактирующих поверхностей. Адгезионное взаимодействие приводит к переносу меди на поверхность вольфрама и, как уже отмечалось, образованию химического соединения между этими металлами в поверхностном слое. Эксперименты по дифракции медленных электронов подтверждают сделанный вывод.

Итоги анализа данных табл. 4.4—4.6 сводятся к следующему. Наименьшими коэффициентами адгезии и трения обладают плоскости с минимальной поверхностной энергией. Несоответствие кристаллографической ориентации контактирующих поверхностей, а тем более различие в типе и параметре кристаллических решеток приводит к уменьшению коэффициентов адгезии и трения.

Данные табл. 4.4—4.6 получены в экспериментах с использованием монокристаллов чистой меди. Такие монокристаллы отличаются высокой пластичностью и склонностью к адгезионному взаимодействию. Можно предположить, что постановка аналогичных экспериментов с более хрупкими металлами приведет к качественно отличному результату. Однако это не так. Металлы (например, вольфрам) с очень высоким модулем упругости и высокой твердостью также интенсивно охватываются при контактировании в вакууме. Конечно, площадь фактического контакта в этом случае будет значительно меньше и разрушение адгезионных связей будет идти по значительно меньшей площади. Тем не менее адгезия между контактирующими поверхностями имеет место, что отражается на кривых зависимости коэффициента трения от времени при скольжении друг по другу двух чистых плоскостей (100) вольфрама. Скорость скольжения 10^{-3} см/с; нагрузка 0,5 Н; температура 20°C ; давление остаточных газов $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па

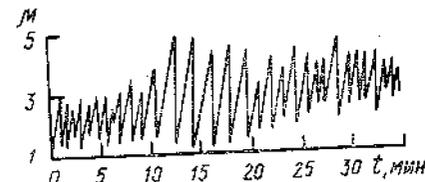


Рис. 4.24. Зависимость коэффициента трения μ от времени при скольжении друг по другу двух чистых плоскостей (100) вольфрама. Скорость скольжения 10^{-3} см/с; нагрузка 0,5 Н; температура 20°C ; давление остаточных газов $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па

лось между двумя плоскостями (100) вольфрама в вакууме $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па при очень малой скорости (10^{-3} см/с) и небольшой нагрузке (0,5 Н). Исходная подготовка поверхностей включала их ионную очистку. Характерным для этого случая фрикционного взаимодействия является скачкообразная зависимость коэффициента трения от времени. Такой характер зависимости связан с возникновением и срезом мостиков сварки и однозначно свидетельствует о наличии адгезионного взаимодействия. Вывод подтверждается высоким коэффициентом трения (2—5). Таким образом, интенсивное схватывание характерно и для взаимодействия поверхностей относительно хрупких металлов с высоким модулем упругости. Важно только, чтобы контактирующие поверхности оставались атомарно-чистыми. Аналогичные результаты получены при исследовании ряда металлов, близких по своим механическим свойствам к вольфраму: иридия, тантала, родия.

Анизотропия фрикционных характеристик наблюдается не только при контакте металлов. Ее существование обнаружено при исследовании кристаллов фтористого лития и кальция, хлористого натрия и т. д. [8].

4.4. ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Границы зерен в монокристаллических материалах оказывают существенное влияние на их фрикционные характеристики. Эти границы препятствуют скольжению дислокаций и увеличивают сопротивление материала сдвигу. В результате кривые деформации — напряжение для поликристаллических твердых тел значительно смещены в область больших напряжений в сравнении с аналогичными зависимостями для монокристаллов. То же самое происходит и при трении, когда в деформационный процесс вовлекаются поверхностные слои твердого тела. Наличие границ зерен вызывает торможение движущихся дислокаций, образование их скоплений в поверхностных слоях. Деформационное упрочнение поверхности, в свою очередь, приводит к увеличению силы трения.

Граница зерна представляет собой скопление дислокаций, позволяющее привести в соответствие две смежные области твердого тела с различной кристаллической ориентацией. Дислокационная модель границы зерна, согласно Мак Ли-

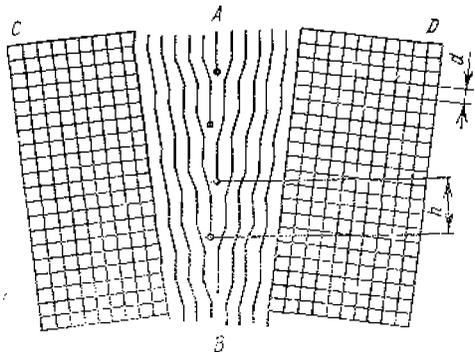


Рис. 4.25. Стенка дислокаций, существование которой приводит к изменению ориентации кристаллической решетки

ну [9], показана на рис. 4.25. На нем изображены два зерна C и D; их кристаллическое строение схематически представлено в виде прямоугольной сетки. Между областями с различной ориентацией находится граница зерна A, являющаяся своеобразным мостом между областями C и D. Стыковка двух областей различной ориентации оказывается возможной при наличии ряда дислокаций, расположенных на линии AB. Эти дислокации часто называют дислокациями несоответствия. Ломаные линии, показанные слева и справа от дислокационной линии AB, соответствуют кристаллическим плоскостям. В этой области рассогласование соседних атомных плоскостей недостаточно велико для зарождения дислокаций и приводит лишь к деформации кристаллической решетки. Деформация кристаллической решетки позволяет компенсировать различия в структуре между идеальной решеткой и стенкой дислокаций вдоль линии AB. Таким образом, возможность стыковки двух кристаллических зерен с различной ориентацией связана с наличием области деформированной решетки и области, насыщенной дефектами строения типа дислокаций.

Часто считают, что, чем больше разориентировка смежных зерен, тем шире межзеренная граница, т. е. тем больше количество атомных плоскостей и дислокаций несоответствия в зоне перехода от одной ориентации к другой. Однако эксперимент свидетельствует об обратном: для смежных зерен с большей разориентировкой характерны более узкие границы [9].

Деформированный металл, т. е. металл, содержащий высокую концентрацию дислокаций, химически более активен, поскольку обладает большей внутренней энергией. Проведенный анализ структуры межзеренной границы позволяет сделать вывод о том, что на поверхности кристаллического твердого тела эти области наиболее реакционно способны. С межзеренной границей можно вполне соответствующим образом определить энергию, отличную от поверхностной энергии идеального кристалла и называемую энергией границы зерна.

Изучить влияние границ зерен на фрикционные характеристики можно, исследуя трение поверхностей, содержащих такие границы. На рис. 4.26 приведены результаты подобных исследований. Трение осуществлялось по поверхности бикристалла меди размером в десятицентовую монету*. Одно из зерен имело ориентацию (111), другое — (210), а граница между ними проходила примерно через середину образца. По поверхности бикристалла перпендикулярно к межзеренной границе. На рис. 4.26, а приведена зависимость для коэффициента трения при перемещении индентора от зерна с ориентацией (210) к зерну с ориентацией (111), а на рис. 4.26, б — в обратном направлении. Плоскость (210) обладает большей поверхностной энергией, чем плоскость (111). Как видно на рис. 4.26, а, коэффициент трения для зерна с ориентацией (210)

* Соответствует по размеру нашей десятикопеечной монете.

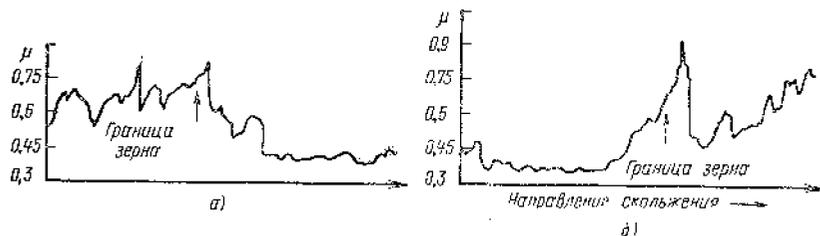


Рис. 4.26. Изменение коэффициента трения при переходе индентора через межзеренную границу бикристалла меди. Нагрузка на индентор 1 Н; скорость скольжения 0,023 мм/с:

а — движение индентора из области с ориентацией (210) в область с ориентацией (111); б — движение в обратном направлении

значительно выше, чем для зерна с ориентацией (111). При переходе границы раздела наблюдается скачкообразное возрастание коэффициента трения. Аналогичное изменение происходит и при перемещении индентора в обратном направлении. Таким образом, коэффициент трения при скольжении по плоскости (210) выше, чем по плоскости (111), а граница зерна характеризуется специфическим коэффициентом. Сделанные выводы справедливы для контакта различных металлов.

4.5. ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ТРЕНИИ

Некоторые металлы и неметаллические материалы существуют в различных кристаллографических модификациях. В качестве примера можно привести магний, цирконий, титан, кобальт, таллий, олово, кварц и т. д. Такие материалы носят название аллотропных. Известно, что при температуре ниже 13°C олово находится в низкотемпературной кристаллографической модификации со структурой, подобной структуре алмаза, называемой серым оловом. С повышением температуры происходит аллотропное превращение в объемно-центрированную тетрагональную структуру, известную как белое олово. В структуре серого олова каждый атом связан с четырьмя соседними атомами, образуя объемно-центрированную тетрагональную решетку, схожую с решеткой алмаза. Упорядочение атомов в структуре серого олова более симметрично, чем в структуре белого олова. Схематически его можно представить, как стопку листов, образованных гофрированными гексагональными кольцами атомов олова, параллельными плоскостями (111). Сдвиг происходит вдоль этих плоскостей, что является характерным для всех кристаллов с алмазоподобной структурой. В структуре белого олова при низкой температуре сдвиг легче всего развивается в направлении [001] по кристаллографическим

плоскостям (111). При повышенной температуре скольжение прежде всего развивается в направлении [111] плоскостей (110).

Что касается деформационного упрочнения при температуре ниже температуры рекристаллизации, поведение олова ближе к поведению гексагональных металлов (например, кадмия), нежели к поведению грациентрированных кубических металлов, которые интенсивно упрочняются при деформации. Кристаллы олова с ориентацией (100) и (110) могут быть деформированы на 500%; при этом необходимое напряжение сдвига возрастает всего в 2 раза. В случае грациентрированных кубических металлов (например, меди) при 50%-ной деформации сдвигающее напряжение возрастает в 500 раз.

На рис. 4.27 приведены температурные зависимости коэффициентов трения олова и некоторых его сплавов. Наличие в олове легирующих элементов может смещать температуру аллотропного превращения. Коэффициент трения чистого олова при температуре ниже температуры аллотропного превращения достаточно высок и равен 1,5. Переход к структуре белого олова вызывает снижение коэффициента трения, причем этот переход обратим и последующее понижение температуры испытания приводит к возрастанию коэффициента трения. Этот результат подтверждает, что изменение кристаллической структуры вызывает изменение коэффициента трения.

Аналогичное поведение фрикционных характеристик наблюда-

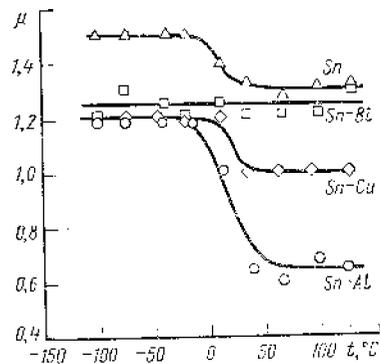


Рис. 4.27. Температурная зависимость коэффициентов трения поликристаллического олова и некоторых его сплавов. Скорость скольжения 0,012 мм/с; нагрузка 0,1 Н; давление остаточных газов $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па; $T_{ал}$ — температура аллотропного превращения

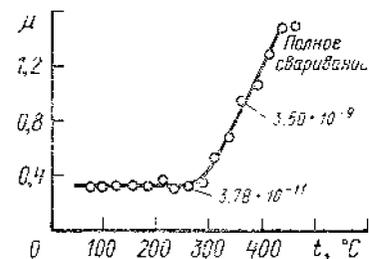


Рис. 4.28. Температурная зависимость коэффициента трения кобальта в вакууме (разрежение $1,3 \cdot 10^{-9}$ — $1,3 \cdot 10^{-7}$ Па). Скорость скольжения 198 см/с; нагрузка 9,8 Н. Цифры у кривой соответствуют значениям износа индентора в $см^3$ на 1 см пути трения. Горизонтальная часть кривой соответствует трению гексагонального кобальта, наклонная — грациентрированного. Коэффициент трения после охлаждения до 298 К равен $\sim 0,2$

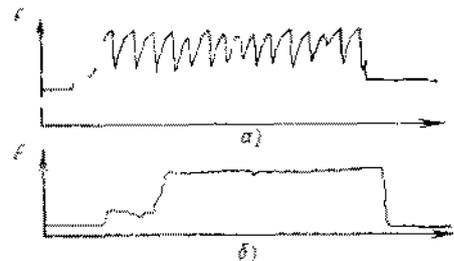


Рис. 4.29. Сила трения при скольжении индентора из монокристалла железа (110) по плоскости (110) монокристалла олова:

а — трение по поверхности белого олова при температуре 24°C; б — трение по поверхности серого олова при -46°C. Скорость скольжения 0,012 мм/с; нагрузка 0,1 Н; диаметр остаточных газов 10^{-6} Па

дось при трении гексагональных металлов. Например, кобальт претерпевает аллотропное превращение при температуре 417°C с переходом от гексагональной плотноупакованной структуры к гранцентрированной кубической. Изменение кристаллической структуры вызывает заметное увеличение коэффициента трения. Фрикционное взаимодействие двух кобальтовых образцов с гранцентрированной кубической решеткой в вакууме может приводить к их полному свариванию (рис. 4.28), тогда как коэффициент трения ко-

бальта в низкотемпературной модификации не превышает 0,36. У талания при температуре аллотропного превращения происходит переход от гексагональной решетки к кубической. Этот переход также вызывает изменение фрикционных характеристик.

При аллотропных превращениях меняется не только значение коэффициента трения, но и его характер.

На рис. 4.29 приведены зависимости силы трения при скольжении монокристалла железа (110) по поверхности монокристалла олова, находящегося в различных аллотропных модификациях. Зависимость, приведенная на рис. 4.29, а, соответствует трению белого (тетрагонального) олова при температуре 24°C. Большая амплитуда колебаний силы трения свидетельствует о сильном адгезионном взаимодействии. Зависимость, полученная при -46°C для серого олова (рис. 4.29, б), имеющего структуру алмаза, носит совершенно другой вид. Сила трения относительно велика, но ее пульсации отсутствуют. При аллотропных превращениях изменяется ряд механических свойств кристаллов, в том числе набор плоскостей и направления легкого скольжения. Смена характера деформации приводит к изменению фрикционных характеристик. У кобальта при температуре ниже температуры аллотропного превращения (плотноупакованная гексагональная структура) главная плоскость скольжения совпадает с базисной (0001) плоскостью. Скольжение происходит в направлении $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ базисной плоскости. Поскольку существуют три эквивалентных кристаллографических направления, то и количество систем легкого скольжения равно трем. Это ограничивает пластичность металлического кобальта. Количество систем легкого скольжения влияет на размер формирующейся площадки фактического контакта и его несущую способность. При относительно перемещении контактирующих образцов из монокристаллического кобальта (с гексагональной структурой) происходит текстурирование поверхностных слоев. При этом

в поверхностных зернах базисная плоскость располагается параллельно свободной поверхности. Анализ литературных данных показывает, что в металлах с плотной гексагональной упаковкой может быть достигнута очень высокая степень деформации без заметного упрочнения при сдвиге вдоль базисных плоскостей. Вместе с тем площадь фактического контакта невелика в связи с ограниченным количеством систем легкого скольжения. Сочетание незначительного упрочнения поверхностных зерен и малой площади фактического контакта обуславливает сравнительно небольшой коэффициент трения при скольжении кобальта.

Фрикционные испытания при температуре выше температуры аллотропного превращения кобальта (417°C) приводят к совершенно иным результатам. В этом температурном диапазоне кобальт имеет кубическую гранцентрированную структуру; плоскостью легкого скольжения является (111), а направлением — $[110]$. Общее количество систем легкого скольжения в гранцентрированном кубическом кристалле равно 12, т. е. значительно больше, чем в случае кристалла с плотной гексагональной упаковкой. Наличие большого числа систем скольжения облегчает формирование площадок фактического контакта при нагружении кристалла. При равных нагрузках площадь фактического контакта между контртелом и кристаллом кобальта с гранцентрированной кубической решеткой будет выше, чем при контакте того же контртела с кристаллом гексагонального кобальта.

Возникновение текстуры в начале скольжения у гранцентрированного кубического кристалла затруднено наличием большого числа действующих систем скольжения. Но даже с развитием текстуры деформация не локализуется в той или иной плоскости скольжения, а связана с возникновением многочисленных дислокаций и образованием так называемых барьеров Ломмера-Коттрелла. При этом происходит интенсивное упрочнение кристалла, т. е. возрастание предела текучести материала на сдвиг. Таким образом, при трении кристалла кобальта с гранцентрированной структурой площадь фактического контакта и сопротивление материала сдвигу оказываются выше, чем для кристалла с гексагональной структурой. Как следствие, переход кобальта в модификацию с гранцентрированной решеткой вызывает увеличение коэффициента трения.

Легирование элементы могут существенно изменить температуру аллотропного превращения, повышая или понижая ее. Добавляя, например, к олову висмут, можно затормозить аллотропное превращение, тогда как медь и алюминий практически не изменяют его температуру. Уже обсуждались приведенные на рис. 4.27 зависимости коэффициентов трения перечисленных сплавов олова от температуры. На рисунке хорошо видно, что для сплава Sn—Bi не наблюдается скачок коэффициента трения в области температуры аллотропного превращения. Этот результат полностью согласуется с выводом о торможении аллотропного превращения при легировании олова висмутом. Кроме того, добавка висмута при-

водит к некоторому снижению коэффициента трения по сравнению с чистым оловом.

Легирование олова медью практически не изменяет форму зависимости коэффициента трения от температуры по сравнению с чистым металлом, но вызывает существенное снижение трения во всем исследованном диапазоне. Добавка алюминия также приводит к значительному снижению коэффициента трения. Легирование алюминием также увеличивает скачок коэффициента трения при аллотропном превращении (от 0,6 до 1,2).

4.6. ВЛИЯНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА

При трении почти всех металлов, находящихся в атомарно-чистом состоянии, наблюдается скачкообразное скольжение, обусловленное адгезионным взаимодействием контактирующих поверхностей. Такого рода зависимости уже обсуждались в этой главе.

На примере элементов четвертой группы периодической системы рассмотрим связь фрикционных характеристик с физико-химическими свойствами элементов. К четвертой группе принадлежат, в частности, относящиеся к классу полупроводников германий и кремний, а также олово и свинец. Благодаря наличию аллотропного превращения олово имеет как бы двойственную природу. В первой модификации олово по структуре и свойствам очень близко к германию. Выше температуры аллотропного превращения олово обладает явно выраженными металлическими свойствами, близкими к свойствам свинца.

Фрикционное взаимодействие олова при температуре выше температуры аллотропного превращения носит скачкообразный характер, типичный для случая трения металлов (рис. 4.30). На этом же рисунке приведена зависимость силы трения для германия, являющегося структурным аналогом серого олова. Как видно скольжение носит гораздо более равномерный характер. Отдельные всплески связаны с остановками микротора и отражают трение покоя.

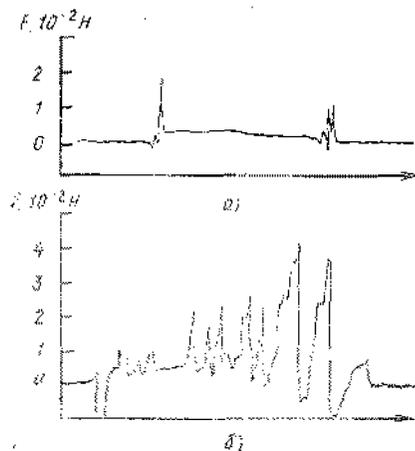


Рис. 4.30. Сила трения для пленок германия (а) и олова (б) по плоскости (011) висколя. Толщина пленок $8 \cdot 10^{-3}$ м; нагрузка на индентор 10^{-2} Н; скорость скольжения 0,12 м/с; температура 23°C; давление остаточных газов $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па

4.7. ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ НА СДВИГ

Согласно адгезионной теории трения, сила трения равна произведению площади фактического контакта и предела текучести материала на сдвиг. Разделив значение силы трения на значение нормальной нагрузки, получаем коэффициент трения данной пары материалов.

Вполне естественно предположение о том, что коэффициент трения зависит от предела текучести материала на сдвиг. Во всяком случае о такой зависимости можно говорить при трении смазанных поверхностей. При взаимодействии поверхностей без смазочного материала площадь фактического контакта может возрасти за счет роста мостиков сварки. В этом случае происходит схватывание поверхностей и понятие коэффициента трения теряет смысл.

Мисси и Бакли [10] изучили зависимость коэффициента трения металлов от предела текучести на сдвиг. Опыты выполнялись при скольжении в минеральном масле монокристалла карбида кремния по различным металлам. Для анализа фрикционного взаимодействия проводилась запись коэффициента трения и глубины следа износа.

Результаты испытаний приведены на рис. 4.31. На рис. 4.31, а кривая иллюстрирует зависимость коэффициента трения от предела текучести исследованных металлов на сдвиг. Как видно на

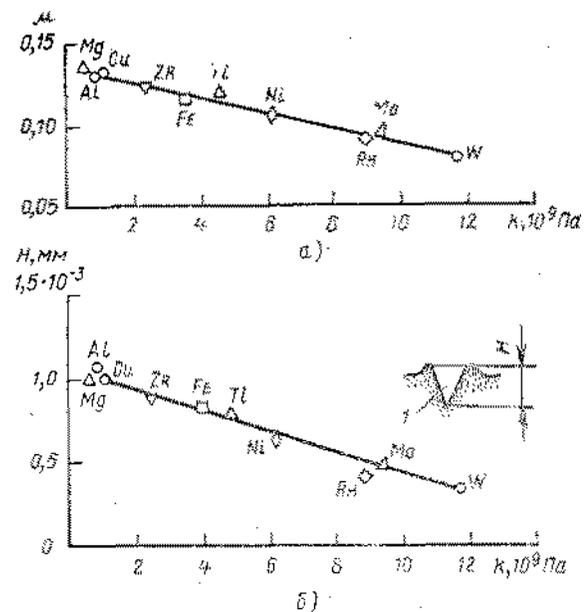


Рис. 4.31. Влияние предела текучести (различных металлов на сдвиг k) на коэффициент трения (а) и глубину следа износа (б)

рисунке металлы с наименьшим сопротивлением сдвигу обладают максимальным коэффициентом трения, и наоборот. Большие коэффициенты трения наблюдаются при трении магния, алюминия, меди, а минимальный соответствует вольфраму. Все исследованные металлы, за исключением магния и титана, имеют кубическую кристаллическую структуру. Магний и титан относятся к гексагональным металлам, но они склонны к развитию множественного скольжения и в ряде случаев ведут себя как металлы с кубической, а не гексагональной решеткой.

На рис. 4.31, б приведена зависимость глубины следа износа, возникающего на поверхности металла при скольжении монокристалла карбида кремния, в виде функции предела текучести материала на сдвиг. Как и следовало ожидать, максимальные значения H наблюдались для мягких металлов. Следует отметить, что три исследованные величины: коэффициент трения, глубина следа износа и предел текучести металла на сдвиг — связаны прямо пропорциональной зависимостью. Деформация металла при трении происходит в результате пропахивания поверхности твердым индентором и требует определенных затрат энергии. Эти затраты в конечном итоге определяют силу трения. Коэффициент трения металлов зависит от таких характеристик, как структура, ориентация кристаллов и температура рекристаллизации.

Рассмотрим основные факторы, определяющие фрикционные свойства неметаллов. В случае полимеров одной из важнейших характеристик является молекулярная масса. Значение средней молекулярной массы для данного полимера может колебаться в широких пределах. На рис. 4.32 приведена зависимость между коэффициентом трения полиэтиленоксида и молекулярной массой полимера. Испытания проводились для трех сочетаний материалов: полиэтиленоксид в контакте с самим собой, индентор из полиэтиленоксида, скользящий по поверхности железа, и железный индентор, скользящий по поверхности полимера. Причиной выбора таких сочетаний материалов является то, что на практике редко встречаются пары полимер — полимер, гораздо чаще полимер работает в контакте с металлом. На рис. 4.32 хорошо видно, что при трении полиэтиленоксида и металла несущественным является то, какой из материалов является индентором. При взаимодействии полимера с полимером сила трения оказывается значительно выше,

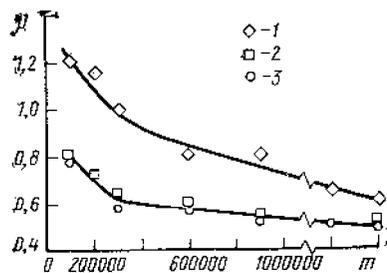


Рис. 4.32. Зависимость коэффициента трения μ полиэтиленоксида от молекулярной массы m при испытании по схеме палец — диск:

1 — значения коэффициента при взаимодействии полимера с самим собой; 2 — значения коэффициента при скольжении полимерного индентора по поверхности железа; 3 — значения коэффициента при скольжении железного индентора по полимеру. Скорость скольжения 0,017 мм/с, нагрузка 0,25 Н, температура 23°C, трение в атмосфере аргона.

чем в двух приведенных выше комбинациях металла и полимера. Контактное взаимодействие полимерных материалов на границах их раздела приводит к более прочной связи, чем адгезионное взаимодействие полимера с металлом, хотя разрушение в обоих случаях происходит по объему полимера.

Пленка переноса полиэтиленоксида, обнаруженная на поверхности железа после трения, говорит о том, что в установившемся режиме фрикционное взаимодействие происходит между двумя поверхностями полимера и возникающая сила трения определяется пределом текучести полимера на сдвиг. Однако площадь фактического контакта при скольжении друг по другу полимерных поверхностей выше, чем при трении между полимером и металлом. В результате и коэффициент трения в этом случае оказывается выше.

Приложенная при трении нормальная нагрузка 0,25 Н достаточна для деформирования полимера на пятнах фактического контакта. Поскольку снижение молекулярной массы полимера приводит к ухудшению его механических свойств (уменьшение предела и модуля упругости, твердости), то площадь фактического контакта с уменьшением молекулярной массы полимера возрастает. При трении полиэтиленоксида с молекулярной массой $1,7 \cdot 10^{-22}$ кг площадь фактического контакта гораздо больше, чем при трении полимера с молекулярной массой $8,5 \cdot 10^{-21}$ кг. Вместе с тем рост молекулярной массы приводит к значительному увеличению предела текучести материала на сдвиг. Суперпозиция этих факторов и определяет зависимость коэффициента трения полимера от молекулярной массы*.

4.8. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТРЕНИЕ

При обсуждении рекристаллизации и аллотропных превращений в процессах трения не учитывалось влияние легирующих элементов. Однако во многих случаях такое пренебрежение недопустимо. Обсуждение влияния химического состава сплава на его фрикционные характеристики целесообразно начинать с явления поверхностной сегрегации. В гл. 31 уже рассматривалось кратко это явление и отмечалось, что его истинный механизм досконально не изучен. В настоящее время существуют две основные гипотезы. Первая основана на деформации кристаллической решетки, возникающей при появлении в ней примесного атома с радиусом, отличным от радиуса основного элемента. Искажение решетки приводит к увеличению ее внутренней энергии. Выталкивание примесных атомов из объема кристалла на поверхность обеспечивает возврат решетки в исходное энергетическое состояние и оказывается термодинамически выгодным (процесс чем-то напоминает выдавливание мякоти винограда из кожуры).

* Как показано авторами работы [3] (список доп. лит.), кроме указанных выше факторов большое значение имеет и надмолекулярная структура полимера.

Вторая гипотеза связана с рассмотрением поверхностной энергии. Атомарно-чистая поверхность металла обладает высокой поверхностной энергией, а сегрегация примесных атомов на поверхность может понизить ее значение. Некоторые исследователи считают, что движущая сила процесса сегрегации определяется разностью между средним значением энергии, приходящейся на атом внутри твердого тела, и значением энергии на его поверхности. Поверхностная сегрегация оказывает существенное влияние на фрикционные и адгезионные свойства твердых тел, кинетику катализа и коррозии. Столь разнообразное прикладное значение сегрегации вызвало появление большого количества работ по ее изучению.

Исследования, проведенные в нашей лаборатории, позволили установить, что при фрикционном взаимодействии ряд легирующих элементов диффундирует к поверхности и изменяет ее свойства. Так, алюминий скапливается в поверхностном слое меди; алюминий и кремний — в поверхностном слое железа; индий — в поверхностном слое олова. Сегрегация алюминия к поверхности железа повышает его адгезионную активность и коэффициент трения. Обратный эффект, т. е. снижение адгезионной активности и коэффициента трения, вызывает сегрегация индия и олова. Как уже отмечалось, сегрегация кремния в железе носит обратимый характер, т. е. с устранением причин, вызвавших поверхностную сегрегацию, она постепенно исчезает. Присутствие кремния в железе оказывает существенное влияние на коэффициент трения металла (рис. 4.33).

При трении в вакууме как чистого железа, так и его сплава с кремнием происходит полное схватывание контактирующих поверхностей. Напуск в вакуумную систему кислорода и увеличение времени контакта с газом приводит к снижению коэффициента трения железа. Полученный результат объясняется образованием окислов: сначала высшего окисла Fe_2O_3 , затем Fe_3O_4 и, наконец, FeO .

Качественно зависимость коэффициента трения для сплава железа с кремнием имеет такой же характер. Однако кремний, обладая большим сродством к кислороду, обеспечивает его интенсивное осаждение на поверхности. В результате коэффициент трения заметно снижается.

Оже-электронная спектроскопия поверхностей подтверждает тот факт, что содержание кислорода на поверхности сплава железа с кремнием превышает его содержание на поверхности чистого железа.

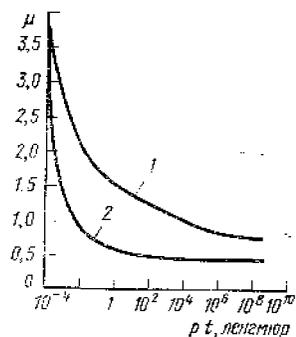
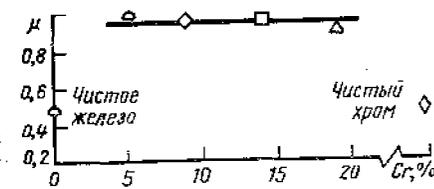


Рис. 4.33. Коэффициент трения железа (1) и сплава железа с 3,5% кремния (2) в зависимости от давления p и времени выдержки в кислороде t . Скорость скольжения 10^{-3} см/с; температура 20°C ; давление $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па. 1 децимюр = $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па·с

Присутствие в железе других легирующих элементов приводит к сходным эффектам. Например, примесь алюминия в железе вызывает рост адгезионного взаимодействия и силы трения при контакте с некоторыми металлами. При соприкосновении с кислородом алюминий очень быстро окисляется и образующийся окисный слой обеспечивает снижение коэффициента трения. Умение правильно использовать явление поверхностной сегрегации чрезвычайно важно для специалиста по трению, поскольку позволяет значительно изменить фрикционные характеристики материалов введением незначительного количества легирующих примесей. Примерами таких легирующих примесей являются сера, фосфор, кислород. Некоторые химические элементы, находясь на поверхности твердого тела, вступают во взаимодействие со смазочной средой. Такие легирующие добавки могут быть использованы для повышения адсорбционных свойств поверхностей трения и обеспечения их надежного экранирования молекулами смазочного вещества. При наличии поверхностной сегрегации достаточно весьма незначительной объемной концентрации примесей. Наконец, легирование может быть использовано для уменьшения коррозионного разрушения поверхностей трения под действием окружающей среды, в том числе смазочного вещества.

Легирование рассмотренными выше элементами приводит к снижению адгезионного взаимодействия и коэффициента трения. Точно также можно подобрать элементы, оказывающие противоположное влияние. Интересно отметить, что коэффициент трения сплава может быть выше, чем коэффициенты трения обеих его составляющих. В качестве примера на рис. 4.34 приведена зависимость коэффициента трения сплава железа с хромом от концентрации легирующей примеси. На рисунке также представлены значения коэффициента трения для чистого железа и чистого хрома. Во всех экспериментах в качестве контртела использовался монокристаллический карбид кремния, а скольжение осуществлялось по базисной плоскости. Испытанные чистые металлы обладают примерно одинаковым средним значением коэффициента трения, равным 0,5. Вместе с тем уже 5% (по массе) добавки хрома к железу достаточно для увеличения коэффициента трения практически в 2 раза. Поверхности трения подвергались предварительной очистке в вакууме и сила трения между ними определялась в первую очередь адгезионным взаимодействием. Во всех случаях трения наблюдался перенос металла на поверхность карбида кремния,

Рис. 4.34. Усредненные значения коэффициентов трения чистого железа, сплава железа с хромом и хрома при скольжении по поверхности (0001) монокристалла карбида кремния в направлении [1010]. Трение осуществлялось посредством однократного прохода индентора со скоростью 0,05 мм/с, при нагрузке 0,05–0,3 Н, комнатной температуре и давлении 10^{-5} Па



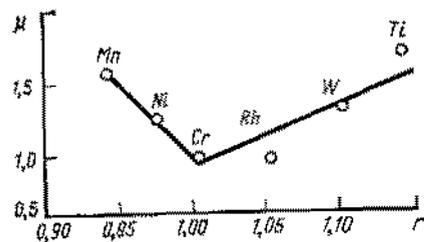


Рис. 4.35. Зависимость коэффициента трения сплавов на основе железа от соотношения r атомных радиусов компонентов сплава [11]

и напряжений кристаллической решетки. Релаксация напряжений и связанного с ним избытка энергии возможна при выходе примесных атомов на поверхность, т. е. при сегрегации. Если по каким-либо причинам сегрегация произойти не может, то напряжения, существующие в решетке, приводят к повышению ее прочности (в том числе предела текучести на сдвиг) и увеличению силы трения при контактом взаимодействии. Чем выше степень искажений решетки, тем больше ее сопротивление сдвигу.

Мисси и Бакли [11] исследовали влияние различия атомных радиусов легирующего элемента и атомов основы на фрикционные характеристики сплава. На рис. 4.35 видно, что минимальный коэффициент трения имеет место при соотношении атомных радиусов элементов равном единице (при легировании железа хромом), т. е. при минимальном искажении решетки. Легирование железа никелем, имеющим меньший атомный радиус, приводит к большей деформации решетки и более высокому значению коэффициента трения. Дальнейшее возрастание деформации и силы трения имеет место для сплава железа с марганцем. Точно такая зависимость наблюдается при легировании элементами (родием, вольфрамом, титаном), имеющими больший атомный радиус, чем радиус атома железа.

4.9. ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ-РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

Процессы упорядочения характерны для ряда металлических сплавов. Суть упорядочения заключается в том, что атомы примеси располагаются во вполне определенных, правильно расположенных узлах решетки. Упорядоченное расположение атомов приводит к возникновению в кристалле областей, аналогичных зернам. В пределах одной области атомы растворенного элемента A расположены в строго определенных положениях относительно атомов основного элемента B . Если размер атомов A сравним с размером B , говорят об образовании раствора замещения. Растворы, образованные атомами сильно различающихся радиусов, носят название

что подтверждает вывод о большой адгезии и развитии сдвига по объему металла. При легировании железа хромом происходит значительное увеличение прочности металла, что приводит к двукратному возрастанию коэффициента трения.

Как уже отмечалось при обсуждении механизма равновесной поверхностной сегрегации, различие в атомных радиусах двух компонентов сплава вызывает возникновение искажений и

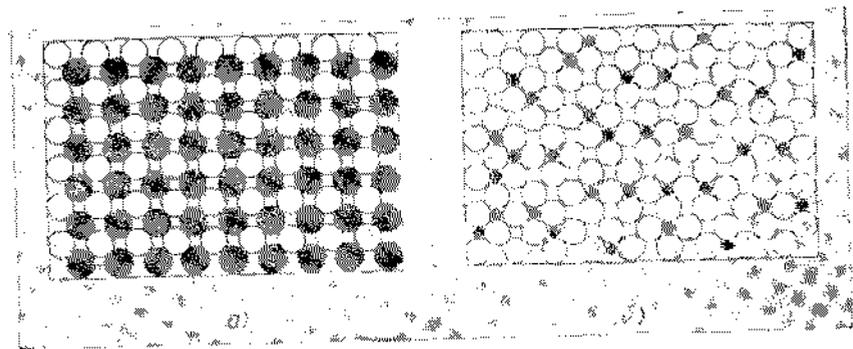


Рис. 4.36. Упорядочение в кристаллической решетке: а - раствор замещения; б - раствор внедрения

растворов внедрения. На рис. 4.36 схематически показаны структуры раствора замещения (рис. 4.36, а) и внедрения (рис. 4.36, б). Примерами растворов, для которых характерен переход порядок-беспорядок, являются сплавы железо — кобальт и золото — медь.

Упорядочение приводит к изменению механических свойств сплава и, так же как аллотропное превращение, происходит при вполне определенной температуре. Более детальный анализ позволяет ввести в рассмотрение системы с дальним упорядочением не вызывает столь значительного изменения свойств, как для систем с дальним порядком. Фрикционные характеристики твердых тел не являются исключением и также изменяются в процессах упорядочения — разупорядочения.

На рис. 4.37 приведены температурные зависимости твердости, модуля Юнга, коэффициента трения для сплава меди с золотом (точнее говоря, сплава Cu_3Au). Как видно на рисунке, переход упорядочения — разупорядочения приводит к резкому изменению механических свойств.

Обнаружить переход к упорядоченному расположению атомов можно, например, с помощью рентгеноструктурного анализа, а выбором режима термообработки управлять соотношением областей с упорядоченным и разупорядоченным строением. Данные рис. 4.37 показывают, что твердость сплава Cu_3Au , так же как и модуль упругости, уменьшается с рос-

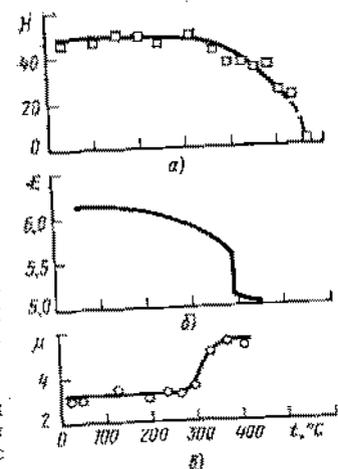


Рис. 4.37. Температурные зависимости твердости (а), модуля Юнга (б), коэффициента трения скольжения (в) для сплава Cu_3Au . Давление $1,3 \cdot 10^{-7}$ Па; скорость 198 см/с; нагрузка 10 Н

том температуры. Что касается коэффициента трения, то его значение при переходе к упорядоченному строению увеличивается. Модуль упругости скачкообразно изменяется при температуре упорядочения 380°C. Температуры начала резкого изменения твердости и коэффициента трения не совпадают с температурой упорядочения. Как видно на рис. 4.37, снижение твердости начинается при более высокой температуре и происходит в некотором кошенном температурном интервале, а коэффициент трения, наоборот, резко возрастает, прежде чем достигается температура разупорядочения (примерно 300°C). Можно предположить, что выделяющаяся при трении теплота приводит к дополнительному разогреву поверхности и началу разупорядочения при относительно низкой температуре. При переходе к малым нагрузкам следует ожидать смещения зависимости от коэффициента трения вправо, т. е. в область более высоких температур. В литературе по металловедению описан ряд сплавов, вдуших себя аналогично сплаву медь—золото. Даже для заданной двойной системы в пределах фазовой диаграммы упорядочение имеет место не только для сплава с 75 ат. % меди (рассмотренное соединение Cu_2Au), но и для сплава с 50 ат. % меди, т. е. при образовании соединения $CuAu$.

4.10. ХИМИЯ ТРЕНИЯ

Помимо физических и металлургических свойств на фрикционные характеристики материалов большое влияние оказывают химические свойства поверхностей. Реакционная способность поверхностей определяет их взаимодействие между собой, а также взаимодействие с молекулами окружающей и смазочной среды. Следует помнить, что деформация поверхностных слоев при скольжении и качении вызывает их дополнительную активацию. В результате химические свойства поверхностей трения могут радикально отличаться от свойств той же поверхности в статических условиях. Например, интенсивность коррозии под действием трения может возрастать на несколько порядков. Попутно можно отметить, что вывод о химической активности деформированных металлов обладает большей общностью и не относится только к деформации при трении. Таким образом, механическая активация и повышенная температура поверхности твердого тела интенсифицируют химические реакции. Продукты этих химических реакций, оставаясь на поверхности трения, вызывают изменения адгезионных и фрикционных характеристик контактирующих материалов.

Взаимодействие смазочного материала с окисленной поверхностью металла может приводить к образованию совершенно иных продуктов реакции, чем взаимодействие с атомарно-чистой поверхностью. Поэтому состав окружающей среды весьма важен и при трении в присутствии смазочного материала. Как неоднократно отмечалось, температура поверхностей трения играет чрезвычайно большую роль. Вместе с тем сложной задачей представляется

проблема определения температуры вспышек на пятнах фактического контакта. Одним из методов ее решения является анализ химического строения поверхностей трения. Су и Клаус [12] использовали метод скоростей реакций, определенных посредством анализа продуктов химических взаимодействий на поверхности, для определения поверхностной температуры. Они рассчитали эту температуру, а также температуру вспышки, исходя из уравнения Блока-Арчарда (Block-Archard), и сравнили полученный результат с экспериментальными значениями, найденными по описанному методу. Оказалось, что значения поверхностной температуры, определенные по данным о кинетике химических реакций, значительно превосходят рассчитанные по уравнению Блока-Арчарда (рис. 4.38). Расчетное значение температуры увеличивается с ростом нормальной нагрузки, так как при этом возрастает значение рассеиваемой при трении энергии. Особенно большое различие температуры (более 250°) наблюдается в области малых нагрузок. Поскольку определение скоростей реакции проводится по данным о реальном строении поверхности, можно полагать, что оно приводит к более реалистичным значениям поверхностной температуры, чем расчетный метод.

С целью попытаться связать химические свойства твердого тела с его фрикционными характеристиками была построена зависимость, приведенная на рис. 4.39. По оси ординат отложены значения коэффициента трения при скольжении друг по другу двух одно-

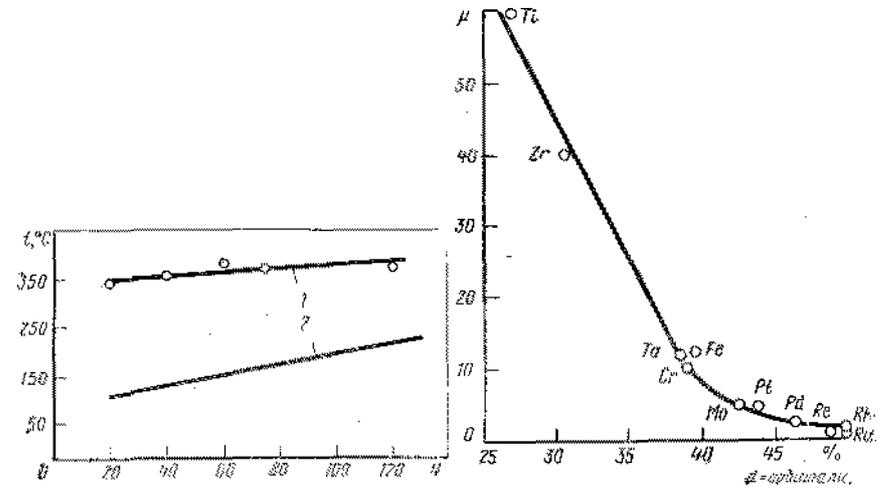


Рис. 4.38. Температура пятен фактического контакта T в зависимости от нормальной нагрузки:

1 — значения, определенные из данных о скоростях реакций; 2 — расчетные значения

Рис. 4.39. Зависимость коэффициента трения от вклада d -орбиталей в металлическую связь при скольжении одноименных металлов. Поверхности металла тщательно очищались; скорость скольжения 0,012 мм/с; нагрузка 0,01 Н; температура 23°C; давление 10^{-4} Па

именных атомарно-чистых поверхностей переходного металла, а по оси абсцисс процентный вклад d -орбиталей в металлическую связь.

Данные о строении d -оболочки взяты из работы Полинга [13]. Испытания проводились при низкой скорости скольжения и небольшой нагрузке в вакууме при комнатной температуре. Коэффициент трения достигал весьма высоких значений. Самый большой коэффициент трения (60) наблюдается при скольжении титана. Возрастание вклада d -орбиталей в металлическую связь приводило к уменьшению коэффициента трения, т. е., чем больше степень связи между атомами внутри металла, тем слабее связь на границе раздела.

Хотя в литературе и отсутствуют сведения о наличии зависимости между степенью насыщенности d -связей и поверхностной энергией металлов, такая зависимость должна существовать. Действительно, поверхностная энергия определяется энергией электронов, которая может быть затрачена на образование связей с частицами окружающей среды или другого твердого тела. Вместе с тем вклад d -орбиталей в металлическую связь характеризует ту же энергию, так как определяет энергию электронов, не затраченную на образование связей поверхностных атомов с атомами, расположенными внутри твердого тела. На сегодня трудно получить достаточно надежные значения поверхностной энергии, чтобы построить соответствующую зависимость. Результаты, приведенные на рис. 4.39, нельзя назвать неожиданными. Известно, что титан и цирконий являются химически активными металлами по отношению к другим твердым телам и окружающим средам. В частности, титан настолько сильно взаимодействует с окружающей средой, что его используют в качестве геттера в вакуумных системах для поглощения остаточного кислорода и азота. Вещества, образующиеся при взаимодействии газов с металлами типа титана, отличаются высокой термодинамической стабильностью и имеют практически наиболее высокие среди неорганических веществ энергии связи. В полную противоположность им металлы платиновой группы (родий, родий, рутений) образуют непрочные соединения. С компонентами окружающей среды они взаимодействуют слабо, продукты этих реакций термодинамически менее устойчивы, чем соединения титана.

Такие металлы, как железо, тантал, хром, по химической активности расположены между двумя рассмотренными предельными случаями. С точки зрения химии более активные элементы обеспечивают более сильное адгезионное взаимодействие, и наоборот.

Представленные на рис. 4.39 результаты относятся к случаю скольжения одноименных материалов относительно друг друга. Интересно проверить сохранение обнаруженной зависимости при скольжении металлов по поверхности твердого тела иной химической природы. На рис. 4.40 приведены коэффициенты трения переходных металлов при скольжении по поверхности монокристалла карбида кремния. На рисунке также показана использованная схе-

ма трения. Полученная зависимость находится в корреляции с данными, полученными при трении одноименных металлов. Максимальным коэффициентом трения снова обладает Ti, а минимальным — металлы платиновой группы (родий). При скольжении по карбиду кремния коэффициенты трения гораздо меньше, чем при взаимодействии металлов друг с другом, и их максимальное значение составляет всего 0,6. Следует напомнить, что карбид кремния — неметалл, а механизм возникновения силы трения между металлом и неметаллом существенно иной, чем при взаимодействии двух металлов между собой.

Данные, представленные на рис. 4.40, получены при трении в вакууме чистых поверхностей, поэтому измеренные значения силы трения отражают адгезионное взаимодействие на границе раздела. Во всех случаях трения наблюдается переход металла на поверхность карбида кремния, что еще раз подтверждает вывод о соотношении адгезионного и когезионного взаимодействий. Хотя сопротивление относительно перемещению поверхностей обусловлено сопротивлением сдвигу металла, коэффициент трения сильно зависит от кинетики химического взаимодействия контактирующих поверхностей, поскольку она определяет количество связей, образующихся при трении на пятнах фактического контакта. Среди исследованных металлов титан образует самые прочные соединения как с кремнием (силциды титана), так и с углеродом (карбиды титана), и неудивительно, что именно титан обладает наибольшим коэффициентом трения. Родий, наоборот, очень слабо взаимодействует с кремнием и углеродом и скользит по ним с малым коэффициентом трения.

Зависимости, аналогичные приведенной на рис. 4.40, получают при скольжении переходных металлов по поверхности других неметаллических материалов. На рис. 4.41 приведены коэффициенты трения некоторых металлов по поверхности монокристалла магний-цинкового феррита. Скольжение осуществлялось по плоскости (110) [14]. Сравнение данных рис. 4.41 показывает, что коэффициент трения родия практически одинаков и в обоих случаях равен 0,4. Из этого можно сделать вывод, что слабое взаимодействие, возникающее между поверхностью родия и ферритом, не оказывает заметного влияния на силу трения. В случае титана скольжение по поверхностям карбида кремния и магний-цинкового феррита происходит с существенно разными коэффициентами трения (соответственно 0,6 и 0,8). Несмотря на указанные различия, в обоих случаях существует прямая зависимость между коэффициентами трения переходных металлов и вкладом d -орбиталей

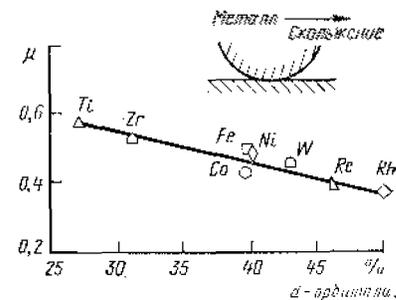


Рис. 4.40. Зависимость коэффициента трения от вклада d -орбиталей в металлическую связь при фрикционном взаимодействии ряда металлов с карбидом кремния

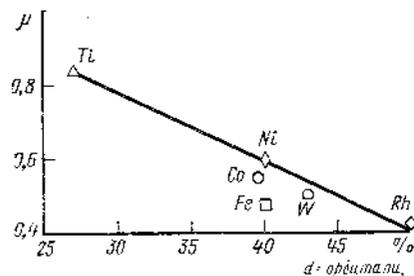


Рис. 4.41. Зависимость коэффициента трения от вклада d -орбиталей в металлическую связь при скольжении металлов по плоскости (111) монокристалла магний-цинкового феррита в вакууме 10^{-8} Па. Однократный проход индентора со скоростью 0,05 мм/с; нагрузка 0,3 Н, температура — 25°C

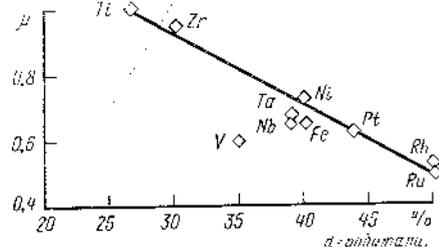


Рис. 4.42. Зависимость коэффициента трения от вклада d -орбиталей в металлическую связь при скольжении металлов по пиролитическому нитриду бора. Скорость скольжения 0,012 мм/с; нагрузка 0,3 Н; давление 10^{-8} Па; температура 23°C

в металлическую связь. Все исследованные металлы переносятся на поверхность магний-цинкового феррита так же, как при трении по карбиду кремния.

Чтобы выяснить универсальность полученных выводов, рассмотрим скольжение переходных металлов по поверхности менее прочного неметаллического вещества. Примером такого вещества служит пиролитический нитрид бора. В рассматриваемой модификации нитрид бора обладает гексагональной решеткой и легко расщепляется вдоль базисной плоскости. Коэффициенты трения переходных металлов по поверхности пиролитического нитрида бора приведены на рис. 4.42. Наибольшими коэффициентами трения обладают металлы с минимальным вкладом d -орбиталей в металлическую связь, и наоборот. Следует отметить, что в целом зависимость для коэффициента трения на рис. 4.42 проходит на более высоком уровне чем на рис. 4.39 и 4.40, но сохраняет линейный характер. Основным отличием фрикционного взаимодействия в последнем случае является перенос нитрида бора на поверхность металлов.

Перенесенные на поверхность металлов фрагменты нитрида бора были обнаружены экспериментально с помощью оже-электронной спектроскопии. На рис. 4.43 приведен оже-спектр поверхности железа после фрикционного взаимодействия с пиролитическим нитридом бора. На спектре помимо пика железа отчетливо просматриваются пики азота и бора, подтверждающие перенос нитрида бора вследствие образования адгезионного соединения. Во всех исследованных случаях сдвиг при трении происходил по объему нитрида бора и приводил к его переносу. Вместе с тем приведенная на рис. 4.42 зависимость показывает, что химическая природа металла влияет на коэффициент трения и в этом случае. Для более

активных металлов адгезионные связи успевают возникнуть на большей площади, что и приводит к росту силы трения.

При взаимодействии переходных металлов с магний-цинковым ферритом разрушение мостиков адгезионной сварки происходит по объему металла независимо от того, скользит ли индентор по поверхности монокристаллического или поликристаллического феррита. Известны случаи, когда кристаллическое строение влияет на характер разрушения

и направление фрикционного переноса. Например, при скольжении металла по базисной плоскости монокристалла оксид алюминия (сапфира) на границе раздела возникает сильное адгезионное взаимодействие между атомами металла и кристалла. Его значение превышает прочность когезионной связи между плоскостями спайности монокристалла оксида алюминия. В результате происходит откалывание частиц сапфира.

Коэффициент трения скольжения многих материалов по поверхности сапфира равен примерно 0,2 и определяется прочностью на сдвиг оксида алюминия. В частности, таково значение коэффициента трения практически всех металлов. Исключение составляют металлы, не образующие стабильных оксидов, например золото и серебро. При скольжении золота и серебра по базисной плоскости монокристалла оксида алюминия коэффициент трения равен 0,1. Различные значения коэффициента трения отражает особенности формирования и разрушения адгезионного соединения в этих случаях. Как уже отмечалось, при трении склонных к окислению металлов происходит образование прочной адгезионной связи на границе раздела и разрушение идет по объему оксида алюминия. При трении золота и серебра адгезионные связи слабые и сдвиговая деформация локализуется непосредственно на границе раздела двух материалов. Это один из трех случаев, когда адгезионные связи уступают когезионным.

Фрикционное взаимодействие оксида алюминия с серебром и золотом характеризуется низкой интенсивностью изнашивания. В частности, металл, хотя и испытывает пластическую деформацию, но не переносится с одной поверхности на другую. В рассмотренных выше случаях трения металлов по поверхности магний-цинкового феррита коэффициент трения определяется величиной вклада d -орбиталей в металлическую связь. При трении металлов по благоприятно ориентированному монокристаллу оксида алюминия (наружная поверхность совпадает с плоскостью спайности) структура валентной оболочки атомов металла слабо влияет на трение. В принципе такой же результат следует ожидать и в случае кон-

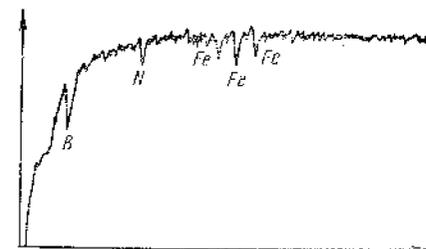


Рис. 4.43. Спектр оже-электронов с поверхности железа после фрикционного взаимодействия с пиролитическим нитридом бора

такта с монокристаллом магний-цинкового феррита, если его плоскость спайности расположена параллельно контактной поверхности.

При скольжении металлов по поверхности поликристаллической окиси алюминия во взаимодействии вовлекаются зерна с различной ориентацией. Фрикционные характеристики такой пары не отличаются от описанных при обсуждении рис. 4.40 и 4.41. В частности, наблюдается перенос металлов на поверхность окиси алюминия (исключения составляют золото и серебро). Таким образом, поликристаллическая окись алюминия обладает значительно более высоким пределом текучести на сдвиг. Перенос сдвигообразования в металл приводит к четырех-, пятикратному возрастанию коэффициента трения.

Изменение ориентации контактирующих поверхностей вызывает изменение адгезионного взаимодействия и, как следствие, коэффициента трения. В качестве классического примера можно привести графит. Монокристалл графита имеет плотноупакованную гексагональную структуру. Малая энергия связи между отдельными базисными плоскостями позволяет говорить о ламелярном строении графита. Базисная плоскость малоактивна с химической точки зрения, тогда как призматические плоскости пиролитического графита характеризуются высокой химической активностью.

Различие химической активности базисной и призматической плоскостей позволяет надеяться, что удастся уловить различие их фрикционных характеристик. С базисной плоскости графита примеси удаляются легко. Используя бомбардировку ионами аргона, можно добиться атомарной чистоты и призматических плоскостей. На рис. 4.44 приведены оже-спектры с базисной и призматической плоскостей графита. Анализ спектров подтверждает, что они находятся в атомарно-чистом состоянии. Различие амплитуды пиков углерода на спектре (рис. 4.44, а, б) связано с большей плотностью углеродных атомов в базисной плоскости. На рис. 4.44, в приведена дифрактограмма медленных электронов с этой плоскости. Дифрактограмма имеет кольцеобразный характер. Вместе с тем при правильном упорядочении атомов в базисной плоскости дифрактограмма должна была состоять из шести рефлексов, расположенных в вершинах правильного шестиугольника. Картины, подобные приведенной на рис. 4.44, в, характерны для металлов (платина, железо), содержащих углерод в качестве примеси. Для получения идеального упорядочения атомов в базисной плоскости графита проводилось несколько циклов очистки и отжига.

Высокая химическая активность призматических плоскостей графита подтверждается тем фактом, что эмиссии атомов и молекул из конструктивных элементов вакуумной системы оказываются достаточно для их загрязнения. В то же время оже-электронная спектроскопия базисных плоскостей графита не обнаруживает следов кислорода даже после предварительного контакта поверхности с кислородом при атмосферном давлении. Более того, большинство адсорбатов полностью десорбируется с базисной плоскости графита

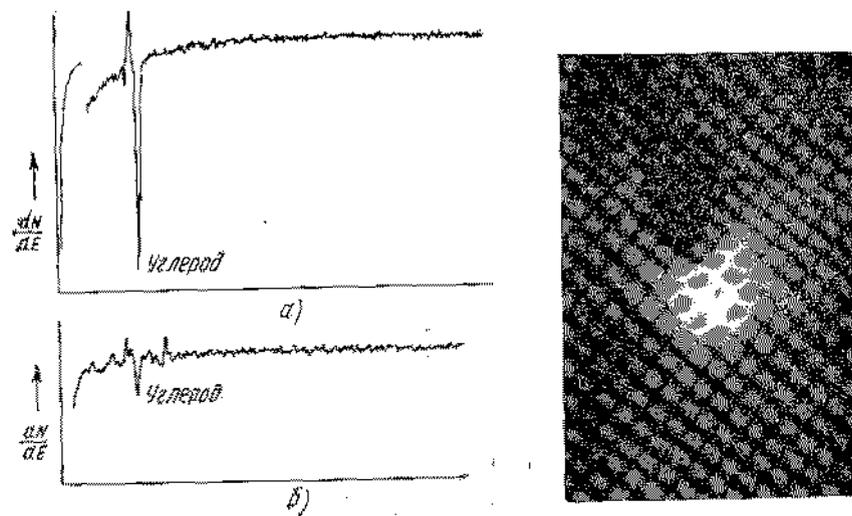


Рис. 4.44. Анализ поверхности пиролитического графита:

а — спектр оже-электронов с базисной плоскости; б — спектр оже-электронов с призматической плоскости; в — дифракция медленных электронов с базисной плоскости

та при выдержке в вакууме $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па. Естественно, адсорбция в этих случаях носит физический характер. Конкретными примерами является адсорбция углеводородов и молекул смазочного вещества. Для полной очистки призматических плоскостей одной лишь дегазации оказывается недостаточно, необходимы более эффективные методы, например ионное распыление.

Для выявления влияния ориентации на трение исследовалась сила статического трения между некоторыми металлами и различными плоскостями пиролитического графита. Обе поверхности тщательно очищались. При скольжении металлов по базисной плоскости графита фрикционный перенос отсутствовал либо был весьма невелик. Практически можно в этом случае говорить об отсутствии адгезионного взаимодействия и переноса.

При скольжении по плоскости с призматической ориентацией (т. е. химически наиболее активной) наблюдается совершенно иная картина. Трение сопровождается интенсивным адгезионным взаимодействием, в результате которого металл переносится на поверхность графита. На рис. 4.45, а показана микрофотография частицы железа, перенесенной на призматическую плоскость графита при трении. Частица имеет форму лепестка, а то, что это действительно фрагмент поверхности железа, подтверждается микрофотографией (см. рис. 4.45, б), полученной методом дисперсионного рентгеновского анализа.

С практической точки зрения перенос металла на поверхность графита носит вредный характер, так как накопление фрагментов переноса в конечном итоге приводит к взаимодействию между со-

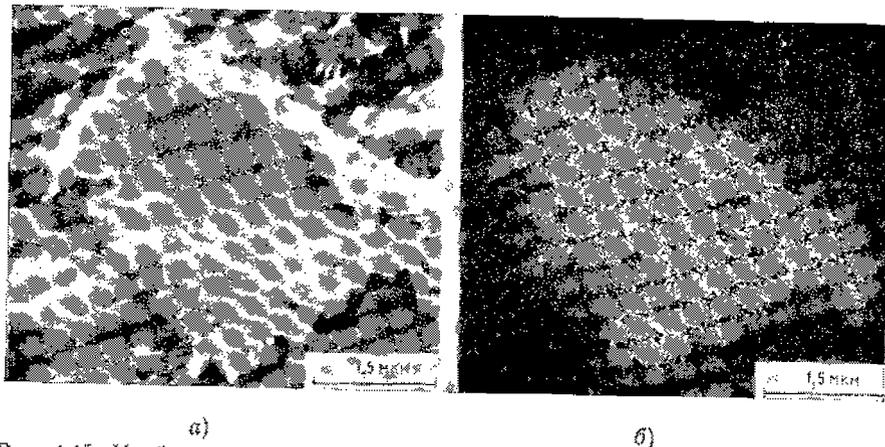


Рис. 4.45. Изображения частицы железа, перенесенной на призматическую плоскость графита при трении, полученные методами:

а - растровой электронной микроскопии; б - энергодисперсионного рентгеновского анализа. Скорость скольжения 0,012 км/с; температура 23°C; давление $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па; нагрузка 0,1 Н.

бой двух поверхностей железа, высокому значению коэффициента трения и интенсивности изнашивания. Перенос на призматическую плоскость графита наблюдался при трении ряда металлов, а не только железа. Переносится даже такой прочный металл как тантал.

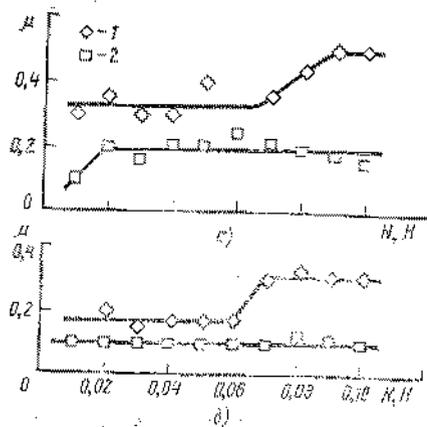
На рис. 4.46 приведены зависимости коэффициента трения железа по двум различным плоскостям графита от нормальной нагрузки. Зависимости получены для двух значений температуры. Как видно, в обоих случаях коэффициент трения по призматической плоскости выше, чем по базисной. Небольшой коэффициент трения по базисной плоскости характерен даже для металлов, образующих высокостабильные карбиды и легко вступающих во взаимодействие с углеродом. При комнатной температуре коэффициент

трения железа оказывается выше как для базисной, так и для призматической ориентации.

Фрикционные характеристики материалов определяются их химическими свойствами. Влияние характера межатомных связей

Рис. 4.46. Зависимость коэффициента трения от нагрузки при скольжении плоскости (110) монокристалла железа по поверхности пиролизического графита при температуре 23°C (а) и 700°C (б):

1 - базисная плоскость; а - для трения по призматической плоскости; 2 - значение коэффициента для трения по базисной плоскости. Скорость скольжения 0,012 км/с; давление $(1,3 \cdot 10^{-4})$ Па.



уже анализировалось. Теперь рассмотрим химические аспекты взаимодействия с окружающей средой. Взаимодействие с окружающей средой изменяет химические свойства поверхности и, следовательно, кинетику поверхностных реакций. Чаще всего приходится иметь дело со взаимодействием поверхности твердого тела и кислорода. Кислород может присутствовать на поверхности в различных формах: в составе окисла металла, окиси или двуокиси углерода, водяных паров. Водяные пары, в частности, хемосорбируются на керамических материалах (стеклах). Поверхность графита содержит одновременно адсорбированную влагу, окись и двуокись углерода. Даже полимерные материалы подвержены влиянию кислорода.

Кислород оказывает воздействие на химические свойства поверхности независимо от того, каким образом он с нею связан, — посредством физической, химической адсорбции или вследствие химической реакции. На поверхностях всех металлов, кроме золота, кислород присутствует в виде хемосорбированного слоя или в составе химического соединения. Физическая адсорбция кислорода на чистых поверхностях металлов не происходит в связи с его высокой химической активностью по отношению к металлам. Определенным исключением являются благородные металлы. Как уже отмечалось, на поверхности золота возможна лишь физическая адсорбция кислорода; слабо взаимодействует с кислородом и платина. Несмотря на это, его присутствие на поверхности сказывается на фрикционных характеристиках благородных металлов.

Прежде чем перейти к описанию экспериментальных результатов, отметим, что сравнительно гладкую поверхность металла можно получить посредством осаждения металлической пленки на гладкой поверхности. Такие пленки представляют интерес в том смысле, что, исключая влияние механических свойств металла, облегчают исследование химической природы на трение. Адгезионное взаимодействие на границе раздела кварца и металла носит в основном механический характер. Профилометрирование напыленных пленок металла показало весьма высокое качество поверхности.

Для большинства активных металлов присутствие кислорода на поверхности уменьшает силу трения и адгезионного взаимодействия. Несколько иначе обстоит дело с неактивными металлами, слабо взаимодействующими с кислородом. На рис. 4.47 представлены результаты фрикционных испытаний, полученные при скольжении золотого индентора по поверхности платиновой пленки, напыленной на поверхность кварца. Приведенные зависимости получены при трении в вакууме по поверхности атомарно-чистой и предварительно окисленной платины. Как уже отмечалось, золото с кислородом не взаимодействует и поверхность индентора все время остается неокисленной. Начало скольжения в вакууме происходит при весьма значительном тангенциальном усилии, а сам процесс трения носит скачкообразный характер (рис. 4.47, а). Описанные результаты свидетельствуют о наличии интенсивного адгезионного взаимодействия контактирующих поверхностей. Начало скольжения по окис-

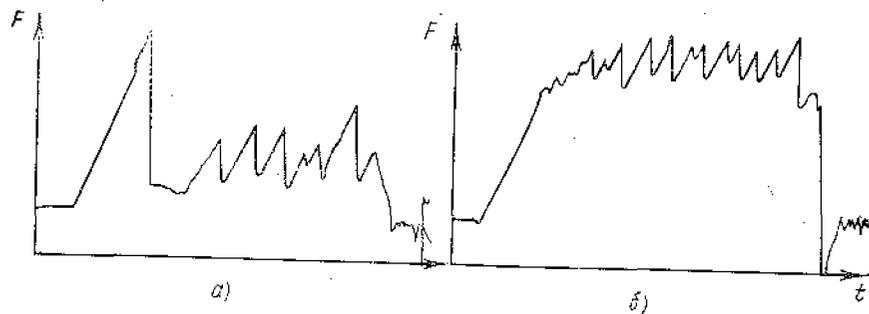


Рис. 4.47. Значения силы трения при скольжении индентора из золота по поверхности платиновой пленки, нанесенной на кварцевую пластинку:

а, б — скольжение по поверхности чистой и окисленной соответственно. Скорость скольжения 0,012 мм/с, температура 23°C, давление 10^{-4} Па; нагрузка 0,3 Н

ленной поверхности (рис. 4.47, б) не связано с выбросом на кривой зависимости для силы трения, но взаимодействие сохраняет скачкообразный характер с большим сопротивлением относительно перемещению. Сравнение рис. 4.47, а и б показывает, что присутствие на поверхности платины кислорода оказывает заметное влияние на фрикционные свойства металла. Присутствие или отсутствие кислорода на поверхности контролировалось методом оже-электронной спектроскопии.

Поверхности трения часто находятся в средах, содержащих атомы хлора. Хлор может присутствовать в окружающей среде в виде газа или входить в состав органических молекул смазочного вещества. Хлорсодержащие молекулы входят в состав многих антиизносных присадок и присадок, обеспечивающих работоспособность смазочного материала в тяжелонагруженных парах. Взаимодействие хлора с металлическими поверхностями оказывает сильное влияние на их поведение при трении. Хлор взаимодействует с большинством металлов, находящихся применение в узлах трения: с медью, серебром, железом, никелем, кобальтом, хромом. Так же как и в случае кислорода, взаимодействие чистых поверхностей металлов с хлором носит обычно характер хемосорбции или образования химического соединения. Присутствие хлора на поверхности металла легко обнаружить с помощью оже-электронной спектроскопии. На рис. 4.48, а приведен оже-спектр электроноиной спектроскопии. На поверхности медного образца после выдержки до насыщения в атмосфере хлора. В спектре присутствуют пики, соответствующие меди и хлору, причем величина хлорного пика свидетельствует о его высокой концентрации на поверхности.

Как хорошо видно на рис. 4.48, б присутствие хлора на поверхности медного образца изменяет величину трения покоя. В случае контакта чистых поверхностей меди происходит непрерывный рост сопротивления относительно перемещению. Начальный участок этой зависимости имеет линейный характер, затем наклон кривой уменьшается. По существу, попытка вызвать относительно пере-

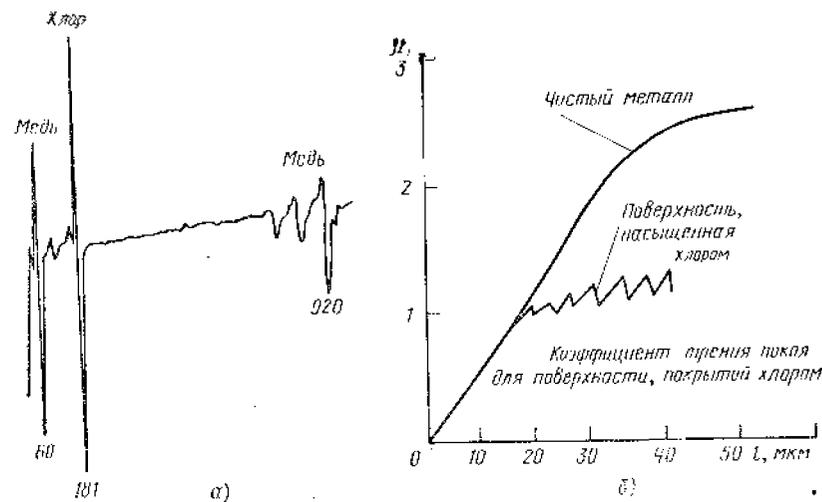


Рис. 4.48. Влияние хлора на фрикционные характеристики меди:

а — оже-спектр с поверхности медного образца, содержащей пленку адсорбированного хлора; б — зависимость коэффициента трения от предварительного смещения при скольжении друг по другу медных образцов. Нагрузка 1 Н

мещение поверхностей приводит к их пластической деформации вследствие сильного адгезионного взаимодействия. В этом просматривается аналогия между кривой, приведенной на рис. 4.48, б и зависимостями, получаемыми в испытаниях на растяжение или на сдвиг.

Взаимодействие поверхностей, покрытых хлором, носит существенно иной характер. При достижении коэффициентом трения значения, равного примерно 1, происходит переход к относительному скольжению поверхностей. Пилообразный участок зависимости соответствует динамическому трению.

Наличие на контактирующих поверхностях значительного количества хлора (см. рис. 4.48, а) приводит к тому, что при трении продавливание поверхностных пленок и контакт чистых металлических поверхностей происходят лишь на части фактической площади касания. Таким образом, граница раздела образована участками контакта чистых металлических поверхностей и участками, на которых металлы разделены прослойкой атомов хлора. Присутствие прослойки хлора ослабляет адгезионное взаимодействие и, поскольку контакт чистых металлов происходит лишь на части площади фактического касания, очевидно, что коэффициент трения имеет меньшее значение. Скачкообразный характер зависимости коэффициента трения подтверждает тот факт, что хлор не обеспечивает полного экранирования поверхностей.

Даже присутствие водорода на поверхности оказывает влияние на фрикционное поведение материалов. В частности, адсорбция водорода изменяет коэффициент трения вольфрама. Таким

образом, практически все адсорбаты влияют на фрикционное поведение металлов, уменьшая, как правило, силу трения. Однако известно несколько случаев, когда адсорбция приводит к увеличению силы трения. Классический пример — отмечавшаяся уже адсорбция воды на поверхности стекла. Коэффициент трения стекла во влажной атмосфере примерно в 2 раза выше, чем в вакууме. В некоторых случаях взаимодействия металлов с керамическими материалами (диоксид кремния, окись алюминия, диоксид титана) окисление поверхности металла также вызывает увеличение силы трения [15].

Обсуждая химические аспекты фрикционного взаимодействия, необходимо учитывать как влияние окружающей среды, так и химические реакции между контактирующими поверхностями. В связи с этим методически правильным представляется проведение исследования в три этапа: исследование взаимодействия чистых поверхностей; исследование влияния адсорбции компонентов окружающей среды на одной из контактирующих поверхностей; учет адсорбции компонентов окружающей среды на одной из контактирующих поверхностей; учет адсорбции на обеих поверхностях.

Эффективность смазочного материала определяется его способностью предотвратить изнашивание и уменьшить силу трения посредством формирования защитных слоев. Однако, даже хорошие смазочные материалы не способны полностью предотвратить фрикционный перенос. Классическим примером является перенос металла при трении подшипниковых сплавов меди со свинцом по поверхности стальных валов. Перенос обусловлен адгезионным взаимодействием, происходящим даже при эффективной смазке. Разработка смазочного материала, позволяющего предотвратить перенос металлов на поверхность железа при трении, были посвящены многочисленные исследования. В частности, изучалась возможность

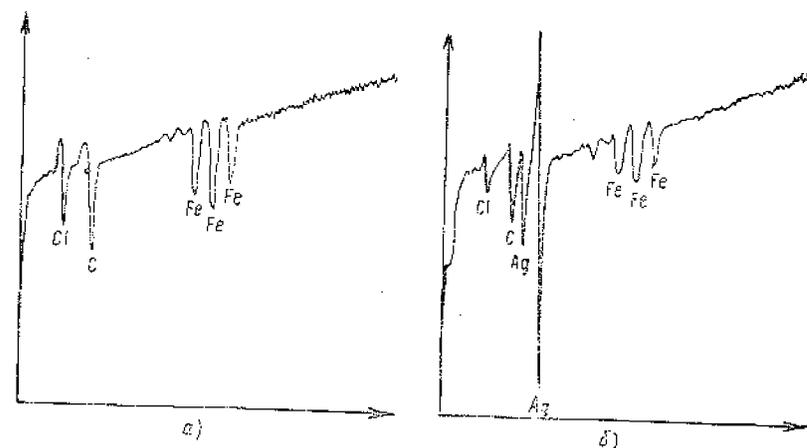


Рис. 4.49. Оже-спектры поверхности железа, покрытой метилхлоридом: а — до трения; б — после 250 проходов серебряного индентора

применения галогенированных углеводородов для предотвращения такого переноса.

Оже-спектр поверхности железа, полученный после контакта с метилхлоридом, представлен на рис. 4.49, а. На спектре хорошо видны три высокоэнергетических пика железа, отсутствие четвертого пика с низкой энергией связано с адсорбцией метилхлорида. Вместе с тем хорошо видны пики хлора и углерода, что подтверждает гипотезу об адсорбции метилхлорида. При фрикционном взаимодействии железа, покрытого пленкой адсорбированных молекул, и серебра наблюдается перенос серебра на поверхность железа после многократных проходов индентора по одному и тому же участку поверхности. На рис. 4.49, б приведен оже-спектр поверхности железа с адсорбированной пленкой метилхлорида после 250 циклов взаимодействия с серебряным индентором. На спектре хорошо виден пик серебра. Присутствие на поверхности трения метилхлорида свидетельствует о значительном адгезионном взаимодействии и вместе с тем показывает, что он не препятствует переносу серебра. В результате на поверхности железа образуется слоистая структура из молекул метилхлорида и атомов серебра. Формирование пленки переноса приводит к уменьшению коэффициента трения*.

4.11. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ

Существует много присадок к маслам, служащим для снижения износа и повышения эффективности смазочного действия в тяжело нагруженных парах трения. Существуют и твердые смазочные вещества, служащие для снижения трения, адгезии и износа. Многие из этих веществ вступают в химическое взаимодействие с поверхностью трения. В результате такого взаимодействия образуются поверхностные пленки с высокими антифрикционными характеристиками (эффективно снижающие адгезию и сопротивление сдвигу). Чаще всего в качестве присадок используются соединения серы, хлора и фосфора. При высоких нагрузках обычные окисные пленки разрушаются и не выполняют экранирующих функций. В присутствии антиизносных присадок происходит немедленное залечивание обнажающихся участков металлической поверхности. Проблема, однако, заключается в том, что в большинстве смазочных материалов и в материалах узлов трения помимо специально вводимых поверхностно-активных веществ содержатся посторонние вещества. Их присутствие может вызвать нежелательные конкурирующие химические реакции. Даже сами присадки могут вступать в несколько различных реакций. Так, весьма распространенная для работы в условиях тяжело нагруженных контактов присадка диал-

* Положительное влияние фрикционного переноса на снижение коэффициента трения и износа наблюдается в ряде процессов, относящихся к явлению избирательного переноса при трении (см., например, работы [14, 15] списка доп. лит.).

килдитиофосфат цинка содержит несколько поверхностно-активных элементов (цинк, фосфор, кислород, серу).

В зависимости от применяемого металла, на поверхности можно обнаружить любой из перечисленных элементов. Химический состав поверхности в значительной мере зависит от протекания конкурирующих реакций, а также от концентрации тех или иных поверхностно-активных компонентов. Практически всегда имеется достаточное количество кислорода для обеспечения поверхностных реакций. Во-первых кислород присутствует в составе окружающей среды, а во-вторых, он растворен в абсолютном большинстве применяемых смазочных материалов. Многие из химических соединений, образующихся на поверхности, менее стабильны, чем окислы, и вытесняются ими. Такого рода взаимодействия носят название реакций замещения. Пленка серы или сульфидов вытесняется с поверхности таким химически активным компонентом, как кислород. Сульфиды могут образоваться на первой стадии реакции благодаря избытку серы у поверхности. При продолжительном времени контакта кислород вытесняет серу, фосфор и хлор даже в том случае, если его концентрация сравнительно невелика.

Исследование с применением оже-электронной спектроскопии позволило экспериментально подтвердить вытеснение одного элемента другим. На рис. 4.50 приведены пиксы серы и кислорода в зависимости от давления и времени выдержки в кислороде. Исходная поверхность была покрыта пленкой сульфидов, концентрация которых соответствовала насыщению. При выдержке в атмосфере кислорода поверхностная концентрация серы начинает уменьшаться, а концентрация кислорода увеличиваться. Процесс завершается при $1,33 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (10^4 лентгмюр) полным замещением серы.

Исходное насыщение поверхности железа проводилось при $1,33 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (10^4 лентгмюр) в атмосфере сероводорода, т. е. в тех же условиях, что и последующее окисление. Полученные результаты относятся к механически неактивированным поверхностям. В условиях фрикционного взаимодействия кинетика процессов может быть иной. Данные рис. 4.50 показывают, что при анализе химических процессов на поверхности необходимо учитывать действие

всех компонентов окружающей среды.

Замена пленки сульфидов окисной не изменяет существенно значение коэффициента тре-

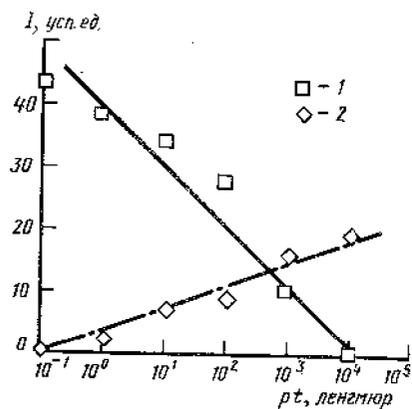


Рис. 4.50. Зависимость относительной интенсивности оже-электронных пиков серы (1) и кислорода (2) от давления и времени выдержки в кислороде. Пленка адсорбированной серы формировалась при выдержке в $10\,000$ лентгмюр ($1 \text{ лентгмюр} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$) в атмосфере сероводорода при 23°C .

ния железа. В обоих случаях он равен примерно 0,5. Иная картина наблюдается при формировании на поверхности пленки хлоридов. Коэффициент трения в этом случае уменьшается до 0,1—0,2. Замещение хлора кислородом вызывает рост коэффициента трения. Таким образом, для правильного понимания происходящих на поверхности химических процессов недостаточно одних фрикционных испытаний, а требуется привлечение тонких физических методов исследования, например оже-электронной спектроскопии.

Толщина поверхностных пленок слишком мала для исследования более распространенными методами дифракции рентгеновского излучения, дифракции электронов и т. п. Окислению подвергается не только поверхность самого металла, но и присутствующие на ней пленки. Окисление используемого в качестве твердого смазочного материала дисульфида молибдена, так же как и замена кислородом хлора, вызывает увеличение коэффициента трения. Кислород, являясь активным элементом, образует прочные соединения с металлами и замещает на поверхностях контакта деталей машин большинство химических элементов.

4.12. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ

Химические свойства поверхностей при статических испытаниях и в условиях механической активации при трении существенно различаются. Изменение кинетики химических реакций при трении связано с одновременным действием таких факторов, как высокое нормальное давление на пятках фактического контакта, перемещение поверхностей относительно друг друга, неравномерность энергетического состояния поверхности контакта.

Химические реакции подразделяют на экзотермические и эндотермические. Экзотермические реакции протекают с выделением теплоты и не требуют энергии активации. Эндотермические реакции протекают с поглощением энергии из окружающей среды. Развитие таких реакций требует наличия определенной энергии активации. Источниками такой энергии могут служить действующие при трении силы, относительное перемещение контактирующих поверхностей.

Металлические поверхности, как правило, вступают в химическое взаимодействие даже с не очень активными веществами. Прочность такого соединения определяется химической природой взаимодействующих компонентов. Только при контакте металлов с инертными газами (аргон, криптон, неон) полностью отсутствуют следы химического взаимодействия. Соприкосновение поверхностей абсолютного большинства металлов с такими распространенными в практически важных случаях веществами, как кислород, хлор, бром, йод, фтор, сера, приводит к образованию химических соединений или адсорбированных пленок. Энергия активации в такого рода реакциях не требуется, так как они относятся к экзотермичес-

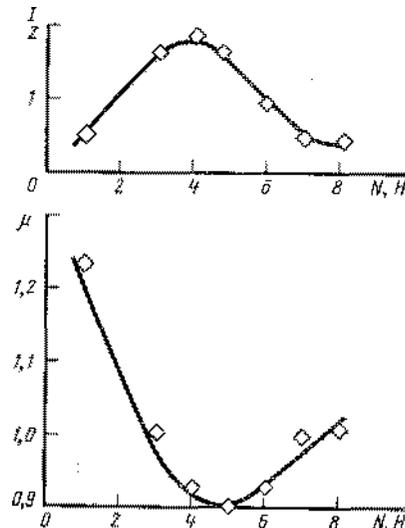
ким. Однако, если поверхность металла покрыта пленкой прочного соединения, например окислом, взаимодействие металла с менее активными примесями затруднено. Из приведенных на рис. 4.50 зависимостей следует, что кислород, образуя термически более стабильный окисел, чем сульфиды, вытесняет серу с поверхности железа. Развитие обратного процесса замещения кислорода серой термодинамически невыгодно и поэтому трудноосуществимо. В подобных случаях механическая активация поверхностей может сыграть большую роль и обеспечить протекание термодинамически невыгодных реакций.

Рассмотрим взаимодействие поверхности железа с винилхлоридом, представляющим собой газ, образованный молекулами хлорсодержащих углеводородов. Газ обладает хорошо выраженным сродством к железу и легко хемосорбируется на его поверхности. Экспериментальным подтверждением хемосорбции является присутствие пиков хлора и углерода на спектрах, полученных с помощью оже-электронного спектрометра. При контакте винилхлорида с окисленной поверхностью железа картина изменяется, поскольку энергия связи между молекулой винилхлорида и окислом железа значительно ниже, чем при реакции с чистым металлом.

Механическая активация окисленной поверхности одним из перечисленных выше способов вызывает увеличение поверхностной концентрации молекул винилхлорида. В этом случае непосредственным и основным результатом механической активации является обнажение неокисленных участков поверхности железа, вступающих во взаимодействие с винилхлоридом. Относительное перемещение поверхностей и, в частности, скорости скольжения влияют также на температуру контактирующих поверхностей. Связанное с этим тепловыделение — один из источников энергии активации химических процессов.

Химические процессы, обусловленные механической активацией поверхностей, приводят к значительным изменениям фрикционных характеристик. На рис. 4.51 приведены кривые зависимости коэффициента трения и интенсивности пика оже-электронов хлора от нормальной нагрузки. При нагрузке 1 Н коэффициент трения весьма велик, а поверхностная концентрация хлора мала. С ростом нагрузки концентрация хлора увеличивается, и коэффициент трения падает. Уже упоминалось, что присутствие хлора на поверхности железа уменьшает коэффициент трения, поэтому полученный результат вполне закономерен. Возрастание концентрации хлора связано с обнажением новых химически активных участков поверхности чистого железа. Минимальное значение коэффициента трения и максимальная концентрация винилхлорида достигаются при нагрузке 3 Н. Дальнейший рост нагрузки вызывает уменьшение концентрации хлора и увеличение коэффициента трения. Таким образом, при более высоких нагрузках энергия активации превышает значение, необходимое для оптимального роста пленки винилхлорида. Избыток энергии вызывает ее десорбцию, т. е. пленка винилхлорида оказывается термодинамически нестабильной. В этих усло-

Рис. 4.51 Зависимость от нагрузки относительной интенсивности пика оже-электронов хлора и коэффициента трения при скольжении железного образца, покрытого пленкой винилхлорида в контакте с индикатором из окиси алюминия. Остаточное давление винилхлорида $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па; скорость скольжения $0,5$ см/с; температура 23°C



виях на фрикционных характеристиках начинает сказываться наличие свежесформированных участков чистого железа. В результате коэффициент трения возрастает. Дальнейший рост нагрузки вызывает катастрофическое разрушение контактирующих поверхностей вследствие интенсификации их схватывания.

Изменение нормальной нагрузки или скорости скольжения приводит к таким явлениям, как замена одних окислов другими, развитие окисления при более низких температурах и т. д. Эффективность действия поверхностных пленок, выполняющих роль смазочных веществ, также изменяется в зависимости от нагрузки и скорости скольжения.

Механическая активация может приводить к образованию сложных молекулярных структур в используемых смазочных материалах, классическим примером является образование так называемых полимеров трения на контактирующих поверхностях. При использовании широко распространенных в практике углеводородных смазочных материалов на поверхностях часто наблюдается формирование полимероподобных фрагментов вследствие реакции полимеризации*. В статических условиях адсорбированная молекула углеводорода обладает относительной стабильностью и никогда не образует полимерной пленки. Под действием энергии, выделяющейся при скольжении, возможен разрыв межмолекулярных связей с образованием активных радикалов. Кроме того, создаваемые при механической активации участки ювенильной металлической поверхности выступают в качестве катализатора образования активных радикалов. Чем активнее контактирующие металлы, тем больше вероятность и степень их каталитического действия. Хорошо выраженным каталитическим действием обладает титан, тогда как золото не влияет на образование радикалов.

На рис. 4.52 схематически изображен процесс образования активных радикалов и их сшивки под действием энергии активации. Молекула углеводорода при получении избыточной энергии теряет

* Широкая дискуссия о полимерах трения опубликована в журнале «Трение и износ» (см. список доп. лит. [20, 20а, 20б]).

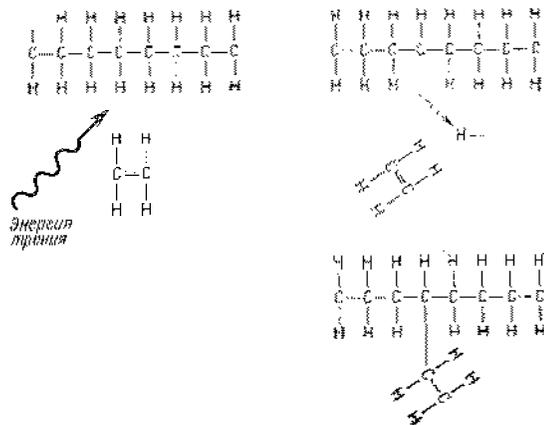


Рис. 4.52. Схема образования радикалов и сшивки углеводородов при трении

ион водорода. При наличии в окружающей среде других молекул (на рис. 4.52 изображена молекула ненасыщенного углеводорода), они могут вступать в реакцию с образовавшимся активным радикалом. Активность радикала обусловлена наличием у соответствующего атома углерода свободной валентной связи. Рассмотрен лишь один из вариантов образования свободного радикала. В длинноцепных молекулах углеводородов возможен также разрыв связи между атомами углерода. При этом образуется радикал, у которого активный атом углерода расположен на конце. Такие радикалы взаимодействуют друг с другом, образуя молекулы с очень большой молекулярной массой. Повторение процесса обеспечивает дальнейший рост молекулярной массы вплоть до осаждения молекул на поверхности твердого тела и образования поверхностной пленки.

Наличие ненасыщенных связей в углеводородных молекулах приводит к образованию межмолекулярных связей и поперечной сшивке. Возникают сложные молекулярные структуры со свойствами твердого тела, называемые полимерами трения [16]. Впервые подобный анализ образования полимероподобных пленок на поверхностях твердых тел проведен Хермансом и Эганом [17]. Именно они ввели термин «полимеры трения», чтобы подчеркнуть возможность их образования исключительно в условиях механической активации поверхностей твердых тел. Исследуя влияние природы металла, они показали, что в ряде случаев полимеры трения возникают чрезвычайно легко. Палладий, платина, рутений, молибден, тантал и хром при контактировании в среде углеводородов служат катализаторами образования полимерных пленок. Вместе с тем золото и серебро мало влияют на развитие поверхностных процессов. Не оказывают существенного влияния на образование полимеров трения и такие металлы, как медь, железо, вольфрам, никель.

Полимеры трения образуются практически всеми углеводородами. Исключение составляют углеводороды с малой молекулярной массой, например метан, полимеризующийся лишь в редких случаях [17]. К факторам, способствующим образованию полимеров трения, относится наличие ненасыщенных связей и неоднородностей в структуре молекулы, присутствие ароматических соединений.

Полимеры трения образуются не только на поверхностях металлов. Их образование удалось зафиксировать на поверхности окиси алюминия. Формирование полимеров трения на керамических материалах идет не столь интенсивно, как на металлах. Дело в том, что в случае металлов два фактора способствуют формированию пленки — химическая активность поверхности металла и механическая активация. При трении керамического материала каталитическое действие оказывает лишь механическая активация. Было бы интересно сравнить кинетику формирования пленки полимера на чистой и окисленной поверхностях металла, но, к сожалению, на сегодня подобные данные в литературе отсутствуют. Постановка такого эксперимента позволила бы разделить вклад двух рассмотренных факторов в суммарное каталитическое действие. Приведенные на рис. 4.52 результаты относятся к взаимодействию между собой молекул смазочного вещества. Вместе с тем обычно узлы трения работают не в вакууме, а в той или иной газообразной среде. В связи с этим следует рассмотреть взаимодействие молекул смазочного вещества и окружающей среды. Углеводородные молекулы и радикалы, образующиеся при трении, неизбежно вступают в реакцию с кислородом. Давно известно явление образования нагара или налета на рабочих поверхностях поршневых двигателей. Поршень и поршневые кольца покрываются очень твердой лакообразной пленкой. Ее образование происходит вследствие дегградации молекул углеводорода по схеме, приведенной на рис. 4.53. Присутствие кислорода приводит к выделению перекиси водорода при образовании молекул с ненасыщенной двойной связью. В результате образуются эфирные группы или радикалы, которые в дальнейшем полимеризуются в полиэфиры. Возможно иное развитие реакции. Радикалы эфира взаимодействуют с водой и перекисью водорода, образуя спирты и

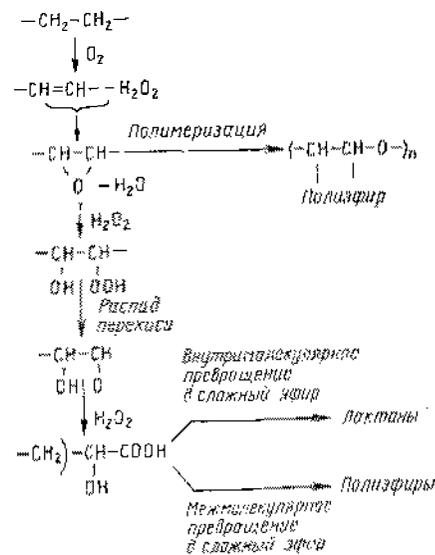


Рис. 4.53. Схема лакообразования [18]

кислотоподобные соединения. Дальнейшее взаимодействие молекулы спирта с перекисью водорода приводит к образованию молекулы кислоты.

Органические молекулы вступают в реакцию с углеводородами, а продуктом такой реакции являются сложные эфиры, лактоны, и лаки. Полиэфиры или лактоны представляют собой вещества типа лака и обладают относительно большей молекулярной массой. Бюрджесс, Моррис и Викарс [18] провели тщательное экспериментальное исследование описанных процессов.

В последнее время полимеры все шире используются в качестве антифрикционных материалов. Особое распространение получили политетрафторэтилен, нейлон, полиэтилен, полиэтилен высокого давления и эпоксидные композиции. В качестве наиболее распространенных полимерных деталей машин можно назвать шестерни, сепараторы шарикоподшипников, уплотнения и др. Применение полимеров в ряде случаев позволяет отказаться от использования смазочных материалов. При использовании в подшипниках качения пластиковых сепараторов полимер в процессе эксплуатации переносится на поверхность колец, а также роликов или шариков, обеспечивая необходимую смазку. Полимерная смазка предотвращает контакт металлических поверхностей, их адгезионное взаимодействие и снижает силу трения.

Создание композиционных полимерных материалов открывает еще более широкие перспективы использования полимеров в узлах трения. Композиционные материалы обладают комплексом высоких физико-механических свойств. Например, наполняя полимер с высокой механической прочностью твердыми смазочными материалами типа графита или дисульфида молибдена, можно существенно понизить его коэффициент трения.

Недостатком чистых полимеров является их низкая теплопроводность и относительно низкая термостойкость. В связи с этим возникают трудности применения полимерных материалов в высокоскоростных узлах трения. Однако, наполняя полимеры металлами, можно значительно расширить диапазон их применения.

Помимо рассмотренных твердых смазок и металлов в полимеры вводятся добавки, увеличивающие их механическую прочность и сопротивляемость деформации. В частности, политетрафторэтилен наполняют стеклом. Стекланный наполнитель придает полимеру размерную стабильность, что весьма важно при изготовлении упомянутых выше сепараторов подшипников качения. На сегодня существует огромное многообразие полимеров с наполнителями, причем их число постоянно растет.

Чаще всего при контакте полимера с металлом разрушение происходит по объему полимера. Однако, если его прочностные характеристики достаточно велики, возможен перенос металла на поверхность полимера. Исследование поверхности эпоксидного компаунда, работавшего в паре с железом, методом РФЭС показало наличие переноса железа (рис. 4.54, 4.55). На рис. 4.54 приведен спектр с поверхности эпоксидной смолы до фрикционных испыта-

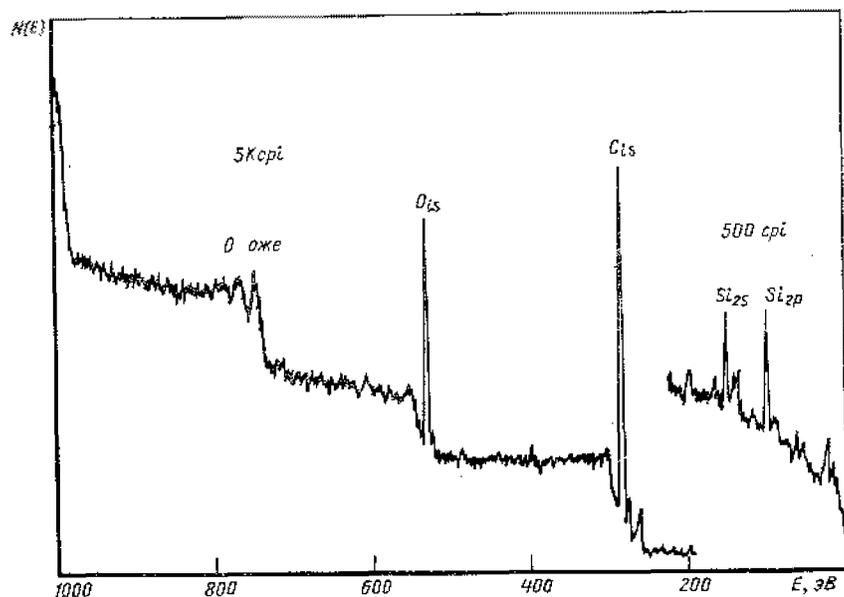


Рис. 4.54. Результаты РФЭС поверхности эпоксидного индентора до трения. Пики кремния связаны с его переносом при предшествующей обработке поверхности шлифовальной шкуркой

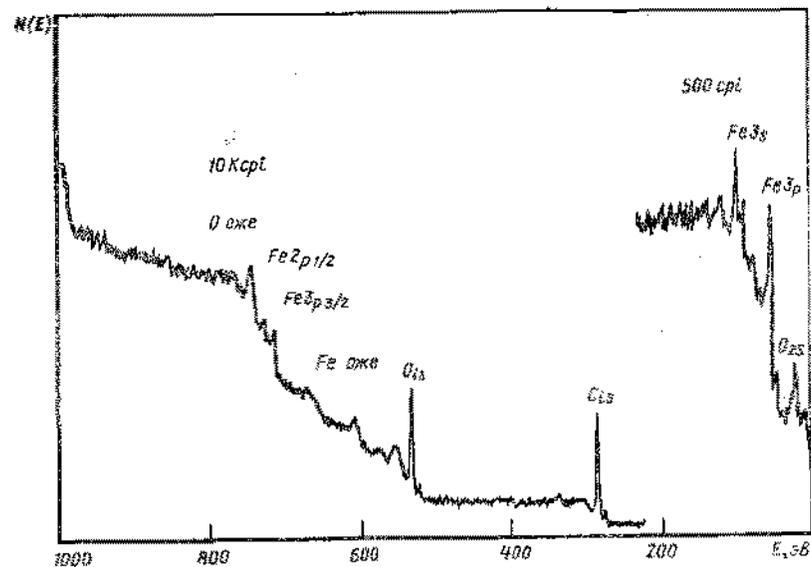


Рис. 4.55. Результаты РФЭС поверхности эпоксидного индентора после достижения равновесного значения коэффициента трения. На спектре видны пики железа

ний. В спектре присутствуют линии кислорода, углерода и кремния, перенесенного при обработке шлифовальной шкуркой. После трения в спектре появляются линии железа (см. рис. 4.55), свидетельствующие о переносе металла на поверхность полимера. Подобное явление уже встречалось при рассмотрении трения между ПТФЭ и алюминисм.

Необходимо рассмотреть вопрос о механизме переноса полимера на поверхность металла. Причиной переноса является либо образование химических связей на границе раздела, либо механическое сцепление шероховатостей. Хорошо известно, что вследствие шлифования на поверхности металла возникают капавки, направление которых совпадает с направлением обработки. При скольжении полимера по такой поверхности интенсивности изнашивания и фрикционного переноса сильно зависят от направления скольжения. Движение полимерного индентора вдоль образовавшихся при шлифовании канавок сопровождается гораздо меньшим износом, чем движение поперек канавок. Этот результат свидетельствует о том, что перенос полимера в значительной мере связан с механическим действием. Шероховатости металлической поверхности срезают наружный слой полимера и вызывают его изнашивание или перенос. Вместе с тем перенос полимера наблюдается даже при скольжении по электролитически полированной поверхности металла, охлажденного до криогенных температур. В таких условиях поверхность металла остается практически гладкой даже на атомарном уровне. Более того, при обсуждении результатов изучения адгезионного взаимодействия вольфрамовой иглы с ПТФЭ с помощью зонного микроскопа, отмечалось наличие переноса полимера. Отсутствие тангенциальных перемещений в таком эксперименте подтверждает, что механические представления о переносе не могут дать адекватную картину процесса. В общем случае необходим одновременный учет обоих основных факторов.

Брейнард и Бакли [19], а также Пеппер и Бакли [20] показали, что взаимодействие между молекулой ПТФЭ и поверхностью металла происходит посредством углеродной связи. Основой для такого вывода являются результаты оже-электронной спектроскопии контактирующих поверхностей, которые показали восприимчивость фтора к индуцированной электронным пучком десорбции. Другими словами, при взаимодействии первичного пучка оже-электронного спектрометра с полимерными фрагментами переноса, фтор легко десорбируется с поверхности. Пик фтора буквально исчезает на глазах в процессе наблюдения, и в конечном итоге на поверхности остаются лишь атомы углерода. Поскольку связь металл — фтор значительно прочнее связи углерод — фтор, то в случае ее образования она не была бы столь восприимчива к действию пучка электронов. Факт легкой десорбции фтора привел Пеппера и Бакли к мысли об определяющей роли связи между углеродом и металлом в процессе переноса полимерной пленки [20].

Другие специалисты пришли к аналогичному выводу иным путем. Так, Кэдмен и Госседж [21] провели исследование пленки пе-

реноса ПТФЭ на поверхности металлов при трении в атмосфере. Структура пленки изучалась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при послойном стравливании ее ионами аргона. Для пар трения полимер — коррозионно-стойкая сталь и полимер — никель было обнаружено образование фторидов металлов. Исследование поверхности металла проводилось непосредственно после трения (рис. 4.56, а) и после удаления избыточной части пленки переноса с помощью бритвенного лезвия (рис. 4.56, б). На первом из приведенных спектров с поверхности никеля присутствует 1s пик фтора. После срезания пленки переноса пик фтора становится очень слабым, но не исчезает полностью.

Присутствие поверхностных пленок влияет также на фрикционные свойства керамических материалов, отличающихся высокой твердостью и хрупкостью. Большинство керамических материалов активно адсорбируют такие компоненты окружающей среды, как водяной пар, окись и двуокись углерода и некоторые другие. Их адсорбция вызывает изменение механических свойств материалов. Логично предположить, что следствием этого будет изменение их износостойкости и коэффициентов трения.

В трущихся сочленениях из керамических материалов чаще всего используется окись алюминия. Отличаясь высокой износостой-

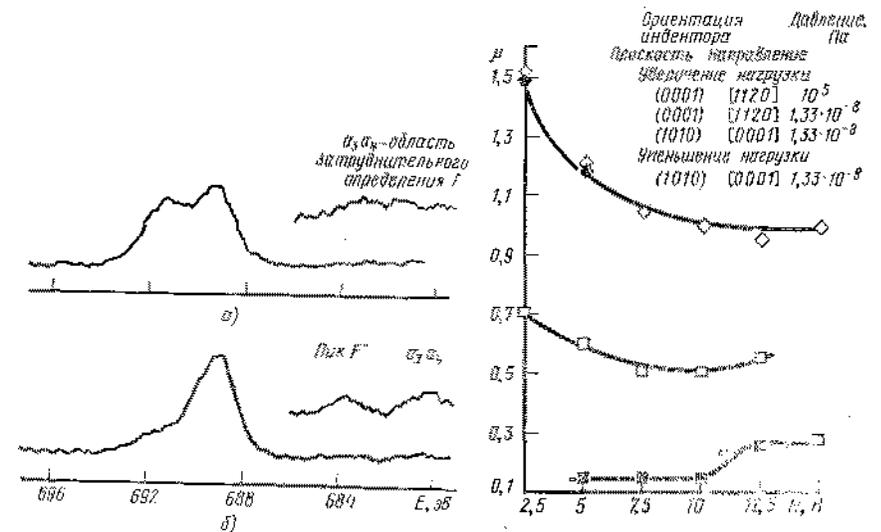


Рис. 4.56. Результаты РФЭС поверхности никеля, работавшего в паре с ПТФЭ:

а — непосредственно после трения; б — после срезания пленки переноса

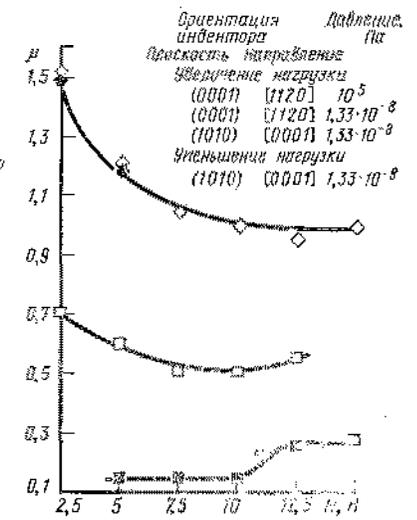


Рис. 4.57. Зависимость коэффициента трения от нагрузки при скольжении друг по другу двух санфировых образцов в вакууме $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па и на воздухе. Скорость скольжения 0,013 см/с; температура 25°C образцы облучались электронным пучком при 300°C. Контроль выполнялся в виде диска с рабочей поверхностью (0001).

костью, она используется как в виде монокристаллов, так и в поликристаллическом виде. Целый ряд факторов определяет фрикционные характеристики окиси алюминия. Один из них — ориентационная зависимость — связан с резко анизотропным стрессным большинством керамических материалов. Ориентационная зависимость проявляется при фрикционном взаимодействии керамических материалов как друг с другом, так и с металлами.

На рис. 4.57 приведены результаты исследования зависимости коэффициента трения сапфира от кристаллографической ориентации плоскости скольжения. Трение осуществлялось между двумя сапфировыми образцами в вакууме $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па и на воздухе. Для устранения адсорбированных молекул воды перед трением в вакууме поверхности нагревались. Как видно на рисунке, коэффициенты трения в вакууме и на воздухе сильно различаются. Приведенные зависимости также указывают на снижение коэффициента трения в вакууме с ростом нормальной нагрузки. Во всем диапазоне исследованных нагрузок коэффициент трения призматической плоскости (1010) значительно выше, чем коэффициент трения базисной плоскости (0001). Окись алюминия (монокристалл сапфира) обладает ромбоэдрической кристаллической структурой, являющейся разновидностью гексагональной. Вследствие этого базисная плоскость является плоскостью плотнейшей упаковки и наименьшей поверхностной энергии. Уже подчеркивалось, что как в металлах, так и в диэлектриках именно плоскости плотнейшей упаковки обладают наименьшим коэффициентом трения. Большое различие коэффициентов трения сапфира на воздухе и в вакууме связано с наличием адсорбированных пленок.

Даже в области относительно больших нагрузок (10—15 Н) адсорбированная пленка существенно снижает коэффициент трения. Возрастание коэффициента трения при нагрузке 12,5 Н, отмеченное на рис. 4.57, связано с развитием пластической деформации поверхностного слоя, приводящей к разрушению адсорбированной пленки и контакту друг с другом поверхностей окиси алюминия.

Вывод о влиянии адсорбционных слоев на коэффициент трения в этом случае можно сделать вполне однозначно, не прибегая к использованию сложного экспериментального оборудования. Действительно, наличие или отсутствие воздуха — единственное, чем отличались условия трения в двух рассмотренных случаях. Вместе с тем различие значений коэффициента трения весьма велико и не может быть связано с погрешностями эксперимента. Таким образом, сапфир, считающийся хорошим антифрикционным материалом, т. е. материалом с низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, в определенных условиях теряет свои свойства. Травление поверхности сапфира в ортофосфорной кислоте выявляет наличие пластической деформации окиси алюминия при скольжении. Ее следы наблюдаются при трении как на воздухе, так и в вакууме.

Наличие пластической деформации у такого хрупкого и высокопрочного материала, как сапфир, является, вообще говоря, неожиданным

данным и связано с действием сравнительно высокого нормального давления на явном фактическом контакте при трении.

Штейн и др. [22—24] исследовали фрикционные характеристики большого числа керамических материалов и неорганических кристаллов, включая галогениды ряда металлов. Для всех исследованных классов материалов была изучена анизотропия фрикционных характеристик и показана зависимость коэффициента трения от ориентации плоскости скольжения и направления в этой плоскости. Большое влияние на фрикционные свойства материалов всех классов оказывает наличие адсорбированных пленок. Так, адсорбция водяных паров на поверхности галогенидов, в частности на кристалле хлористого натрия, изменяет химические свойства поверхности и ее фрикционные характеристики. Особенно велико влияние водяных паров на свойства графита. В отсутствие влаги графит полностью теряет свои смазочные свойства. Возрастание коэффициента трения окиси алюминия в вакууме также в значительной степени связано с десорбцией водяных паров, что подтверждается масс-спектрометрическим исследованием откачиваемых газов. Прочность связи водяных паров с поверхностью окиси алюминия говорит о том, что процесс не ограничивается физической адсорбцией. Сохранение на поверхности адсорбированных молекул воды при достижении высокого вакуума подтверждает этот вывод. При физической адсорбции, как, например, в случае графита, молекулы воды десорбируются при значительно более высоком давлении. В целом вода представляет собой важный с триботехнической точки зрения компонент окружающей среды, способный значительно снижать силу трения в контактах скольжения и качения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bowden, F. P.; and Tabor, D.: Friction and Lubrication of Solids. Oxford Clarendon Press (London), 1950. (Опубликован русский перевод: Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка. М.: Машиз, 1960).
2. Bowden, F. P.; and Tabor, D.: Friction and Lubrication of Solids. Oxford Clarendon Press (London), 1964. (Есть русский перевод: Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. М.: Машиностроение, 1968, 544 с).
3. Bowden, F. P.; and Hanwell, A. E.: The Friction of Clean Crystal Surfaces. Proc. Roy. Soc. (London), series A, vol. 295, no. 1442, 1966, pp. 233—243.
4. Miyoshi, K.; and Buckley, D. H.: The Friction and Wear Characteristics of Iron Chromium Alloys in Contact with Themselves and Silicon Carbide. NASA TP-1387, 1973.
5. Guy, A. G.: Elements of Physical Metallurgy. Second ed., Addison Wesley Publishing Co., Inc., 1959.
6. Hays, C.: Electropolishing of Thin Metal Foils, Metallographic Specimen Preparations: Optical and Electron Microscopy, J. L. McCall and W. M. Mueller, eds., Plenum Press, 1974, p. 318.
7. Barquins, M.; Kennell, M.; and Courtel, R.: Comportement de Monocristal aux de Cuivre sous L'Action de Contact d'un Frotteur Hemispherique. Wear, vol. 11, 1968, pp. 87—110.
8. Steijn, R. P.: Friction and Wear of Single Crystals. Wear, vol. 7, 1964, pp. 48—66.

9. McLean, Donald: Grain Boundaries and Metals. Oxford Clarendon Press (London), 1957.

10. Miyoshi, K.; and Buckley, D. H.: Friction and Wear of Metals with a Single — Crystal Abrasive Grit of Silicon Carbide — Effect of Shear Strength of Metal. NASA TP-1293, 1978.

11. Miyoshi, K.; and Buckley, D. H.: Friction and Wear with a Single — Crystal Abrasive Grit of Silicon Carbide in Contact with Iron Based Binary Alloys and Oil — Effects of Alloying Elements and its Contact. NASA TP-1394, 1979.

12. Hsu, Stephen M.; and Klaus, E. Erwin: Estimation of the Molecular Junction Temperatures in Four — Ball Contacts by Chemical Reaction Rate Studies. ASLE Trans., vol. 21, no. 3, July 1978.

13. Pauling, L.: A Resonating — Valence — Bond Theory of Metals and Intermetallic Compounds. Proc. Roy. Soc., series A, vol. 196, no. 1040, Apr. 1949, pp. 343—362.

14. Miyoshi, K.; and Buckley, D. H.: Friction and Wear of Single — Crystal and Polycrystalline Manganese — Zinc Ferrite in Contact with Various Metals. NASA TP-1059, 1977.

15. Pepper, S. V.: Shear Strength of Metal — Sapphire Contacts. J. Appl. Phys., vol. 47, no. 3, Mar. 1976, pp. 801—808.

16. Holm, Ragnar: Electric Contacts: Theory and Application. Fourth ed. Springer — Verlag (Berlin), 1967. Опубликован русский перевод: Хольм Р. Электрические контакты. М.: Изд. иностран. лит., 1961, 464 с.

17. Hermance, H. W.; and Egan, T. F.: The Examination of Electric Contacts by the Plastic Replica Method. Trans. AIEE, Commun. Electron., vol. 76, pt. 1, 1957, pp. 756—762.

18. Burgess, J. E.; Morris, A. L.; and Vickers, M. A.: The Chemistry of Lacquer Formation. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, vol. 13, 1968, pp. B91—103.

19. Brainard, W. A.; and Buckley, D. H.: Adhesion and Transfer of Polytetrafluoroethylene to Tungsten Studied by Field Lambicromscopy. NASA TN D-6887, 1972.

20. Pepper, S. V.; and Buckley, D. H.: Adhesion and Transfer of PTEE to Metals Studied by Auger Emission Spectroscopy. NASA TM X-68076, 1972.

21. Cadman, P.; and Gossedge, G. M.: The Chemical Nature of Metal-Polytetrafluoroethylene Tribological Interactions as Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Wear, vol. 54, 1979, pp. 211—215.

22. Steijn, R. P.: Sliding and Wear in Ionic Crystals. J. Appl. Phys., Vol. 34, no. 2, Feb. 1963, pp. 419—428.

23. Duwell, E. J.: Friction and Wear of Single Crystal Sapphire Sliding on Steel. J. Appl. Phys., vol. 33, no. 9, Sept. 1962, pp. 2691—2698.

24. Riesz, C. H.: Mechanism of Wear of Non — Metallic Materials. WADC TR-59-316, pt. 2, Wright Air Development Center, May 1960.

Глава 5

ИЗНАШИВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В контакте твердых шероховатых тел практически невозможно исключить явление изнашивания, даже применяя лучшие из смазочных материалов. Тем не менее есть сведения о том, что при малых контактных нагрузках износ не наблюдается, точнее не обнаруживается обычными методами измерения. Изнашивание может, например, протекать на уровне атомарного переноса вещества на сопряженную поверхность в контакте. При этом в течение долгого времени можно и не зафиксировать сколько-нибудь заметного износа, тем более что традиционные методы контроля изнашивания в большинстве своем обладают недостаточной точностью. В большинстве практических приложений с изнашиванием приходится бороться, как с вредным явлением.

5.1. НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КОНТАКТА

В любых деталях машин, находящихся во фрикционном взаимодействии, приложенная нагрузка вызывает в материалах контактирующих тел вначале упругие, а после некоторого порога и пластические деформации. При этом в объеме каждого из сопряженных материалов возникают напряжения. Долгое время существовало убеждение, что зона максимальных напряжений прилегает к поверхности контакта. В 1949 г. Дэвисом было показано, что эта зона при упругом контакте находится на некотором удалении от поверхности [1]*.

Если контактирующие тела геремещаются друг относительно друга, то статическое напряженное состояние изменяется под действием касательных напряжений, возникающих от силы трения на поверхности контакта. При этом зона максимальных напряжений будет располагаться тем ближе к поверхности, чем выше сила трения, а при некотором ее значении выйдет на поверхность. Распределение максимальных касательных напряжений чрезвычайно важно знать потому, что оно самым непосредственным образом связано с локализацией разрушения поверхностного слоя и появлением продукта этого разрушения — частицы износа. Поэтому картина

* Этот вывод применительно к различным видам статического и фрикционного контакта был приведен еще ранее в работе М. М. Саверина [17] списка лит. лит.

напряжений может быть использована для оценки возможного характера изнашивания.

Поскольку практически все твердые тела имеют шероховатые поверхности, трудно представить их контакт без деформации микронеровностей. Для большинства технических материалов даже и при малых нагрузках на площади фактического контакта неровностей развиваются очень высокие локальные напряжения*. Они обычно приводят к деформированию вершин неровностей. В экспериментах даже с очень твердыми керамическими материалами, например, с окисью алюминия, наблюдались пластические деформации при относительно умеренных нагрузках. Если пластические деформации могут проявляться в прочных и хрупких материалах, то в большинстве металлов они тем более неизбежны. В ближайшем будущем, видимо, станет возможной оценка дислокационного состояния вершин микронеровностей и можно будет ответить на вопрос о том, каким условиям механического нагружения соответствует начало пластического течения в поверхностном слое контактирующих тел.

Рассматривая контакт неровностей одной поверхности с другой, необходимо учитывать свойства обоих материалов. Иногда эти свойства сходны, но во многих практических случаях они заметно различаются. Например, в обычных подшипниках скольжения различие между механическими свойствами медной втулки и стальной цапфы весьма существенно.

Различие механических свойств контактирующих тел находит отражение в деформационной картине на поверхности контакта. Представив неровность в виде конуса, контактирующего с плоскостью, можно схематически изобразить ее деформацию так, как это показано на рис. 5.1. Пусть, например, неровности относительно мягкого материала (индий, олово или свинец) находятся в контакте с очень твердым контртелом (вольфрам). В контакте под на-

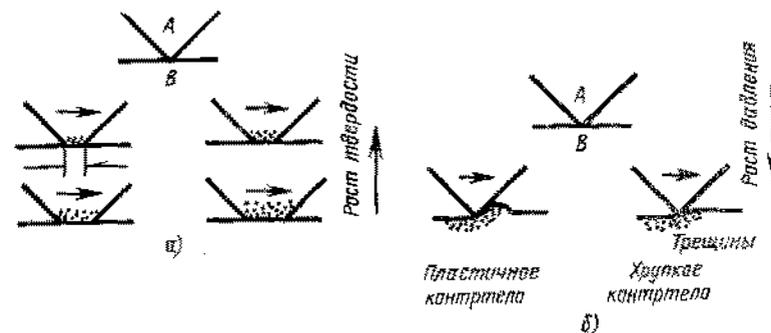


Рис. 5.1. Схема деформации микронеровностей:

а — контакт мягкого выступа А с твердым контртелом В; б — контакт твердого выступа А с мягким контртелом В

* Детально этот вопрос рассмотрен в работе [6] списка доп. лит.

грузкой деформации сильнее проявляются в материале с более слабой когезионной связью. Поэтому неровности свинца, индия или олова сминаются, уплотняются, и их вершины и фактическая площадь контакта будут определяться смятием неровностей более мягкого материала (см. рис. 5.1, а). Иная картина наблюдается в контакте шероховатого твердого тела с гладким мягким контртелом. Здесь наблюдается не смятие неровностей, а их вдавление в мягкий материал (см. рис. 5.1, б). При относительном скольжении эти неровности отщипывают и пропаивают поверхностный слой контртела. Однако в технике возможен и третий вид контакта, при котором оба контактирующих тела обладают высокой твердостью. В этом случае энергия механического воздействия затрачивается не на деформацию материала, а на зарождение трещин и разрушение (см. рис. 5.1, б). Несмотря на различие видов контактного взаимодействия, в описанных выше случаях общим является связь между механическими свойствами, нагрузкой и напряженно-деформированным состоянием, обуславливающая своеобразие деформации и разрушения. Важную роль при этом играют накопление в материале дислокаций и их плотность на поверхности контакта.

5.2. ПЛОТНОСТЬ ДИСЛОКАЦИЙ В КОНТАКТИРУЮЩИХ ТЕЛАХ

С увеличением нагрузки и площади контакта растет и плотность дислокаций на поверхности и в приповерхностных зонах. Дислокации могут, зарождаясь на поверхности, двигаться в глубь когезионно более слабого материала. Концепция связи зарождения дислокаций с деформацией чрезвычайно важна для теории изнашивания, поскольку дислокации являются линейными дефектами в твердых телах. Они могут служить источниками образования ослабленных зон в материале, в которых вначале появляются трещины и полости, а потом, в свою очередь, и частицы износа. Так, например, пересечение дислокаций, движущихся вдоль линий скольжения, приводит к образованию полостей и эти полости растут с увеличением степени деформации до тех пор, пока в ослабленном подповерхностном слое не возникнет трещина. Трещина в последующем, двигаясь к поверхности, приводит к отделению частицы износа. Подобным же образом, в поверхностных зонах участки с высокой плотностью дислокаций могут служить источником зарождения трещин, распространяющихся вглубь при увеличении нагрузки или циклическом нагружении.

Во многих реальных трибологических системах в условиях деформации и течения материала плотность дислокаций достигает очень высоких значений. Однако, если в систему поступает извне достаточное количество энергии (например, при увеличении нагрузки, скорости скольжения или температуры окружающей среды), материал может рекристаллизоваться, что вызовет резкое снижение плотности дислокаций на поверхности и под ней. Количество дислокаций может вырасти от 10^8 до 10^{12} на 1 см^2 с увеличением

степени деформации. В последующем, при рекристаллизации плотность дислокаций значительно спадает, но если изменить режим механического нагружения таким образом, чтобы количество энергии, рассеиваемой при этом, не достигало порога рекристаллизации, то вновь начнется накопление дислокаций. Такое периодическое изменение дислокационной картины может наблюдаться, например, при переметной скорости скольжения в паре трения. При относительно малой скорости скольжения, фиксированной нагрузке и температуре окружающей среды количество теплоты, генерируемой на поверхности трения, не меняется, а плотность дислокаций вблизи поверхности устанавливается на постоянном уровне. Когда скорость скольжения в сопряжении возрастает по какой-либо причине, максимальная плотность дислокаций, допустимая для данного материала, может быть превышена. При этом наступает рекристаллизация, а плотность дислокаций или линейных дефектов падает и происходит отпуск материала. Ниже показано, что это явление часто реализуется в узлах трения.

Появление большого количества дефектов и быстрая закалка приводит к быстрым изменениям в структуре материала и к началу процесса изнашивания. Рассмотрим, например, случай взаимодействия выступа шероховатой поверхности из когезионно-прочного материала (например, вольфрама), находящегося в контакте с плоской поверхностью когезионно-слабого материала (индия, олова или свинца). Когда к такому контакту приложена нагрузка, в более мягком материале наблюдается пластическая деформация. При этом устанавливается равновесие, при котором площадь контакта соответствует приложенной нагрузке. При любом тангенциальном смещении в когезионно-слабом материале наблюдается срез и его поверхность пропихивается выступом контртела.

Материалы различаются по ударной вязкости, и степень этого различия может быть весьма высокой. Материалы с высокой ударной вязкостью и высоким модулем упругости деформируются с трудом и почти не пропихиваются выступами контртела. Так, на поверхности трения в контакте с вольфрамом почти не остается следов деформации. У некоторых твердых тел пластичность вообще отсутствует, т. е. материал полностью хрупок. К таким материалам относятся, например, стекло, и многие неорганические вещества. Когда выступы твердой поверхности контактируют с такими материалами, энергия, связанная с нагружением, не поглощается при пластической деформации, а рассеивается с образованием трещин на поверхности. При тангенциальном движении энергия, связанная с касательными силами, также рассеивается с образованием трещин, как это показано на рис. 5.1, б.

Значимость действия многих факторов (деформации и соответствующих напряжений, пластического течения, разрушения или образования трещин в материале) и их вклада в изнашивание подтверждена экспериментально. При этом весьма полезным было изучение неорганических кристаллов, таких, как окись магния, фторис-

тый литий и хлористый натрий, поскольку они легко раскалываются. На этих кристаллах хорошо прослеживается образование трещин, и, кроме того, они хорошо протравливаются, выявляя зарождающиеся дислокации и пластические деформации на поверхности. В обычном смысле слова эти материалы не пластичны с механической точки зрения, а хрупки и подвержены разрушению. При трении в контакте с твердыми телами они ведут себя аналогично металлам по характеру пластической деформации, разрушения и чувствительности к присутствию окислов на поверхности.

Одним из таких материалов, часто используемых для оценки напряженно-деформированного состояния материалов в контакте твердых тел, является фтористый литий. Он легко раскалывается по естественным плоскостям спайности, нормальным к поверхности трения, и хорошо протравливается, выявляя дислокации. В скольжении в контакте с фтористым литием испытывались многие материалы, что позволило изучить влияние таких факторов, как приложенные напряжения на поверхности, на деформацию и разрушение этих материалов.

5.3. ЗАРОЖДЕНИЕ ДЕФЕКТОВ

Поскольку даже такие хрупкие материалы, как фтористый литий, подвержены пластической деформации при трении, не приходится говорить о том, что металлы при скольжении, изнашивании и качении пластически деформируются, и при этом в зоне контакта зарождаются дефекты структуры.

Одним из основных видов дефектов при трении являются зоны повышенной плотности дислокаций. Подтверждением этому может служить электронная микрофотография, приведенная на рис. 5.2. На ней показана поверхность трения медного ползуна, находившегося в контакте с коррозионно-стойкой сталью 440С в жидком металле. Несмотря на охлаждение жидким металлом, в меди при скольжении отмечается возникновение зон заметной пластической деформации [2]. Фотография, приведенная на рис. 5.2, сделана в сечении ползуна, находившемся на глубине 200 мкм под поверхностью следа износа. На снимке отчетливо видно большое количество дислокаций, и их плотность так велика в некоторых областях, что они кажутся совсем темными от дислокационных переплетений. Эта картина обычна для поверхностей контакта твердых тел, где в условиях скольжения и качения наблюдаются зоны очень больших концентраций дислокаций.

За пределами площади фактического контакта в микроструктуре меди выявляется значительно меньше дислокаций. Это иллюстрирует микрофотография (рис. 5.3) поверхности меди, прилегающей к следу изнашивания. На этом рисунке плотность дислокаций значительно меньше, чем на рис. 5.2, и они образуют ячеистую структуру. Кроме того, на рис. 5.3 отсутствуют и темные области высокой плотности дислокаций, наблюдавшиеся на рис. 5.2.

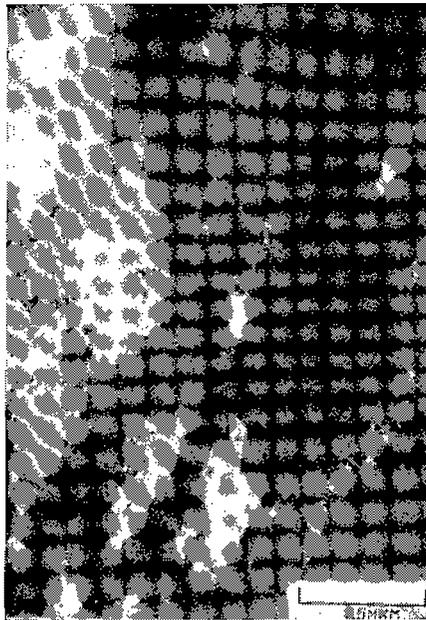


Рис. 5.2. Электронная микрофотография подповерхностного слоя меди после трения по стали 440С в жидком метане. Глубина слоя 200 мкм под следом износа [2]

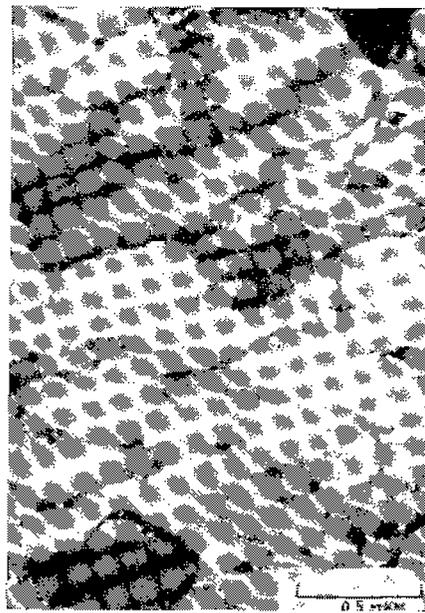


Рис. 5.3. Микроструктура меди после трения по стали 440С в жидком метане в зоне, прилегающей к поверхности трения в стороне от следа износа. Скорость 6,2 м/с, нагрузка 10 Н [2]

Следует отметить, что микрофотографии, приведенные на рис. 5.2 и 5.3, получены при скольжении меди по стали в условиях охлаждения жидким метаном. Если бы эти эксперименты проводились при комнатной температуре, вряд ли можно было бы зарегистрировать такую высокую концентрацию дислокаций, как на рис. 5.2, поскольку трение без смазочного материала при комнатной температуре могло бы привести к повышению поверхностной и объемной температуры материала до значений, превышающих значение температуры рекристаллизации, что, в свою очередь, привело бы к заметному отжигу материала. Как уже отмечалось выше, если при скольжении к поверхности подводится количество энергии, превышающее порог рекристаллизации, то достигнутая температура отжига будет предотвращать зарождение дислокаций. Однако порог рекристаллизации можно повысить не только изменением физико-механических свойств материала. Подобный же эффект достигается изменением температуры окружающей среды, как это было сделано при испытаниях в жидком метане. Чем выше температура окружающей среды, тем больше вероятность достижения температуры рекристаллизации и отжига поверхностного слоя.

Микрофотографии (см. рис. 5.2 и 5.3) получены при относительно высокой скорости скольжения (6,2 м/с) и умеренной нагрузке (10 Н). В обычных условиях температура зоны контакта была бы достаточна для проявления рекристаллизации и отжига. В жидком метане, однако, поверхностные температуры не могли вызвать рекристаллизацию и в зоне изнашивания наблюдалось увеличение числа дислокаций. Если же скорость скольжения либо нагрузку увеличить, соответственно увеличив приток энергии к поверхности контакта, то температура рекристаллизации будет достигнута в условиях принудительного охлаждения. Этот вывод подтверждается для пары медь—сталь при увеличении скорости с 6,2 до 12,4 м/с в условиях смазывания жидким метаном [2].

Увеличение притока энергии к поверхности раздела, вызывающее рекристаллизацию меди в этом случае, иллюстрируется снимками сечения следа изнашивания, приведенными на рис. 5.4. В верхней его половине представлена зона входа в контакт меди со сталью марки 440С, а на нижней половине—выходная зона с очень тонким слоем рекристаллизованного материала на поверхности.

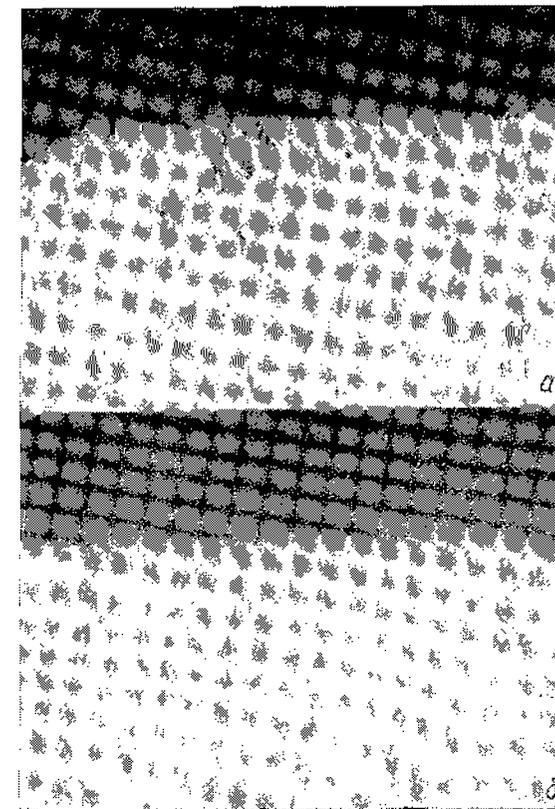


Рис. 5.4. Металлографические шлифы сечений, выполненных параллельно направлению скольжения в медном образце, при трении по стали 440С в жидком метане, под нагрузкой 10 Н, при скорости 12,4 м/с:

а, б—зоны входа в контакт и выхода из него [2]

Процесс рекристаллизации относится к самоподдерживающимся процессам. Для металлов, в частности, увеличение степени деформирования приводит к росту концентрации дислокаций (дефектов) в материале. Рекристаллизация вызывает эффект отжига, и при этом, если время выдержки при температуре рекристаллизации достаточно велико, увеличивается размер зерен в поверхностной зоне. В большинстве материалов деталей узлов трения размер зерен, однако, резко снижается в результате постоянного механического воздействия на поверхностный слой. Времени для роста зерен недостаточно при этом даже при температуре рекристаллизации. Поэтому в металле не возникают стабильные элементы структуры в тех зонах, где для роста зерен требуется достаточно долгое время.

Зоны высокой плотности дислокаций трансформируются в границы зерен, которые являются типичной формой несовершенств кристаллических твердых тел. Эти границы, собственно говоря, и представляют собой скопления дислокаций на стыках разориентированных микрообъемов материала.

5.4. ВЗАИМОСВЯЗЬ ДЕФОРМАЦИИ И ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ

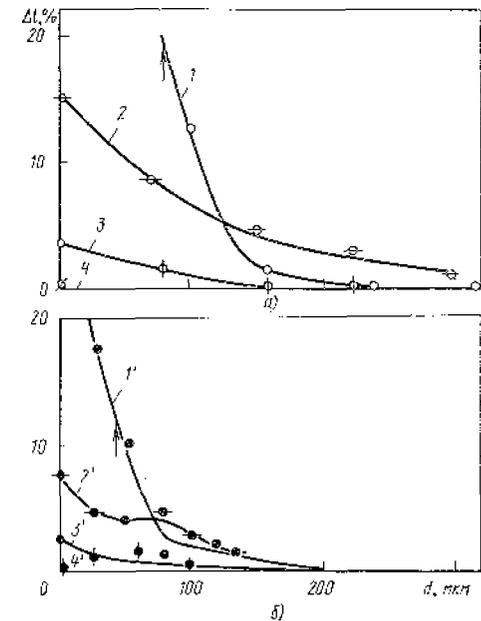
Железо, как самый распространенный технический материал, всегда вызывало значительный интерес специалистов в области трения и изнашивания. Раффом [3] были, в частности, проведены испытания при скольжении по железу в целях выяснения степени деформации поверхностных и приповерхностных областей в сухом и смазанном контакте. Стальной образец скользил по поверхности железа при относительно малой нагрузке (0,5 Н). Данные о степени деформации в этих условиях представлены на рис. 5.5.

На этом рисунке относительная деформация представлена в зависимости от расстояния до средней линии следа изнашивания, измеренного в микрометрах. Верхняя кривая соответствует трению стали без смазочного материала. Степень деформации оценена методами электронного каналирования и измерения концентрации дислокаций. Исследование образцов в условиях трения без смазочного материала показывает, что максимум деформации материала наблюдается в середине следа изнашивания, а по мере удаления от нее степень деформации быстро падает. На некоторой глубине под поверхностью материал еще значительно деформирован, но степень деформации быстро уменьшается с глубиной. На глубине 9 мкм она составляет примерно 15% степени деформации материала в середине следа изнашивания и быстро падает с увеличением расстояния от средней линии в сторону. На глубине 40 мкм деформация практически не наблюдается, так как в основном она выравнивается в более тонком слое. Общая ширина следа изнашивания составляла в сухом контакте 160 мкм.

Когда этот же эксперимент проводили при смазывании маслом,

рис. 5.5. Деформация образца на поверхности скольжения и под ней при трении стального образца по чугунному на пути трения, равном 17 м, под нагрузкой 0,5 Н:

а — трение без смазочного материала, ширина следа 160 мкм; б — трение в масле, ширина следа 90 мкм; 1, 1' — поверхность трения; расстояния от поверхности: 2 — 9 мкм; 2' — 10 мкм; 3 — 34 мкм; 3' — 20 мкм; 4 — 40 мкм; 4' — 30 мкм; Δ — относительная деформация; δ — расстояние от середины следа износа



общая ширина следа изнашивания значительно снижалась и не превышала 90 мкм. К этому следует добавить, что и степень деформации и ее распределение в материале качественно изменялись. Форма зависимости относительной деформации на поверхности от расстояния до средней линии следа износа аналогична

форме такой же зависимости при сухом трении, только сама кривая сдвинута на рисунке влево. Максимальная степень деформации, достигаемая в этом случае, по своему значению близка к наблюдаемой при трении без смазочного материала, просто общий объем деформированного материала в этом случае меньше.

Однако, если обратиться к рассмотрению деформации в подповерхностном слое, окажется, что ее зависимость от расстояния до средней линии следа износа существенно отличается от наблюдавшейся при трении без смазочного материала, поскольку падение степени деформации с глубиной более заметно. Например, на глубине 20 мкм степень деформации составляет примерно 3% степени деформации в середине следа износа. При трении без смазочного материала даже на глубине 34 мкм фиксируется, по меньшей мере, такая же деформация. При смазывании уже на глубине 30 мкм в железе почти не заметны следы деформации, а при трении без смазочного материала эта глубина составляет не менее 40 мкм. В целом при трении без смазочного материала глубина деформированной зоны значительно выше, чем при трении со смазочным материалом.

Большая деформируемость подповерхностных слоев в случае трения без смазочного материала может быть объяснена адгезионным взаимодействием, которое сильнее на сухой поверхности контакта, чем на смазанной. Следовательно, при тангенциальном относительном движении поверхностей требуется большее усилие, чтобы преодолеть действие адгезионных связей и заставить сталь скользить по железу. Материал оказывает большее сопротивление

ние срезу связей на поверхности контакта и это сопротивление находит отражение в распространении необратимой или пластической деформации в глубь материала. В присутствии смазочного материала адгезионные связи ослабевают и соответственно слабее деформирован материал в подповерхностной зоне. Поскольку в описанной серии экспериментов максимальная степень деформации зафиксирована на поверхности, она соответствовала максимуму сдвиговых напряжений в этой зоне.

Взаимосвязь между необратимой деформацией и плотностью дислокаций в металловедении имеет простой вид и обычно принимается, что плотность дислокаций растет по мере увеличения степени деформации. Но для материалов пар трения такое предположение требует доказательств. В экспериментах по абразивному изнашиванию В. С. Попов и др. [4] * исследовали связь между плотностью дислокаций и степенью деформаций для металлов, в частности железа и сплавов. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 5.6, где и плотность дислокаций, и относительная деформация построены в зависимости расстояния до поверхности, подвергнутой действию абразива. Данные о степени деформации приведены для стали и железа при сухом трении и смазывании маслом. Видно, что при абразивном изнашивании степени деформации для железа и стали сравнимы в обоих случаях. Максимальная деформация наблюдается на поверхности и для железа без смазочного материала составляет около 50%, а для стали и железа в смазочных материалах — около 35%. Значительная степень деформации наблюдается на поверхности, как следствие абразивного

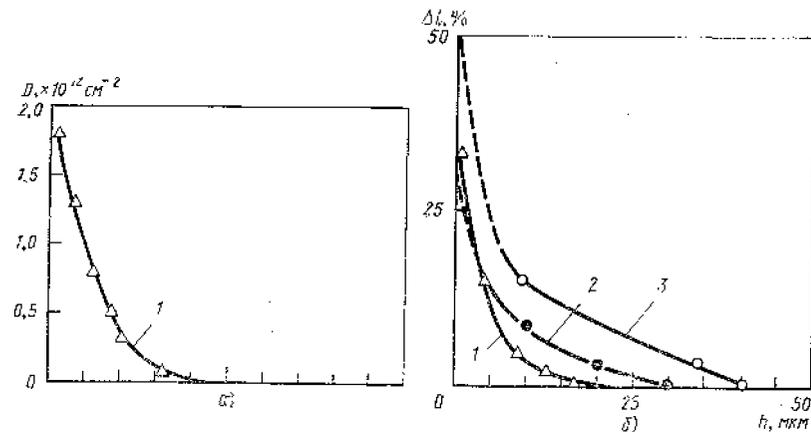


Рис. 5.6. Плотность дислокации (α) и относительная деформация (δ) в зависимости от расстояния от поверхности абразивного изнашивания (h):

1 — сталь 270X12B1; 2 — железо, путь скольжения 17 м; 3 — железо, путь скольжения 17 м [4]

* Эти вопросы также подробно рассмотрены в монографии [10] списка доп. лит.

изнашивания. При удалении от поверхности степень деформации быстро падает и согласно данным рис. 5.6 наиболее резкое уменьшение соответствует глубине 10 мкм. Для стали выявляется корреляция между степенью деформации и плотностью дислокаций. Зависимости указанных характеристик от глубины идентичны, и на глубине 10 мкм обе они имеют малые значения.

5.5. РЕЖИМЫ ИЗНАШИВАНИЯ

Изнашивание, как процесс удаления материала с поверхности одного или обоих контактирующих твердых тел, наблюдается при всех видах их относительного движения. Интенсивность изнашивания может быть очень малой, например в легконагруженных сопряжениях при эффективной смазке, когда ее пленка разрывается редко и непосредственный контакт твердых тел возникает эпизодически. Перенос вещества и износ при этом могут быть столь незначительны, что требуются весьма чувствительные методы анализа, чтобы их обнаружить. Вместе с тем, интенсивность изнашивания может быть чрезвычайно велика и приводить к отделению таких объемов материала при контактном взаимодействии, что они видны невооруженным взглядом. Изнашивание может развиваться постепенно в течение длительного времени и сопровождаться незначительными количествами удаленного с поверхности материала. В то же время, может возникнуть катастрофический режим изнашивания, когда скорость удаления материала возрастает очень резко. Умеренное изнашивание характерно в условиях слабого абразивного действия или коррозии, например при полировании поверхностей тонким абразивом. Такой эффект, например, наблюдается при использовании окиси железа в процессе полирования. В трибологической практике подобный режим изнашивания наблюдается в тех случаях, когда на поверхности контакта твердых тел попадают загрязнения. Умеренная коррозия протекает в том случае, если поверхностные слои взаимодействуют с окружающей средой и в результате этого образуются продукты реакции, отличающиеся по своей природе от исходных материалов. Эти продукты удаляются с поверхности, вследствие чего происходит потеря вещества в системе. Такой процесс является по существу замедленным процессом изнашивания. Если, однако, процесс коррозии ускоряется (такая ситуация имеет место при возрастании в окружающей среде содержания химически активных веществ, увеличении температуры или давления в системе), режим коррозии становится интенсивным, а потеря материала в результате коррозионного изнашивания резко возрастает.

5.6. ВИДЫ ИЗНАШИВАНИЯ

Известно большое количество видов изнашивания, установленных различными исследователями. Наиболее общепринятыми являются следующие виды: адгезионное, абразивное, коррозионное,

эрозионное, усталостное изнашивание, кавитация и фреттинг*. Каждый вид изнашивания будет ниже обсужден отдельно. Важно отметить, однако, что главным всегда является отделение материала с поверхности, хотя вид этого отделения различен при различных видах изнашивания. Возможны случаи, когда в конкретной механической системе действует не один, а сразу несколько механизмов изнашивания.

Различным видам изнашивания в трибологических устройствах соответствуют и различные формы продуктов изнашивания, которые являются конечным результатом процесса. Так, частицы, образующиеся при адгезионном изнашивании, по своей структуре и составу идентичны материалу поверхности, с которой они были вырваны. Это объясняется подповерхностным разрушением материала, так как адгезионное взаимодействие на поверхности контакта сильнее, чем когезионная прочность одного из контактирующих материалов. Частицы износа могут иметь форму плоских лепестков, например при усталостном изнашивании или некоторых формах эрозии. Они могут представлять собой и неправильной формы обломки, например при абразивном изнашивании и фреттинге. При кавитации частицы образуются в форме хлопьев, а при коррозионном изнашивании их вообще трудно назвать частицами, так как скорее это порошкообразные продукты реакции, образующиеся при взаимодействии окружающей среды с поверхностью и уносимые с этой поверхности смазочным веществом.

Продукты реакции могут быть и газообразными в тех случаях, когда окружающая среда, взаимодействуя с поверхностью, образует летучие соединения.

В последние годы многими исследователями зарегистрировано образование при различных видах изнашивания сферических частиц, которые не могут быть идентифицированы как результат какого-либо одного механизма изнашивания. В ряде случаев эти частицы были детально исследованы с помощью РЭМ и обнаружено, что они представляют собой полые сферы, полученные в результате скатывания хлопьев или пластинчатых частиц износа [5].

На рис. 5.7 показаны две сферических частицы: рис. 5.7, а — частица в разрушенном состоянии, рис. 5.7, б — в неповрежденном. Внешняя поверхность разрушенной частицы очень гладкая, а внутренняя покрыта бороздами и наростами с относительно гладкой поверхностью. Неповрежденная частица на рис. 5.7, б лежит как бы в куске оболочки большой разрушенной частицы.

Сферические частицы, представленные на рис. 5.7, были обнаружены при шлифовании, т. е. в процессе абразивного изнашивания. Их диаметр составляет 1—30 мкм. Сферическая форма в сочетании со следами скатывания на внутренней поверхности многих частиц свидетельствует о возможности плавления с последующим быст-

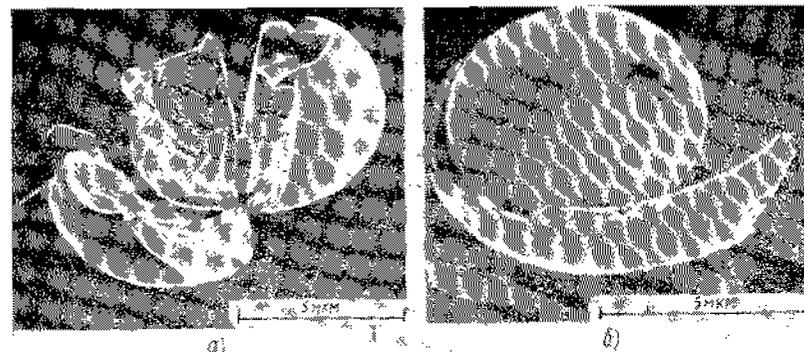


Рис. 5.7. Электронные микрофотографии разрушенной (а) и неповрежденной (б) полых сферических частиц износа [5]

рым охлаждением. Поскольку при шлифовании на поверхности развиваются очень высокие температуры не удивительно, что частицы абразивного изнашивания могут оплавляться. При этом частица стремится принять форму шара, как наиболее энергетически выгодную, и в результате появляются сферические продукты изнашивания. Однако сферическая форма частиц, кроме того, отмечалась при исследовании фреттинга, кавитации, эрозионного и усталостного изнашивания.

Чтобы бороться с изнашиванием в технике, важно понять и оценить его механизм. Если этот механизм в данном конкретном устройстве установлен, легче найти методы снижения потерь на изнашивание.

5.7. АДГЕЗИОННОЕ ИЗНАШИВАНИЕ

Природа адгезии. Когда поверхности двух твердых тел приведены в контакт, на поверхности раздела в общем случае возникает сцепление. Это сцепление может быть относительно слабым, если оно возникает как следствие физического притяжения одного тела к другому (ван-дер-ваальсово взаимодействие с небольшой прочностью связей). Оно может быть и очень сильным, например, имея химическую природу. Когда приложена сжимающая нагрузка, вероятность возникновения более прочного сцепления повышается и это справедливо, независимо от того, есть на поверхности пленка или нет. Даже при наиболее совершенном смазочном материале неровности в контакте продавливают стенку смазочного материала, если нагрузка достаточно велика.

В случае двух атомарно-чистых контактирующих поверхностей силы притяжения между твердыми телами достаточны, чтобы обеспечить прочное сцепление благодаря электронной природе поверхности твердого тела. При этом адгезионное сцепление дей-

* В СССР классификация видов изнашивания определяется ГОСТ 16429—70. Они подробно рассмотрены в двухтомном справочнике [19] списка доп. лит.

ствует на всей площади фактического контакта. Когда поверхности покрыты пленкой загрязнений или смазочного вещества, адгезионное взаимодействие возникнет только на части площади фактического контакта, определяемой степенью разделения твердых тел пленкой. При очень малых нагрузках непосредственный контакт ювелирных поверхностей может вообще отсутствовать, тогда как при высоких нагрузках пленка будет продавлена. На силу адгезии в присутствии пленок влияют как природа контактирующих материалов, так и природа пленки. Например, на алюминии в нормальных условиях имеется пленка окиси. Если стальную поверхность сдавливать в контакте с алюминиевой под малой нагрузкой, эта пленка может не разрушаться и адгезионная связь будет определяться относительно слабым взаимодействием стали с окислом алюминия. Если же нагрузка превысит предел упругости алюминия, он будет деформироваться под пленкой пластически, а пленка в силу своей хрупкости разрушится. Это приведет к обнажению ювелирной поверхности алюминия, для которой связь со стальной поверхностью будет очень прочной независимо от того, будет ли сталь покрыта окислом или нет, так как атомы алюминия обладают сильным сцеплением и с атомами железа, и с кислородом, связанным на поверхности стали.

В любой из описанных выше ситуаций тангенциальное относительное движение поверхностей будет сопровождаться разрывом адгезионных связей. В реальных условиях эти связи редко рвутся на поверхности контакта тел, чаще это происходит в теле с более слабой когезионной прочностью. Материал последнего при этом переносится на сопряженную поверхность и наблюдается изнашивание, обусловленное адгезией. В некоторых системах адгезионное изнашивание проявляется и без относительного тангенциального перемещения поверхностей. Классическим примером таких систем являются разъемные и разрывные электрические контакты. Контакты замыкаются для соединения элементов электрической цепи, а их размыкание обычно осуществляется в нормальном направлении без тангенциального движения сопряженных поверхностей. В этих условиях проявляется перенос вещества с одной поверхности на другую. В частности, в разрывных контактах зажигания автомобиля (до применения бесконтактного электронного зажигания) часто можно было наблюдать такой перенос, когда на одной из поверхностей образовывался кратер, а на другой нарост из перенесенного материала и, следовательно, проявлялось адгезионное изнашивание. В целом подведение электрического тока к поверхности раздела в трибологической системе увеличивает приток энергии к этой поверхности, и как следствие, интенсифицирует адгезионное изнашивание и перенос.

Когда два твердых тела из различных материалов приведены в контакт (показан схематично на рис. 5.8), на пятне касания проявляется адгезионное взаимодействие. Если полусферический ползун просто отрывается от поверхности, то наблюдается перенос материала, а его направление зависит от того, какой из мате-

риалов менее когезионно-прочный. При приведении ползуна в движение в тангенциальном направлении начнет формироваться пленка переноса и материал ползуна *A* будет намазываться на материал *B*, поскольку его когезионная прочность меньше (см. рис. 5.8). Типичный случай такого переноса наблюдается, когда

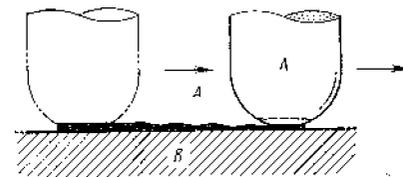


Рис. 5.8. Механизм адгезионного изнашивания

ползун из меди скользит по стальной поверхности. Наличие пленки переноса меди регистрируется различными методами, но очень эффективна при этом оже-спектроскопия, с помощью которой можно идентифицировать пленку меди на стали толщиной всего 0,01 монослоя, образовавшуюся за один проход ползуна.

При исследовании процессов переноса в контакте разнородных материалов метод оже-спектроскопии дает идеальные результаты, так как с его помощью можно идентифицировать на поверхности любой элемент (кроме водорода и гелия) за время, меньшее чем 0,1 с. Применение оже-анализа поверхности наиболее эффективно в случае трения двух различных износостойких материалов, когда пленки переноса очень тонкие.

Для изучения более толстых пленок переноса можно использовать другие методы. Так, РЭМ может быть эффективно применена в тех случаях, когда необходимо выяснить физический механизм переноса разнородных материалов или наблюдать морфологию перенесенных частиц. Чтобы с уверенностью судить об адгезионном изнашивании и переносе успешно используется электронный микроанализатор, совмещенный с РЭМ.

Примером эффективности применения РЭМ в сочетании с микроанализатором для исследования адгезионного изнашивания представлен на рис. 5.9. На растровой электронной микрофотографии (рис. 5.9, а) снята поверхность железа после скольжения по ней алюминиевого пальчика. На этой поверхности отчетливо видны полосы и глобулы перенесенного алюминия. Для подтверждения этого вывода была получена в режиме микроанализа фотография поверхности в изучении алюминия (рис. 5.9, б), на которой светлые области соответствуют перенесенному алюминию. Наложение обоих снимков, выполненных при одинаковом увеличении, позволяет с уверенностью судить о том, что имеет место перенос алюминия на железо.

Адгезионное изнашивание, показанное на рис. 5.9, представляет собой повторяющийся процесс среза алюминия и переноса его при движении на поверхность железа. Количество перенесенного алюминия растет с каждым проходом ползуна. При первом проходе срез имеет место в когезионно более слабом алюминии. При последующих проходах и увеличении количества перенесенного материала поверхность железа экрапируется и адгезионное

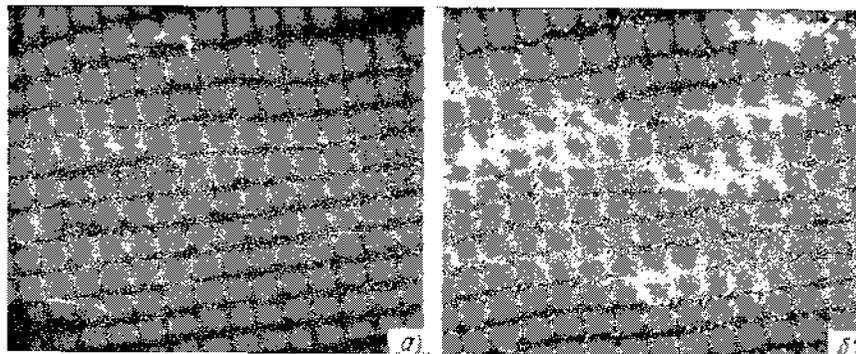


Рис. 5.9. Перенос алюминия на железо за один проход при трении без смазочного материала под нагрузкой 2 Н со скоростью $2,5 \cdot 10^{-2}$ см/с при температуре 23°C :

а — растровая электронная фотография; б — снимок с помощью рентгеновского анализатора

сцепление осуществляется между алюминием ползуна и алюминиевой пленкой переноса. В конечном итоге механизм адгезии и трения при таком переносе сводится к взаимодействию одноименных материалов.

Алюминий и железо относятся к химически очень активным элементам, и поэтому между ними возникает сильное сцепление, а следовательно, ис удивительны и сильная адгезия, и перенос алюминия на железо. Естественно, возникает вопрос, если металлы ведут себя подобным образом, когда их вводят в контакт. Оказывается, что адгезионное взаимодействие имеет место даже в том случае, когда соединяются металлы, обладающие слабой активностью к другим металлам или окружающей среде. Так, в частности, металлы из группы благородных, например золото, относительно инертны. Подобным же образом малоактивны и металлы платиновой группы, хотя они и служат часто катализаторами ряда химических реакций. Эти металлы не вступают в обычные реакции и не подчиняются обычным правилам химической термодинамики при взаимодействии с компонентами среды и другими материалами. Несмотря на сказанное выше при скольжении благородных металлов по металлам платиновой группы адгезия и перенос наблюдаются весьма часто.

Большой интерес с практической точки зрения представляют родий и золото, поскольку они часто используются как материалы и покрытия в электрических контактах. Адгезия и адгезионный перенос в таких контактах крайне нежелательны, так как они приводят к нарушению электрической цепи и увеличению уровня электрических шумов в контактах. Исследование скольжения золотого образца по родиевому контртелу выявило наличие адгезии и переноса в таком сопряжении. На рис. 5.10 представлен, в частности, оже-спектр, снятый с поверхности родия после скольжения

по ней золотого образца. Этот спектр содержит пики обоих химических элементов. Достаточно одного прохода золотого образца по родию под нагрузкой 10 г, чтобы адгезия проявилась в заметном переносе золота на родий. Таким образом, несмотря на относительную инертность и золота и родия, их контакт в твердом состоянии приводит к возникновению адгезии, а относительное скольжение — к фрикционному переносу. Общай принцип переноса менее когезионно-прочного материала подтверждается данными рис. 5.10, поскольку именно золото, обладая меньшей когезионной прочностью в объеме, чем адгезионное сцепление на поверхности контакта, переносится на родий.

Адгезия, сопровождаемая переносом материала, наблюдается у всех металлов при контакте их поверхностей, свободных от загрязнений. В равной мере почти все металлы проявляют свойство переноса в направлении от менее когезионно-прочного к более когезионно-прочному.

Указанное явление иллюстрирует тот факт, что адгезионные связи на поверхности раздела сильнее, чем когезионные связи в более слабом в этом отношении материале. Адгезионное сцепление на поверхности раздела может быть весьма сильным даже при отсутствии близкого родства элементов в твердом состоянии и не обладать взаимной растворимостью, как, например, медь со свинцом или серебро с железом. Несмотря на эту несовместимость, возникающая сильная адгезия приводит к переносу меди на свинец, так же как и серебра на железо. Это подтверждает тот факт, что энергетические соотношения на поверхностях твердых тел могут радикально отличаться от энергетических связей в объеме, а использование объемных характеристик твердых тел мало чем может помочь при прогнозировании поверхностных явлений в трибологических системах*.

Изнашивание в динамических условиях. Во многих трибологических системах очень важно измерять износ в динамике непр-

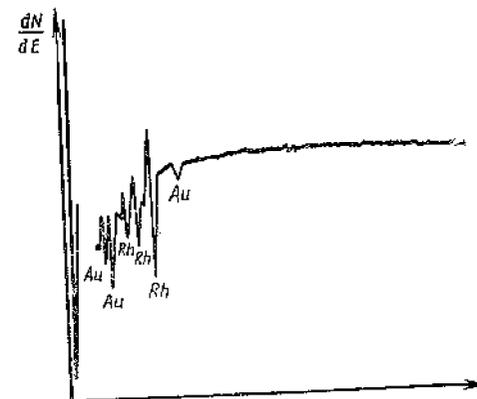


Рис. 5.10. Оже-спектр поверхности монокристалла родия (111) после одного прохода по монокристаллу золота (111) при скорости 11,7 мкм/с, нагрузке 0,1 Н, давлении $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па и температуре 23°C

* Вопросы совместимости материалов при трении посвящена работа [4] списка доп. лит.

рывно, поскольку интенсивность изнашивания не является постоянной величиной во времени. Хорошей иллюстрацией этому может служить трение алюминия по железу, на начальной стадии которого происходит срез алюминия, адгезионно связанного с железом, а в последующем разрушение связей между алюминием ползуна и алюминием, перенесенным в виде пленки на контртело. При этом интенсивность изнашивания, естественно, различна на различных стадиях процесса. Как уже отмечалось, оже-спектроскопия весьма эффективна при изучении переноса разнородных материалов в контакте. Оже-анализатор с цилиндрическим зеркалом может быть использован для непрерывного диагностирования режима трения и адгезионного изнашивания. В экспериментах с алюминиевым пальчиком, скользящим по стальному диску, перенос алюминия на сталь непрерывно контролировался по виду оже-спектра. Поскольку при этом все элементы могут быть идентифицированы на поверхности за время менее 0,1 с, химический состав поверхности может контролироваться в динамике. Движение электронного пучка в данном эксперименте дает возможность анализировать как след износа, так и участки поверхности вне его. Поэтому можно проследить качественно и полуколичественно влияние

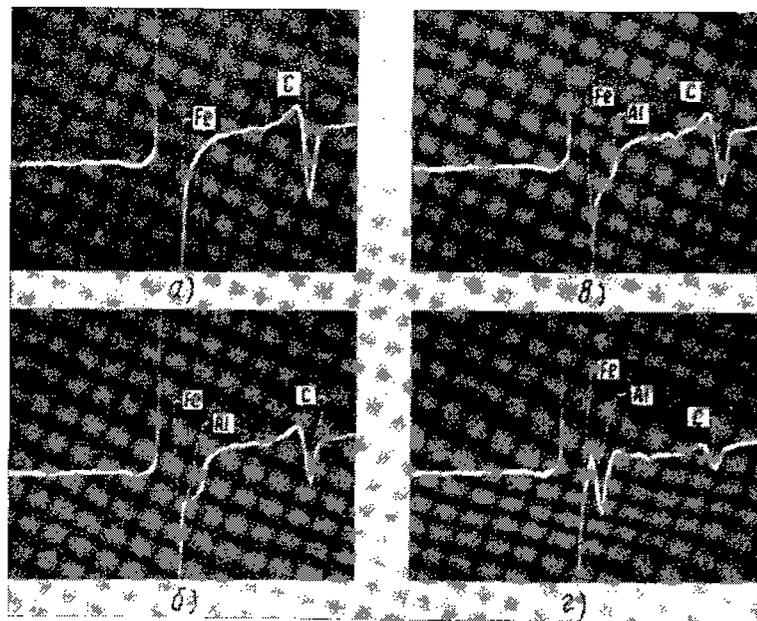


Рис. 5.11. Оже-спектры поверхности стального диска до и после скольжения по ней алюминиевого ползуна при скорости 3,3 мм/с, нагрузке 5 Н и температуре 23°C

а — исходная поверхность; б — после одного прохода; в — после 10 проходов; г — после 20 проходов

изнашивания на химические изменения в поверхностных слоях контактирующих тел.

Результаты оже-анализа, полученные на осциллокопе с цилиндрическим зеркалом при скольжении алюминия по стали, представлены на рис. 5.11. В оже-спектре стальной поверхности до трения регистрируется пик железа с низкой энергией и оже-пик углерода. Первый пик соответствует железу в составе стали, а пик углерода может соответствовать нескольким источникам на поверхности — исходному углероду стали, а также окиси и двуокиси углерода, адсорбированным на поверхности стали и ее окислов. После скольжения в течение одного оборота диска форма пика железа искажается, как показано на рис. 5.11, б. Оже-пик алюминия почти прилегает к пику железа и поэтому искажение последнего происходит при появлении алюминия на поверхности. В то же время интенсивность пика углерода уменьшается, поскольку углерод экранируется алюминием. После 10 циклов взаимодействия оже-спектр претерпевает дальнейшие изменения (рис. 5.11, в). Искажение пика железа, соответствующее появлению пика алюминия, становится все более отчетливым, а интенсивность пика углерода продолжает уменьшаться. После 20 циклов (рис. 5.11, г) пик алюминия выделяется в отдельный рядом с пиком железа, а у пика углерода еще более заметно снижение интенсивности, соответствующее переносу алюминия на сталь.

Механизм переноса алюминия может быть прослежен по относительному изменению интенсивности пиков алюминия и углерода в оже-спектрах, которое может выявить вид переноса. На рис. 5.12 указанное отношение интенсивностей построено в зависимости от числа проходов ползуна по поверхности контртела. В течение первых 12 циклов наблюдается умеренный рост функции между 4-м и 12-м циклами. Однако по мере роста перенесенной пленки алюминия, после 12-го цикла наблюдается резкое изменение темпа переноса. Это изменение соответствует началу адгезионного взаимодействия между алюминием ползуна и алюминием, перенесенным на сталь, поскольку когезионная связь между ними сильнее адгезии между сталью и алюминием. В результате наблюдается переход от одной формы адгезионного взаимодействия к другой, а соответственно и

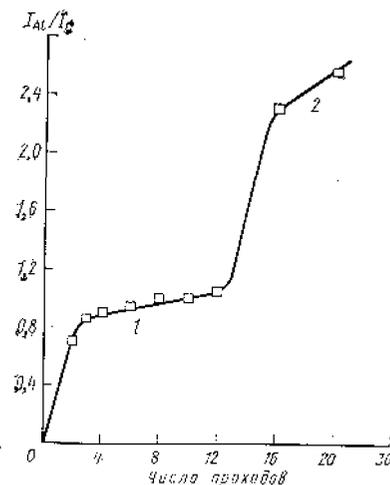


Рис. 5.12. Интенсивность адгезионного переноса алюминия на сталь при скольжении со скоростью 3,3 мм/с, нагрузкой 5 Н и температурой 23°C

1 — область умеренного переноса; 2 — область интенсивного переноса

переход от одного типа изнашивания — умеренного, к другому — интенсивному.

Многие специалисты в трибологии выделяют в отдельные типы умеренное (нормальное) и интенсивное изнашивание*. В химии смазочных материалов и присадок, например, для оценки их эффективности используется способность среды предотвращать переход от умеренного изнашивания к интенсивному. Когда нагрузка на контакте приводит к смене типа изнашивания, данное значение нагрузки используется как показатель эффективности антиизносной присадки в предотвращении схватывания в сопряжении. Наступление схватывания соответствует переходу от умеренного изнашивания к интенсивному. В случае разнородных материалов (например, алюминий и сталь, данные для которых представлены на рис. 5.11 и 5.12) этот переход соответствует переходу от адгезионного взаимодействия разнородных материалов к когезионному взаимодействию одного и того же материала при формировании им заметной пленки переноса.

Трещины разрушения. Адгезионное изнашивание имеет разновидности, соответствующие различным свойствам материалов в контакте твердых тел. Однако во всех случаях необходимой предпосылкой для такого изнашивания является адгезионное взаимодействие на поверхности раздела. В ряде случаев перенос осуществляется без заметного нарушения чистоты поверхностей, как было видно на примере алюминия и стали. В других случаях адгезионное взаимодействие приводит к появлению отчетливых следов разрушения. Такая ситуация имеет место, например, при скольжении ползуна из поликристаллической меди по поверхности медного бикристалла.

На преодоление существующих у поверхности раздела адгезионных связей при тангенциальном перемещении расходуется энергия, рассеиваемая не только на сдвиг материала. Первоначально в материале происходит разделение вдоль полос скольжения и образуются трещины разрушения и полости. Это хорошо видно на поверхности двух зерен бикристалла меди, по которой скользил ползун из поликристаллической меди. Растровые электронные микрофотографии этой поверхности, выявляющие структуру трещин разрушения или спайности, представлены на рис. 5.13.

Микрофотографии сняты на следе изнашивания зерен меди с кристаллографической ориентацией (111) и (210) соответственно при одинаковом увеличении. Длина трещины разрушения на плоскости (210) намного больше, чем на плоскости (111), где видны несколько мелких трещин. При тщательном рассмотрении растровой микрофотографии этих трещин видно, что дно у них весьма гладкое. Это явление может быть объяснено с точки зрения адгезионных представлений следующим образом. При тангенциальном перемещении разрушение наблюдается в когезион-

* Вопрос о существовании режима нормального изнашивания и его устойчивости освещен детально в работе [12] списка доп. лит.

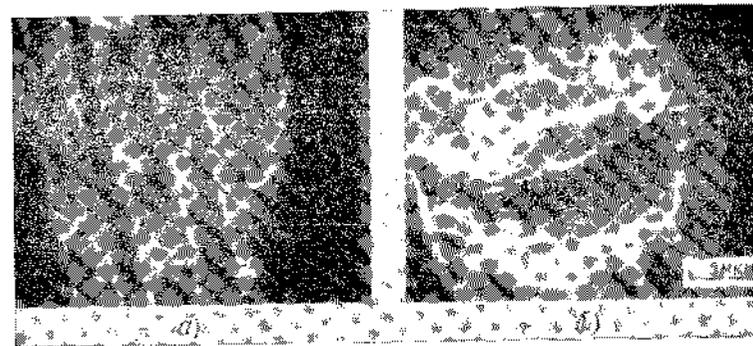


Рис. 5.13. Следы изнашивания на поверхности бикристаллических зерен с ориентацией (111) (а) и (210) (б) при скольжении меди по меди с нагрузкой 1 Н и скоростью 23 мкм/с

но-слабой зоне, которая на поверхности монокристалла меди располагается вдоль плоскостей скольжения или спайности. При этом появляются трещины и полости, поскольку происходит образование новой поверхности — в буквальном смысле раскрытие материала при тангенциальном перемещении. В какой-то момент тангенциальная сила превышает прочность адгезионной связи, происходит разрушение в адгезионном мостике или вблизи него, а на поверхности остается завиток материала. Результат такого процесса хорошо виден в верхней части микрофотографии плоскости (210) (рис. 5.13, б), где снят участок, на котором материал, увлеченный при движении ползуна силами адгезии, отделился от остального объема, а затем, в свою очередь, произошел разрушение и самого адгезионного контакта. Топография поверхностей при одинаковых условиях скольжения сильно различается в зависимости от кристаллографических ориентаций. В общем случае меньший адгезионный индекс, например, наблюдается для плоскости (110) с высокой атомной плотностью и малой поверхностной энергией, чем для других плоскостей в ПЦК кристаллической решетке. Этот факт анизотропии изнашивания меди нашел свое отражение на рис. 5.13.

Механизм развития трещин разрушения в результате адгезии, представленный на рис. 5.13, пояснен схематически на рис. 5.14.

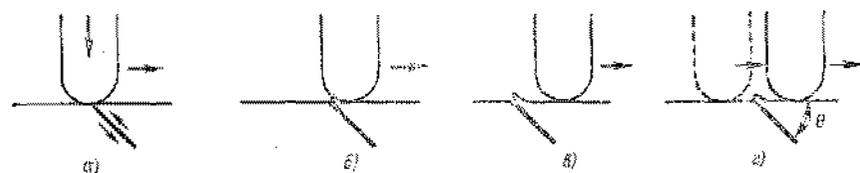


Рис. 5.14. Механизм разрушения поверхностного слоя и образования частиц изнашивания:

а — образование полос скольжения; б — начало разрушения; в — образование выступов на поверхности; г — формирование частиц после многократных проходов

на котором показано, как ползун скользит по плоской поверхности диска (бикристаллической поверхности, снятой на рис. 5.13). Образование адгезионного контакта более прочного, чем когезия между плоскостями скольжения, которые совпадают с плоскостями спайности в ГЦК решетке меди, приводит при скольжении к увлечению материала и его отделению вдоль полосы скольжения. В дальнейшем тангенциальная сила, приложенная к ползуну, превышает прочность адгезионной связи у поверхности раздела и образуется завиток.

При последующих проходах ползуна выступающая над поверхностью часть завитка срезается и образуется частица адгезионного изнашивания.

Следует отметить, что эта схема образования частицы изнашивания отличается от обсужденной ранее и иллюстрировавшейся на рис. 5.9—5.12 схемы образования частиц изнашивания в контакте алюминия со сталью. Там адгезионное взаимодействие приводит к прочному сцеплению на поверхности контакта, а срез при тангенциальном движении происходит в объеме металла и ведет к переносу и затем к изнашиванию.

На рис. 5.13 и 5.14 представленный процесс адгезионного изнашивания имеет две стадии. Первая стадия — образование завитка или несплошности на поверхности при тангенциальном движении адгезионного контакта, а вторая — срез завитка с образованием свободной частицы изнашивания. Тем не менее оба различающихся механизма, представленные выше на рис. 5.9—5.12 и 5.13, 5.14, приводят к изнашиванию в результате адгезионного взаимодействия на контакте.

Эффекты химической природы. Химические процессы на поверхностях твердых тел и изменения в их химическом составе оказывают влияние на адгезионное изнашивание материалов. Как уже отмечалось, сталь является одним из наиболее широко используемых материалов в технике. На ее поверхности в нормальных атмосферных условиях можно обнаружить обычные окислы железа (FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3) в различных количественных соотношениях, определяемых свойствами поверхности, окружающей средой, температурой и другими факторами. В условиях фрикционного взаимодействия эти три окисла играют важную роль в механизме адгезионного изнашивания. Окисел состава Fe_2O_3 в отличие от двух остальных обладает и абразивной способностью. В контакте железа с железом происходит образование частиц адгезионного изнашивания, а роль окислов сводится обычно к снижению скорости образования адгезионного соединения ювенильных поверхностей металла и, таким образом, к снижению интенсивности адгезионного изнашивания. Обычно существующие на стальной поверхности окислы поэтому играют весьма важную роль в подавлении адгезионного взаимодействия и переноса. Однако эффективность такого подавления и переноса пленок зависит от механических параметров контактного взаимодействия твердых тел, таких, как сжимающая нагрузка и скорость скольжения.

При увеличении нагрузки увеличивается и деформация контактирующих областей, а следовательно, растет площадь фактического контакта металлов. Одновременно увеличение нагрузки приводит к росту температуры на поверхностях и, следовательно, к увеличению скорости образования окислов, которые снижают адгезию стали к стали. Увеличение скорости скольжения приводит к росту числа единичных контактов, возникающих на поверхности в единицу времени, росту адгезии и соответственно адгезионного переноса. Однако, в свою очередь, с повышением скорости скольжения растет температура поверхностей, а это ведет к повышению скорости окисления, снижающего адгезию.

Таким образом, чтобы правильно оценить роль поверхностных пленок в адгезионном изнашивании, чрезвычайно важно правильно оценить всю совокупность основных действующих факторов.

Анализ состава продуктов изнашивания поверхностных слоев может дать ключ к пониманию явлений, происходящих в процессе изнашивания. Еще в 1939 г. Мэйландер и Дайс показали, что состав продуктов разрушения определяется такими механическими параметрами, как нагрузка и скорость. В их экспериментах по трению малоуглеродистых сталей в контакте с твердой высокохромистой сталью состав частиц изнашивания оказался сильно зависящим от нагрузки [6]. Данные этих экспериментов приведены на рис. 5.14, где состав частиц изнашивания стали представлен в зависимости от нагрузки и видно, что имеется три основных составляющих состава частиц — окислы железа Fe_2O_3 , FeO и химически чистое железо. Анализ хода кривых на рис. 5.15 показывает, что существуют оптимальные нагрузочные режимы для образования поверхностных структур различного состава. При малых нагрузках наблюдается сильное адгезионное изнашивание, которому соответствует пик концентрации чистого железа (примерно при 0,4 МПа). Количество металлических частиц, очень малое в области малой нагрузки, растет с ее ростом, что соответствует росту доли чисто металлического контакта по сравнению с контактом через окисные пленки. При определенной нагрузке энергия, подводимая к поверхности контакта при повышении нагрузки, становится достаточной для активации окисления железа. При этом наступает снижение содержания металлического железа, особенно заметное при нагрузке около 0,5 МПа. Вблизи этого же значения отмечается и резкое возрастание содержания в частицах изнашивания высшего окисла железа Fe_2O_3 на фоне снижения кси-

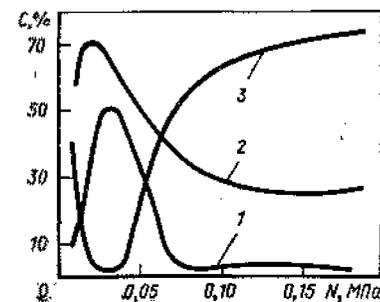


Рис. 5.15. Состав продуктов изнашивания среднеуглеродистой стали при трении ее по твердой хромистой стали в зависимости от давления:

1 — химически чистое железо; 2 — FeO ; 3 — Fe_2O_3

центрации металлического железа и низшего окисла FeO. В окружающей среде более, чем достаточно кислорода для окисления железа до высшего окисла, а к поверхности контакта подводится достаточно энергии для инициирования реакции окисления.

Таким образом, анализируя механизм изнашивания, можно отметить, что максимум его интенсивности соответствует нагрузке, чуть меньшей 0,5 МПа, а с ростом нагрузки выше этого значения на поверхности образуется большое количество окисла железа Fe₂O₃, обладающего абразивной способностью.

В технике адгезия проявляется в контакте многих разнородных материалов и в ее результате наблюдается адгезионное изнашивание при взаимодействии металлов с металлами, сплавов со сплавами, полимеров с металлами и сплавами, металлов с керамикой, углеграфитовых материалов с металлами, сплавами и керамикой.

Адгезионное изнашивание полимеров. Полимеры все в более широких масштабах применяются во фрикционных сопряжениях, контактируя или с полимерами, или, что более часто встречается в практике, с металлами. Адгезия и адгезионное изнашивание играют очень важную роль во фрикционном поведении полимеров. В контакте с металлами проявляется большое различие механических свойств полимеров и металлов, которое может оказывать определяющее влияние на механизм изнашивания как металла, так и полимера. Например, шероховатость на поверхности металла, образовавшаяся в процессе шлифования, может определять изнашивание полимера. Перенос полимера зависит от направления следов обработки на поверхности металла, и в случае совпадения направления следов обработки с направлением скольжения интенсивность переноса может значительно отличаться от интенсивности переноса, наблюдаемой при скольжении полимера поперек следов обработки на поверхности металла. В последующем случае эта интенсивность намного выше, чем в первом. Поверхность контртела и следы обработки на ней действуют как режущие кромки напильника в том случае, когда направление скольжения перпендикулярно к этим следам. При этом полимер как бы срезается, двигаясь поперек следов, а количество перенесенного материала во много раз выше, чем в случае скольжения вдоль следов обработки металла.

Таким образом, в металлополимерном контакте процесс изнашивания является комбинацией адгезионного и абразивного изнашивания полимерного материала. В подобных условиях физико-механические свойства и топография металлической поверхности, в частности ее шероховатость, могут играть доминирующую роль в наблюдаемом механизме изнашивания полимеров. В качестве иллюстрации к этому можно привести данные об изнашивании полиэтилена в паре с коррозионно-стойкой сталью, имеющей различную шероховатость поверхности. Эти результаты, полученные Свикертом (Swikert) в Центре исследований НАСА им. Льюиса, представлены на рис. 5.16. На рисунке видно, что, когда поверх-

ность стали очень гладкая (при этом адгезионное взаимодействие велико), интенсивность изнашивания полимера высока, а по мере увеличения шероховатости поверхности стального контртела она падает. Это падение может быть объяснено снижением степени адгезионного сцепления в металлополимерном контакте при повышении степени дискретности контакта с ростом шероховатости стали. Вблизи значения среднеквадратичной шероховатости 15 мкм наблюдается минимальное значение интенсивности изнашивания, а затем она вновь возрастает с ростом шероховатости, теперь уже в силу проявления абразивного действия стальной поверхности. Таким образом, можно на графике выделить зону преимущественно адгезионного изнашивания (до 5 мкм) и одновременно адгезионного и абразивного изнашивания у очень грубых (70 мкм) поверхностей. В зоне оптимума при 15 мкм адгезионное взаимодействие минимально, а абразивное действие стали на полимер еще не проявляется заметным образом. Все это приводит в целом к очень низкой интенсивности изнашивания.

Другие механические параметры также влияют на изнашивание полимеров. Нагрузка, как уже отмечено, влияет на формирование площади фактического контакта и соответственно на адгезию полимера к металлу. Однако в то же время нагрузка и скорость скольжения влияют на свойства полимера вблизи поверхности контакта трущихся тел. Поскольку большинство полимеров имеет относительно низкую температуру плавления, повышение температуры и скорости скольжения может привести к локальному плавлению на поверхности контакта, которое заметно изменяет характер изнашивания полимеров, в особенности в тех случаях, когда определяющую роль в изнашивании играет адгезионная составляющая. Химическая природа металла в контакте с полимером также вносит свой вклад в адгезионное взаимодействие и в конечном итоге в адгезионное изнашивание полимеров. Некоторые металлы взаимодействуют с полимерами особенно сильно, и такие активные из них, как, например, титан и алюминий, влияют на характер фрикционного переноса в результате проявления прочного адгезионного сцепления. Почти все полимеры содержат углерод, с которым титан образует очень прочную химическую связь, кроме того, многие полимеры имеют в своем составе кислород и водород, а титан активно взаимодействует и с этими двумя элементами. Поэтому у полимеров отмечается сильное адгезионное взаимодействие за счет химических связей с титаном. Это взаимодействие приводит к интенсивному переносу и адгезионному изнашиванию полимера. Изменение нагрузки и скорости также

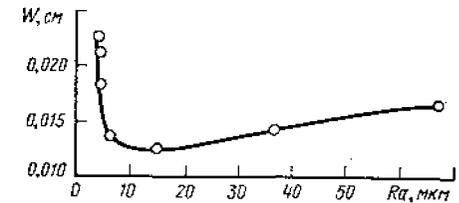


Рис. 5.16. Влияние шероховатости стального контртела на износ полиэтилена

влияет на изнашивание в такой металлополимерной паре, что можно иллюстрировать представленными на рис. 5.17 данными, полученными при сухом трении полиэтилена со сверхвысокой молекулярной массой по титановому сплаву в течение 2000 проходов [7]. На этом рисунке приведены профилограммы поверхности полиэтилена, записанные при четырех контактных нагрузках. Верхняя из профилограмм соответствует наивысшей нагрузке, снижении этой нагрузки при прочих равных условиях снижает количество удаленного с поверхности полимера материала, а следовательно, изменяет скорость адгезионного изнашивания.

Как было отмечено выше, химическое взаимодействие играет важную роль в контакте полимеров с металлами. Поэтому такие аналитические методы, как оже-спектроскопия, оказываются очень эффективными при изучении химических взаимодействий этого типа, в частности для определения присутствия на поверхности металла компонентов полимера в процессе переноса. Серия экспериментов по трению поливинилхлорида (ПВХ) в контакте с металлами и сплавами была выполнена Пеппером [8] с применением оже-анализа для контроля переноса в этом сопряжении. Как правило, полимеры переносятся на металлическую поверхность уже при первом же проходе по ней в процессе скольжения. Это хорошо видно на рис. 5.18, на котором приведены оже-спектры для диска из медно-никелевого сплава инконель, содержащего кремний. Первый спектр (рис. 5.18, а) получен с диска, подвергнутого ионной очистке, до трения с ПВХ. На нем видны только пики, соответствующие никелю и меди. На втором спек-

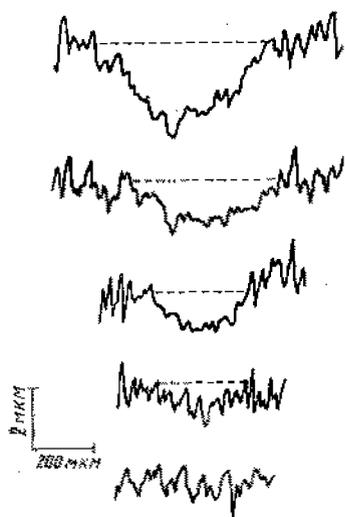


Рис. 5.17. Профиль следа изнашивания на поверхности полиэтилена со сверхвысокой молекулярной массой после 2000 проходов ползуна из титанового сплава без смазочного материала. Стрелка указывает направление уменьшения нагрузки [7]

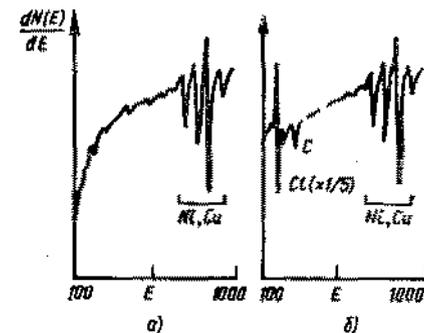


Рис. 5.18. Оже-спектр поверхности диска из сплава S-моделль после очистки ионным пучком (а) и трения по ПВХ (б). Ток пучка 5 мкА [8]

ре, снятом после одного прохода образца из ПВХ в дополнение к пикам никеля и меди появились пики хлора и углерода, являющиеся основными элементами, входящими в состав ПВХ. Присутствие этих элементов на поверхности металлического диска объясняется адгезионным переносом ПВХ, для осуществления которого достаточно даже одного прохода образца по контртелу. Оже-спектроскопия, будучи очень чувствительным методом, дает возможность исследовать кинетику взаимодействия в металлополимерных парах, для которых характерны тончайшие пленки переноса полимеров.

Подобного рода эксперименты были выполнены Пеппером и на ПТФЭ. В этих экспериментах было обнаружено, что ПТФЭ также переносится на поверхность диска из медно-никелевого сплава, образуя сплошную тонкую и однородную пленку, толщина которой не растет при повторении числа проходов по поверхности. Толщина пленки, по данным оже-анализа, составляла две — четыре толщины атомарного монослоя.

При использовании таких аналитических методов, как оже-спектроскопия, для исследования пленок переноса полимеров на металлы требуется особая тщательность, поскольку электронный пучок обладает достаточной энергией для десорбции полимера, находящегося на металлической поверхности. Так, в частности, если электронный пучок сфокусирован в неподвижное пятно на поверхности пленки переноса ПТФЭ на металле, может наблюдаться полная десорбция фтора с поверхности, поскольку под действием электронов связи между углеродом и фтором разрываются с выделением свободного фтора. Поэтому анализ обычно выполняют на таких поверхностях так, чтобы непрерывно перемещая их под электронным пучком, постоянно облучать новые участки поверхности и, таким образом, получать данные об истинном составе поверхностной пленки.

Что касается ПВХ, истираемого на поверхности металла, оказывается, он действительно разлагается на стадии переноса и, следовательно, в мономолекулярной пленке переноса обнаруживается хемосорбированный хлор (рис. 5.18, б). У политрифторхлорэтилена (КЕЛ—F) пленка переноса состоит преимущественно из фрагментов полимерной цепи, а не исходного полимера, и поэтому оже-спектры различаются при исследовании блочного материала и пленки его переноса на металл.

Наблюдаемое поведение указанных полимеров при трении сходно с характером термической деструкции, а следовательно, такая деструкция может иметь место на контакте, как следствие трения и разогрева. Иными словами у термодинамически менее стабильных полимеров (таких, как ПВХ и трифторхлорэтилен) трением выделяемой теплоты на поверхности раздела достаточно, чтобы вызвать деструкцию материала. У ПТФЭ температура деструкции не достигается, и материал, не разлагаясь, участвует в процессе переноса. К изучению адгезионного изнашивания полимеров в контакте с металлами не следует подходить с мерками общей химии

5.1. Выход мономера при вакуумном пиролизе органополимеров, % по отношению к общему количеству летучих веществ [9]

Полимер	Температура пиролиза, °С	Выход мономера, %
Полиметилен	335—450	0,03
Полиэтилен	393—444	0,03
Полипропилен	328—410	0,17
Полиметилакрилат	292—399	0,70
Гидрированный полистирол	335—391	1
Атактический полипропиленоксид	270—550*	2,8
Изотактический полипропилен	295—355	3,55
Полиэтиленоксид	324—363	3,90
Полиизобутилен	288—425	18,10
Политрифторхлорэтилен	347—415	25,80
Полн-β-дейтеростирол	345—384	39,70
Полистирол	366—375	40,60
Поли- <i>m</i> -метилстирол	309—399	44,40
Полн-α-дейтеростирол	334—387	68,40
Поли-α, β, β-трифторстирол	333—382	72,0
Полиметилметакрилат	246—354	91,40
Политетрафторэтилен	504—517	96,60
Поли- <i>n</i> -метилстирол	259—349	100
Полиоксиметилен	200	100

* Возможное значение 330°C.

разложение большинства полимеров наступает в температурном диапазоне 250—500°C. Температурная граница применения полимеров на практике, однако, значительно ниже температуры разложения. Для некоторых полимеров выход мономера при пиролизе весьма мал; в частности, для полиметилена он составляет всего 0,03%. В то же время у материалов, представляющих интерес для триботехники, наблюдается очень высокий выход мономеров при пиролизе. Например у ПТФЭ, разлагающегося при 500—517°C, этот выход составляет 96,6%.

Деструкция при обычном пиролизе, однако, имеет мало сходства с деструкцией при адгезионном изнашивании полимеров в контакте с металлами. Микрофотографии, полученные методом ионной микроскопии для ПТФЭ в контакте с вольфрамом, показывают, что полимер переносится на металл по механизму сцепления углерода в концевых группах молекул с металлом. Таким

образом, поскольку в процессе фрикционного взаимодействия на поверхности контакта у полимера наблюдается ряд специфических изменений, включая деструкцию и локальное поверхностное плавление.

В металло-полимерном контакте химическое взаимодействие играет, однако, существенную роль в характере деструкции полимера, а механизм такого химического разложения может быть абсолютно иным, чем в обычной химической технологии. В частности, в обычном процессе пиролиза в продуктах разложения полимера обнаруживается определенная доля базового мономера. И для таких полимеров, как *KEI-F* и ПТФЭ, выход исходного мономера обнаруживается при пиролизе в вакууме. Данные по выходу мономера в процессе пиролиза представлены в табл. 5.1 [9]. Они показывают, что

образом, в контакте ПТФЭ с чистой металлической поверхностью деструкция полимера наступает в результате выделения или освобождения концевых групп CF_2 в противоположность процессу выделения мономерных групп C_2F_4 .

Результаты, сходные с ионной микроскопией, дает и оже-анализ. Как уже отмечалось ранее, электронный пучок стимулирует десорбцию полимера с поверхности металла, при которой фтор отделяется, а углерод остается на поверхности, образуя связь с металлом. Это происходит потому, что энергия электронного пучка достаточна для разрушения связи фтор—углерод, хотя последняя на 51% ионная и наиболее прочная среди всех связей в органических структурах. Связь углерода с металлом еще прочнее и не разрушается даже под действием электронного пучка. Оже-анализ металлической поверхности выявляет наличие углерода и отсутствие фтора после некоторого промежутка времени. Тем самым анализ подтверждает факт большей прочности связи углерод—металл по сравнению с фторуглеродной связью.

Описанные выше наблюдения показывают, что химическое взаимодействие металло-полимерных пар при скольжении в условиях адгезионного контакта принципиально отличается от химии пиролиза в статике. Хотя результаты пиролиза и могут быть полезными при установлении верхнего температурного предела применимости многих полимеров, они не раскрывают механизма разложения, который обуславливает адгезионное изнашивание полимера и его разрушение. Во фрикционных парах очень трудно установить истинную температуру полимера, возникающую на поверхности контакта, так как полимерам свойственна плохая теплопроводность и высокие температуры, развивающиеся в тонкой пленке, не регистрируются уже на небольшой глубине.

Кроме узлов трения, в которых полимеры контактируют с металлами, существуют и сопряжения, в которых полимеры находятся в контакте с полимерами. При рассмотрении таких систем возникает вопрос о природе адгезии и переноса материалов. Адгезионное изнашивание в скользящем контакте полимера с полимером проявляется так же, как и в металло-полимерном контакте. В последнем обычно полимер переносится на металл, срез имеет место в полимере и он же является изнашиваемым элементом сопряжения. В контакте полимер—полимер следует учитывать другие факторы, определяющие механизм адгезионного переноса. Применительно к контакту металл—металл ранее уже отмечалось, что адгезионное изнашивание имеет место в более когезионно-слабом металле, поскольку связь на поверхности раздела оказывается более прочной, чем внутри материала. Это положение иллюстрировалось примером взаимодействия алюминия с железом.

Рассмотрение адгезионных и когезионных связей в контакте полимеров между собой также имеет важнейшее значение для объяснения их поведения. Сравнение когезионных прочностей у полимеров, так же как и у других материалов, позволяет предсказать направление переноса. Так, если на поверхности контакта

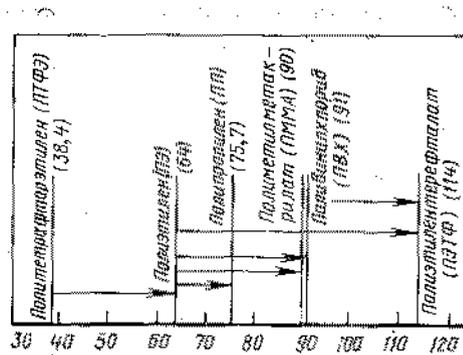


Рис. 5.19. Направления переноса полимеров в контакте друг с другом в зависимости от их когезионной прочности [10]

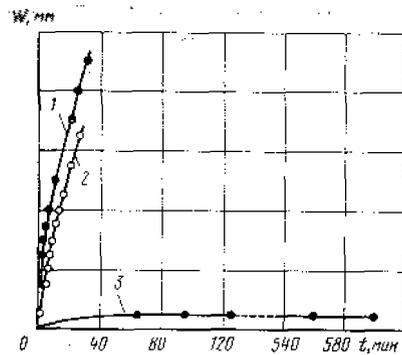


Рис. 5.20. Кинетика изнашивания образцов из высокоориентированного натурального графита:

1, 2 — базисные плоскости перпендикулярны к поверхности контртела; 3 — базисные плоскости параллельны поверхности контртела

существует прочная адгезионная связь, происходит перенос менее когезионно-прочного полимера на более прочный и, таким образом, адгезионное изнашивание менее когезионно-прочного полимера. Это хорошо подтверждается экспериментальными данными Джейна и Бахадура [10], приведенными на рис. 5.19. Эти данные подтверждают тот факт, что материал с меньшей плотностью когезионной энергии переносится на материал с большей плотностью когезионной энергии. Результаты работы [10] получены на ряде полимеров — ПТФЭ, полиэтилене, полипропилене, полиметилметакрилате, ПВХ и полиэтилентерефталате.

Джейн и Бахадур пользовались в своих экспериментах по изучению переноса ИК-спектроскопией и дифференциальным термическим анализом. Ими было обнаружено, по данным количественного ИК-анализа, что толщина перенесенной пленки зависит от параметров трения. Как можно было предугадать, толщина пленки растет с ростом скорости скольжения и времени. Этот эффект сходен с тем, что наблюдался при трении алюминия по железу, где количество перенесенного алюминия росло с ростом времени. Таким образом, при адгезионном изнашивании полимерных и металлических пар наблюдаются некоторые аналогии.

Адгезионное изнашивание углеграфитовых материалов. Адгезионное изнашивание наблюдается не только у металлов и полимеров, но и у ряда других материалов, применяемых в узлах трения. К последним, в частности, можно отнести углеграфитовые материалы, используемые, например, в деталях контактных уплотнений. В основном углеграфитовые материалы в парах трения контактируют с металлами и очень редко с углеграфитовыми

же материалами. Содержание графита в композите (степень его графитизации) зависит от назначения изделия. В контакте с металлическими поверхностями, содержащими нормальное количество окисных пленок, углеграфитовые материалы вступают в адгезионное взаимодействие с металлами, так же как металлы и полимеры. В начале скольжения или качения наблюдается перенос фрагментов углерода на поверхность металла, а в последующем — образование перенесенной пленки. Адгезия и адгезионный перенос в конечном счете приводят к адгезионному изнашиванию. Интенсивность такого изнашивания относительно высока в начальной стадии фрикционного взаимодействия, на которой пленка углерода только формируется на поверхности металла. Подобный эффект наблюдается и в случае контакта различных металлов, когда один из них переносится на другой. После завершения формирования углеродной пленки на металле интенсивность изнашивания существенно снижается.

У полностью графитизированного углерода или натурального графита на механизм адгезионного изнашивания заметно влияет ориентация материала относительно направления перемещения при трении [11]. Можно иллюстрировать это положение на примере шетки из натурального графита, истираемой по стальной поверхности в двух различных положениях. В одном случае образец вырезан так, что базисные плоскости графита параллельны поверхности трения, а в другом — эти плоскости, являющиеся плоскостями спайности, ориентированы перпендикулярно к поверхности трения. Данные, приведенные на рис. 5.20, заимствованные из работы [11], выявляют заметные отличия в интенсивности адгезионного изнашивания для этих двух положений. Как видно на рисунке, при параллельной ориентации износ минимален по сравнению с поперечной ориентацией. Это объясняется тем, что при параллельной ориентации базисных плоскостей (плоскостей спайности) к плоскости скольжения на сопряженной металлической поверхности быстро формируется тонкая пленка графита и скольжение идет в последующем между базисными плоскостями графита, у которых сила сцепления очень слаба, а сдвиг облегчен. По этой причине интенсивность изнашивания снижается очень быстро, так как для образования ориентированной перенесенной пленки требуется совсем немного времени.

При поперечной ориентации образца графита, когда базисные плоскости обращены к поверхности контртела своими кромками, изнашивание резко возрастает по сравнению с рассмотренным выше случаем. Это объясняется тем, что в последнем примере адгезия на поверхности контакта сильнее, а сдвиг затруднен, поскольку плоскость его перпендикулярна к плоскости легкого сдвига между базисными плоскостями.

Фрикционное поведение графита, иллюстрируемое данными рис. 5.20, характерно для материалов с lamellarной кристаллической структурой. В частности, для дисульфида молибдена при трении по металлу сходный эффект наблюдался Ланкастером

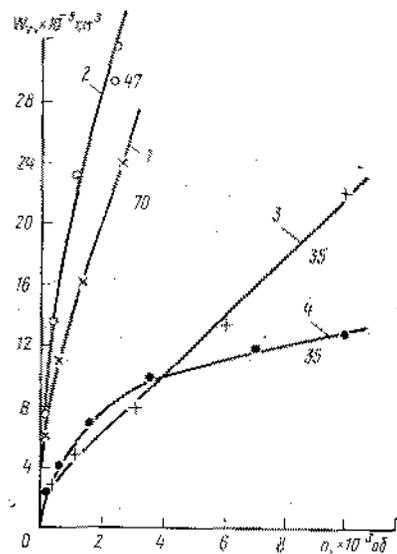


Рис. 5.21. Влияние ориентации угольных волокон на объемный износ армированной ими полиэфирной смолы и коэффициент трения:

1 — частая смола; 2 — волокна ориентированы параллельно направлению скольжения; 3 — волокна параллельны плоскости скольжения, но перпендикулярны к его направлению; 4 — волокна перпендикулярны к плоскости скольжения. Степень наполнения смолы по объему 25%. Цифры у кривых соответствуют значениям коэффициента трения

[12] Базисные плоскости у дисульфида молибдена также являются плоскостями легкого сдвига, и поэтому происходит перенос его на сопряженную поверхность, а затем сдвиг локализуется между контактирующими базисными плоскостями. При поперечной ориентации слоев к поверхности трения твердость их кромок вполне достаточна, чтобы оттеснить или резать металличе-

ское контртело, и интенсивность изнашивания при этом очень высока.

Углеродистые материалы довольно часто используются не как основной материал деталей трущихся пар, а в виде волокон, добавляемых к другим материалам, например к смолам. Обладая армирующим действием и придавая смолам хорошие механические свойства, эти добавки позволяют успешно использовать полученные композиты в триботехнике.

Ориентация волокон в матрице оказывает существенное влияние на механизм адгезионного изнашивания смол. Эти смолы в чистом виде перекочуются на сопряженную металлическую поверхность подобно углероду. В присутствии углеродных волокон механизм переноса и изнашивания меняется в зависимости от ориентации волокон относительно поверхности скольжения. Когда они параллельны этой поверхности, интенсивность изнашивания намного выше, чем в случае ориентации, перпендикулярной к поверхности [13]. Влияние ориентации волокон на изнашивание иллюстрируется рис. 5.21. Наибольшая интенсивность изнашивания отмечается в двух случаях: в первом — когда волокна расположены параллельно направлению скольжения (кривая 1) и во втором, когда волокна в материале вообще отсутствуют (2). Меньшее изнашивание наблюдается при ориентации волокон в плоскости скольжения перпендикулярно к его направлению (3), а минимальное — при ориентации волокон торцами к поверхности образца (4).

5.8. АБРАЗИВНОЕ ИЗНАШИВАНИЕ

Природа абразивного действия. В триботехнической практике часто встречается еще одна форма изнашивания — абразивная, в механизме которой свойства поверхности играют важную роль. Такая форма изнашивания реализуется в процессах механической обработки, а также при попадании в подвижное сопряжение машины твердых частиц загрязнения или продуктов разрушения...

Механизм абразивного разрушения представлен на рис. 5.22, иллюстрирующем две его основных разновидности. Первая наиболее часто встречается в процессах механической обработки материалов абразивным инструментом с жестко закрепленными в нем связующим веществом твердыми зёрнами (верхняя часть рисунка). Таким инструментом является, например, шлифовальный круг, у которого зёрна абразива закреплены в матрице из смолы. Вступая в контакт с материалом заготовки, они режут и удаляют его поверхностный слой. Обычно абразивные зёрна — это частицы материала с очень высокой энергией когезии. Пример такого материала — карбид кремния, обладающий высокой твердостью, энергией когезии, модулем упругости и сопротивлением пластическому деформированию. Карбид кремния режет или деформирует большинство материалов, в том числе почти все металлы, с которыми контактирует.

Если абразивное зерно протягивается в тангенциальном направлении без смазочного материала, то обычно образуются частицы вырезанного материала в виде лепестков или стружек. Однако, если поверхности смазаны, и абразивное зерно не имеет острых режущих кромок, вместо резания наблюдается пластическое отщепление материала.

Обычно оба процесса — резание материала частицами с острыми кромками и отщепление его скругленными частицами — наблюдаются одновременно в операциях резания или шлифования. Поэтому стараются обеспечить такой процесс обработки, чтобы интенсивность микрорезания была максимальной, а деформация материала, не приводящая к его удалению, — минимальной.

Адгезионное взаимодействие играет заметную роль в процессе абразивного изнашивания. Весьма часто в контакте абразива с обрабатываемым материалом последний переносится на поверхности режущих абразивных частиц. Если такой перенос идет интенсивно, как это наблюдается

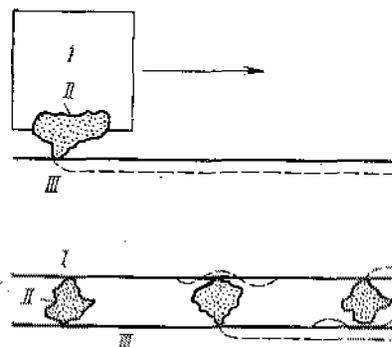


Рис. 5.22. Механизм абразивного изнашивания закрепленным (а) и свободным (б) абразивом:

1, III — контактирующие тела; II — абразивная частица

для химически активных металлов (титан и алюминий), то рабочая поверхность абразивного инструмента покрывается металлом. При этом поверхность необходимо очищать, чтобы восстановить обрабатывающую способность инструмента. Механизм адгезионного переноса в условиях абразивной обработки материалов подробно исследован Миеси с соавторами [14—16].

При протекании второй разновидности абразивного изнашивания, как отмечено выше, частицы когезионно-прочного материала (например, двуокиси кремния, окиси алюминия или карбида кремния) попадают в зазор между двумя поверхностями (нижняя часть рис. 5.22). При этом абразивные частицы режут обе контактирующие поверхности, действуя как абразивный инструмент. Такой вид абразивной обработки используется в полировании материалов порошком абразива (например, порошком окисей алюминия и магния, а также карбида кремния).

В процессе полирования последовательно применяют порошки в порядке уменьшения размеров абразивных частиц, качество обрабатываемой поверхности при этом становится все выше.

Полирующее действие абразивных частиц используется в процессах финишной механической обработки. Однако такое действие вредно в другой ситуации — при попадании твердых частиц в зону контакта деталей машин, например зубчатых передач или подшипников. В этом случае, разрушая рабочие поверхности, абразив приводит к преждевременному изнашиванию деталей машин. В основном, однако, абразивное изнашивание частицами малого размера является длительным постепенным процессом в противоположность катастрофическому изнашиванию при заедании, имеющему адгезионную природу. Поскольку поверхности твердых тел шероховаты, абразивные частицы малого размера удаляют материал выступов на поверхности, полируя ее. При изучении профилей поверхностей в процессе абразивного изнашивания [17] установлено его выглаживающее действие на поверхности трущихся сопряжений. На рис. 5.23 приведены профили поверхности детали до и после работы в условиях абразивного изнашивания. Эти профили наложены один на другой, причем профиль изношенной поверхности закрашен. При этом отчетливо видно выглаживающее действие абразивного изнашивания на поверхность детали.

Влияние твердости на абразивное изнашивание. Говоря о

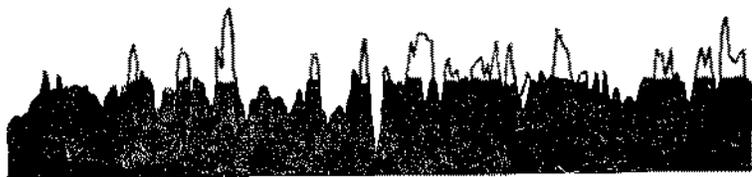


Рис. 5.23. Профилеграммы исходной и изношенной (закрашена) поверхности [17]

роли размеров и механических свойств абразивных частиц в механизме изнашивания, не следует забывать о том огромном влиянии, которое оказывают на абразивное изнашивание механические свойства истираемого материала. Это влияние исследовалось в течение многих лет для того, чтобы выявить основные характеристики материала, ответственные за стойкость к абразивному изнашиванию. Корреляция между такой стойкостью и твердостью различных чистых металлов была обнаружена М. М. Хрущевым [18], установившим прямо пропорциональную зависимость между твердостью и износостойкостью металла. Эта корреляционная зависимость приведена на рис. 5.24.

Данные, представленные на этом рисунке, относятся к твердости материала в объеме. Однако, как показано в ряде исследований, существует различие в поведении материалов с одинаковой объемной твердостью, но различной микротвердостью поверхностных слоев [19]. При закалке и отпуске сталей было, в частности, обнаружено влияние температуры отпуска на их износостойкость. Данные, подтверждающие это влияние, приведены на рис. 5.25, на котором износостойкость углеродистых сталей представлена в зависимости от твердости, зависящей от температуры отпуска. Содержание углерода менялось для исследованных сталей в пределах — от 0,04 до 1,23%, однако это изменение слабо отражается на абразивной износостойкости.

На рис. 5.25, а износостойкость представлена в зависимости от объемной твердости для трех видов термической обработки: 1 — отжиг; 2 — высокотемпературный отпуск (300—600°C); 3 — низкотемпературный отпуск (20—200°C). При этом очевидна связь между температурой отпуска и износостойкостью, поскольку высокотемпературный отпуск приводит к снижению износостойкости по сравнению с низкотемпературным отпуском.

На рис. 5.25, б износостойкость тех же самых сталей представлена в функции микротвердости поверхностного слоя. Увеличение последней приводит к росту износостойкости сталей. Поскольку износостойкость на рис. 5.25 — величина, обратная изнашиванию, то можно отметить, что изнашивание уменьшается с ростом как объемной твердости, так и микротвердости поверхностного слоя материала, хотя и существует различие в форме этих зависимостей.

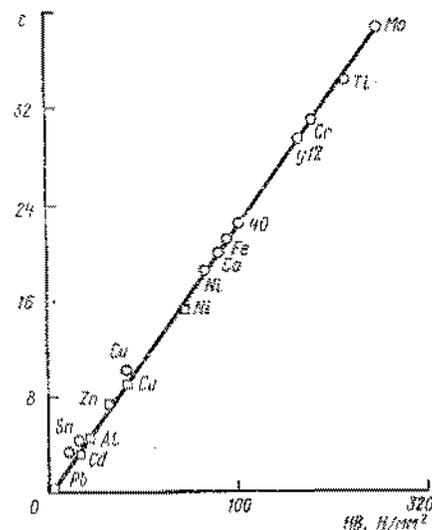


Рис. 5.24. Зависимость относительной износостойкости от твердости материала [18]

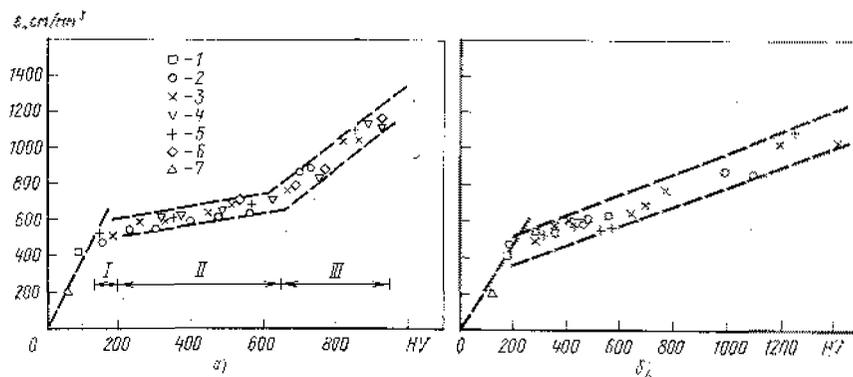


Рис. 5.25. Зависимость износостойкости сталей от объемной твердости (а) и микротвердости (б):

I — зона отжига; II — отпуск 300—600°C; III — отпуск 30—200°C; 1—6 — содержание С, %; 1 — 0,04; 2 — 0,38; 3 — 0,81; 4 — 0,29; 5 — 1,0; 6 — 1,23; 7 — медь

Обсуждаемые данные об износостойкости углеродистых сталей показывают, что у сплавов наблюдается более сложная корреляция между износостойкостью и твердостью, чем у чистых металлов (прямая пропорциональная зависимость по Хрущову). Это связано с тем, что термическая обработка сплавов заметно меняет их твердость, а следовательно, и износостойкость.

Поверхностные явления в абразивном изнашивании. При изучении абразивного изнашивания важно учитывать в равной мере со свойствами истираемого материала и свойства абразива, поскольку его природа и химический состав в значительной мере определяют взаимодействие с обрабатываемым материалом. Например, карбид кремния с химической точки зрения совершенно по-другому взаимодействует с железом, чем алмаз или окись алюминия. Физические свойства абразива также влияют на характер его взаимодействия, поскольку удаление материала с поверхности твердого тела сопровождается интенсивной деформацией пластичных материалов, а у материалов, которые обладают малой пластичностью и относительно хрупки (например, керамика и чугуны), наблюдается возникновение поверхностных трещин. При этом в последнем случае подводимая к поверхности контакта абразива с материалом энергия рассеивается с образованием трещин, тогда как у пластичных материалов процесс диссипации энергии и деформации сопровождается зарождением дислокаций.

С помощью аналитических методов исследования поверхности, таких, как декорирование дислокаций, РЭМ и рентгеноструктурный анализ, можно определить глубину зоны повреждения поверхностного слоя материала в результате фрикционного взаимодействия при абразивном изнашивании. На глубину этой зоны оказывают влияние различные характеристики абразива и, в том

числе, размер его частиц. Корреляция между размером частиц и глубиной поврежденной зоны наблюдалась, в частности, в опытах с полупроводниковыми монокристаллами кремния и германия, которые обрабатывались абразивами с различным размером зерна [20]. Поверхности монокристаллов исследовались методом декорирования дислокаций для выявления подповерхностной деформации, сопровождающей действие абразива.

На рис. 5.26 представлены данные, полученные для монокристаллов кремния и германия с кристаллографической ориентацией поверхностей (111), совпадающей с естественными плоскостями спайности в этих кристаллах. Обнаружена прямая пропорциональная зависимость глубины повреждения поверхностного слоя монокристаллов от размера зерна. Таким образом, увеличение размера зерна приводит к увеличению повреждаемости поверхностного слоя и росту степени остаточных разрушений на поверхности после окончания действия абразива.

Германий обладает меньшей прочностью когезии, чем кремний, и у него при одном и том же размере зерна абразива глубина повреждаемой зоны значительно выше, чем у кремния. Такая закономерность является достаточно общей для простых веществ (см. данные, представленные на рис. 5.24 для чистых металлов или на рис. 5.26 для германия и кремния). Однако в большинстве практических случаев абразивному изнашиванию подвергаются поверхности не чистых металлов, а сплавов или композиционных материалов. В таких случаях возникает вопрос о влиянии того или иного компонента материала на механизм процесса, например о влиянии легирующего элемента сплава на интенсивность абразивного изнашивания.

Компоненты сплавов играют в условиях действия абразива заметную роль. Сегрегация легирующих элементов может быть обусловлена деформацией при абразивном изнашивании. Кроме того, такой же эффект может быть вызван повышением температуры поверхности, если абразивное изнашивание идет в отсутствие смазочного материала. Явление равновесной сегрегации обсуждалось в гл. 3. Оно также может наблюдаться при абразивном изнашивании, поскольку в этих условиях большое количество энергии рассеивается на поверхности контакта. Источником этой энергии — взаимодействие абразивного зерна с обрабатываемым материалом при высоких контактных нагрузках, а зачастую и высокой скорости скольжения. Выделение большого количества

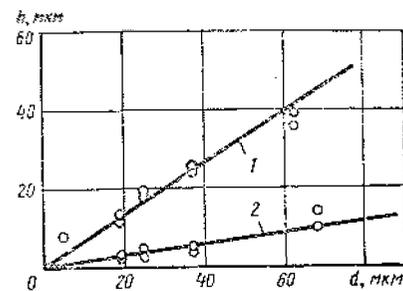


Рис. 5.26. Глубина поврежденного слоя на поверхности кристаллических плоскостей (111) германия (1) и кремния (2) в зависимости от диаметра зерен абразива [20]

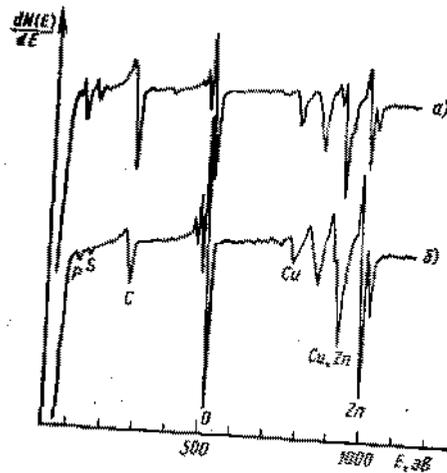


Рис. 5.27. Оже-спектры, снятые в точках поверхности β -латуни после ее электрополирования (а), и на дне следа от абразивной частицы алмаза (б) [21]

ной поверхности и для поверхности латуни на дне царапины, оставленной алмазным зерном. Первый спектр соответствует присутствию на поверхности фосфора, серы, углерода, кислорода, меди и цинка. Второй спектр содержит пики тех же элементов, но относительная концентрация их изменилась. Так, концентрация серы и фосфора, присутствующих на поверхности в качестве загрязнений, заметно снижается вдоль следа изнашивания. Аналогичный эффект наблюдается и для углерода, адсорбированного в составе окиси и двуокиси на поверхности β -латуни. Пик кислорода в то же время вырастает, это происходит, возможно, вследствие того, что интенсифицируется окисление поверхности металла, которая образуется в процессе режущего действия абразива. Пленка окисла на свежесформированной поверхности толще, чем в том случае, если на последней находятся другие адсорбированные загрязнения. При сравнении спектров, представленных на рис. 5.27 а и б, напрашивается еще один вывод — об увеличении концентрации цинка на поверхности, по которой скользило абразивное зерно. Соотношение концентраций цинка и меди на этой поверхности выше по сравнению с электрополированной поверхностью. Следует отметить, что некоторое снижение содержания цинка на поверхности при электрополировании могло иметь место вследствие более легкого вытравливания цинка в электролите. Тем не менее, это не умаляет значения вывода о том, что на поверхности под действием абразива наблюдаются заметные изменения химического состава материала.

При обсуждении данных, представленных на рис. 5.27, возникает еще один вопрос, относящийся к использованию современных методов анализа поверхностей трения. В настоящее время наи-

энергии в короткий промежуток времени влечет за собой нагрев и деформирование поверхностного слоя, а это приводит к равновесной или поверхностной сегрегации компонентов сплава, если его структура подвержена сегрегации.

При исследовании абразивного действия алмазного зерна на латунь (достаточно простой и широко используемый материал) было обнаружено, что химический состав латуни заметно изменяется [21]. Этот эффект иллюстрируется рис. 5.27, на котором представлены два оже-спектра — для электрополированной латуни-

более распространенным методом очистки поверхностей от окислов и адсорбированных загрязнений является полная бомбардировка аргоном или другим инертным газом в тлеющем разряде. Однако в процессе такой очистки поверхности сплава различные его компоненты могут обладать различной пороговой энергией эмиссии с поверхности (например, у меди она намного выше, чем у углерода). По этой причине очистка ионной бомбардировкой может привести к искажению химического состава поверхности сплава и, применяя в дальнейшем какой-либо метод исследования поверхности, мы столкнемся с внесенным в процессе подготовки образца искажением его состава.

Обработка абразивом в глубоком вакууме может служить эффективным способом получения чистых поверхностей без вовлечения побочных эффектов избирательного обогащения поверхности легирующими элементами, наблюдающихся при очистке в полном лучке. Поэтому абразивное изнашивание может представлять потенциальный интерес для техники очистки поверхностей.

До сих пор при обсуждении процесса абразивного изнашивания полагалось, что абразив удаляет материал с обрабатываемой поверхности. Однако в ряде случаев наблюдается иной процесс, в частности налипание абразива на обрабатываемую поверхность в результате возникновения химического взаимодействия или деформации. При полировании алюминия или другого мягкого материала алмазной пастой, например, частицы алмаза внедряются в поверхность мягкого материала и перестают действовать как абразивные зерна. Такая ситуация представлена на растровой электронной микрофотографии (рис. 5.28), где показана частица алмазной пасты, погружившаяся в поверхностный слой алюминиевого образца при попытке его полирования этой пастой. Такая внедрившаяся частица может действовать как абразив на сопряженную с алюминием поверхность.

Вкрапление частиц абразива (алмаза, окиси алюминия или карбида кремния) в поверхностный слой мягкого металла довольно часто встречается в практике, и чтобы идентифицировать и исследовать эти частицы, используют различные методы анализа. На рис. 5.29 представлены спектры четырех металлических поверхностей (золота, серебра, палладия и платины) после их финишной абразивной обра-

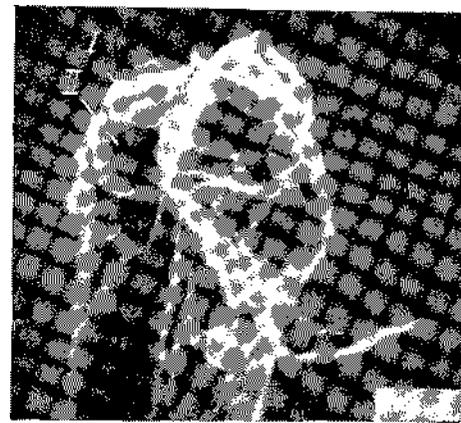


Рис. 5.28. Наволакивание алюминия (I) на поверхность абразивной частицы алмаза (II) при полировании

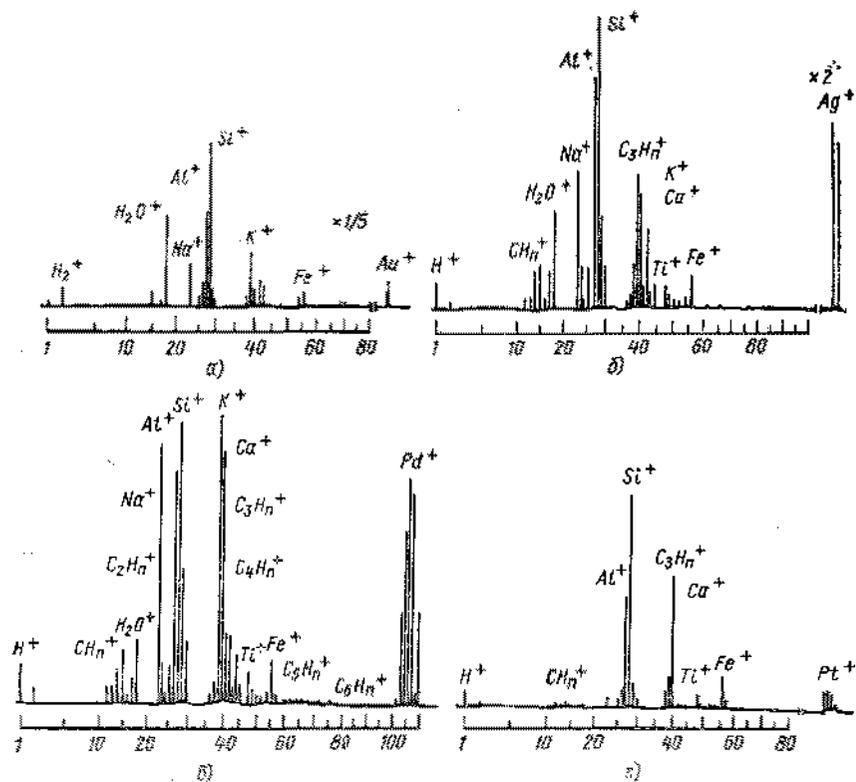


Рис. 5.29. Результаты ионного микроанализа поверхностей металлов после их обработки шлифовальной шкуркой из карбида кремния:

а — золото; б — серебро; в — палладий; г — платина

ботки шлифовальной шкуркой с зернами карбида кремния. В каждом из четырех экспериментов карбид кремния внедрялся в поверхностный слой обрабатываемого материала, оставляя в спектрах следы кремния. Концентрация кремния различна в этих случаях, однако он четко идентифицируется в каждом металле.

Аналогичные результаты были получены в случаях применения окиси алюминия при обработке золота, серебра, меди. Частицы абразива при этом шаржировали металлические поверхности, внедряясь в них. Внедрение абразива в мягкой материал и его шаржирование твердыми частицами в связи с распространенностью этих эффектов должно обязательно учитываться при полировании металлических поверхностей.

Кроме физических процессов, протекающих при абразивном изнашивании, большое влияние на его механизм оказывает химическое взаимодействие поверхности контакта абразива с обрабатываемым материалом. Характер этого взаимодействия может

резко различаться при использовании разных сочетаний абразивов и материалов, подвергаемых обработке. Карбиды очень часто используются в механической обработке материалов, однако при этом обязательно учитывается тот факт, что они по-разному ведут себя в различных операциях обработки. У карбидов, в частности, различается износостойкость при использовании их в качестве режущего инструмента. Наиболее часто в механической обработке используют карбид титана, который, кроме того, в последнее время находит применение и в получении износостойких покрытий на обычных сталях. Иллюстрацией различного поведения карбидов титана и вольфрама при резании служит рис. 5.30, на котором износ режущего инструмента (передней грани реза) представлен в зависимости от времени обработки. Износостойкость карбида титана в одинаковых условиях обработки значительно выше, чем у карбида вольфрама.

Роль легирования в абразивном изнашивании. Химическая природа обрабатываемой поверхности не менее важна, чем химическая природа абразива. Обсуждавшиеся выше эффекты легирования меняют химический состав обрабатываемого материала. Эти эффекты, кроме того, изменяют и его механические свойства, что, в свою очередь, оказывает влияние на механизм резания, шлифования или полирования материала.

Фундаментальные исследования влияния легирующих элементов на абразивную износостойкость бинарных сплавов были проведены Миеси с сотрудниками [15], которые обнаружили, что существуют оптимальные концентрации компонентов сплава, соответствующие его максимальной износостойкости. Исследования подверглись различные ряды сплавов, в частности, представляющий интерес с триботехнической точки зрения сплав железо — хром. Эти сплавы с различным содержанием хрома в опытах Миеси испытывались в контакте с карбидом кремния.

Результаты указанных экспериментов (рис. 5.31) представляют большой интерес, поскольку из них следует, что существует оптимальная концентрация хрома с точки зрения снижения износостойкости абразивного изнашивания, характеризуемого глубиной царапины, оставленной на поверхности сплава индентером из карбида кремния. Глубина царапины наиболее велика для чистого железа. Добавка лишь 1% хрома заметно уменьшает ее и при дальнейшем добавлении 5—14% хрома это уменьшение продол-

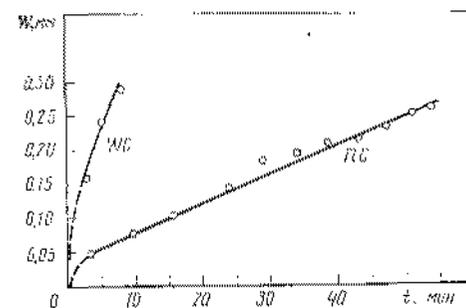


Рис. 5.30. Износ режущего инструмента, изготовленного из карбида вольфрама (1) и титана (2) в зависимости от длительности финишной обработки стали

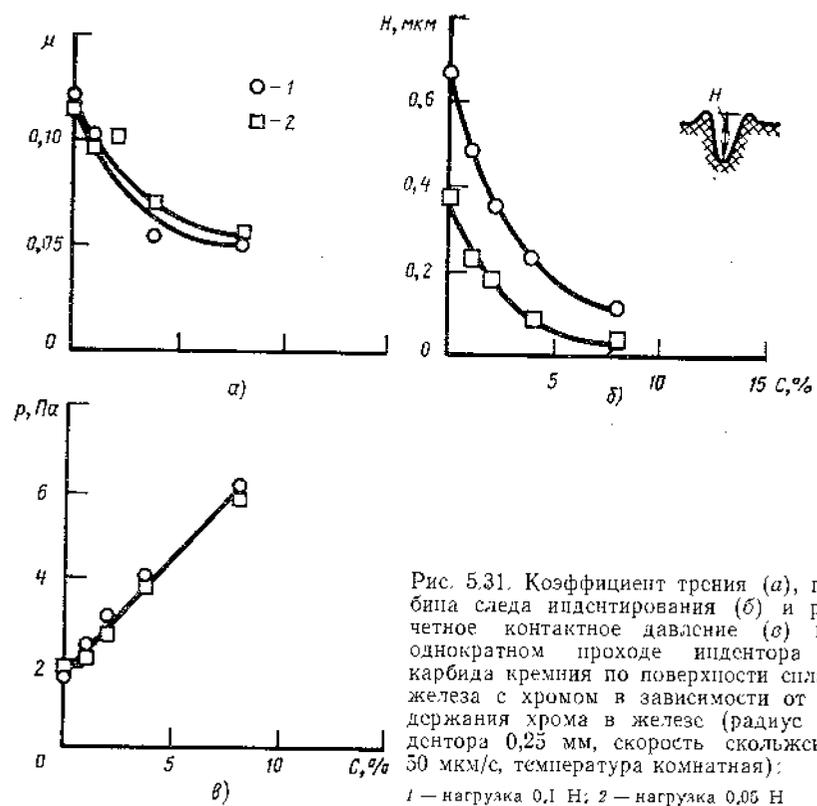


Рис. 5.31. Коэффициент трения (а), глубина следа индентирования (б) и расчетное контактное давление (в) при однократном проходе индентора из карбида кремния по поверхности сплава железа с хромом в зависимости от содержания хрома в железе (радиус индентора 0,25 мм, скорость скольжения 50 мкм/с, температура комнатная): 1 — нагрузка 0,1 Н; 2 — нагрузка 0,05 Н

жается. Однако с достижением концентрации 19% хрома глубина царапины вновь начинает возрастать. Таким образом, оптимальная концентрация хрома в железе соответствует примерно 14%. Этой концентрации соответствует минимум деформации сплава в процессе его абразивной обработки.

Абразивное изнашивание полимеров. Процесс абразивного изнашивания наблюдается не только у металлов и сплавов, но и у неметаллических материалов, таких, как углеграфитовые, керамические и полимерные. В особенности подвержены действию абразива полимеры, у которых когезионная прочность меньше, чем у большинства контактирующих с ними триботехнических материалов.

Полимеры легко повреждаются сопряженными с ними поверхностями и степень их изнашивания при этом определяется свойствами абразива. Выше уже обсуждалась корреляция между размером зерна абразива и повреждаемостью поверхности полупроводников (кремния и германия). Подобная корреляция наблюдается у полимеров в контакте с абразивом. Чем больше размер абразивного зерна, тем больше объем материала, удаляемого с поверхности полимера. В подтверждение этого на рис. 5.32 мас-

совый износ ПТФЭ представлен в зависимости от числа проходов абразивной бумаги с различным размером зерна (120—320 меш) при скоростях скольжения 44 и 100 об/мин [22]. Массовый износ ПТФЭ находится в прямой корреляции с размером зерна. Наибольший износ наблюдается для самой крупной шлифовальной шкурки (размер зерна 120 меш), меньший — для средней (220 меш), и минимальный для самой тонкой шлифовальной шкурки (320 меш).

Хотя обычно при взаимодействии полимера с другими твердыми телами он изнашивается вследствие малой когезионной прочности, но существуют относительно редкие случаи, когда происходит абразивное изнашивание более твердого материала в контакте с полимером. Эти случаи обычно наблюдаются при смешанном характере изнашивания, обусловленном сочетанием, например, абразивного механизма с адгезионным.

Автором и его коллегами были выполнены эксперименты по трению ПТФЭ в контакте с отожженным алюминием при схеме испытаний пальчик (ПТФЭ) — диск (алюминий). Образцы помещались в вакуумную камеру, причем перед экспериментом поверхность алюминиевого диска не подвергалась никакой очистке. Поверхность диска в испытаниях исследовалась методом оже-спектроскопии. Процесс скольжения при умеренной нагрузке 5 Н на пальчик не сопровождался образованием пленки переноса на поверхности алюминиевого диска, как это было описано выше в разделе, посвященном адгезионному изнашиванию. Вместо этого наблюдается обратный перенос алюминия на полимер. Перенесенные на пальчик фрагменты алюминия наклепываются при скольжении и начинают действовать как абразив, повреждая поверхность диска. С помощью оже-анализа дорожки трения было отмечено образование свободной от окисла поверхности алюминия. Эта свободная поверхность, по-видимому, появилась при режущем действии наклепанных частиц переноса алюминия, вкрапленных в поверхность ПТФЭ. Имевшийся в спектре исходной поверхности алюминиевого диска пик кислорода исчез после трения. В то же время каких-либо следов переноса углерода или фтора на поверхности диска не было обнаружено. Эксперимент в вакууме был повторен при замене встроеного оже-спектрометра фотокамерой, позволившей снять последовательные стадии процесса. Микрофотография поверхности ПТФЭ приведена на рис. 5.33. Частицы износа на поверхности полированного алюминиевого

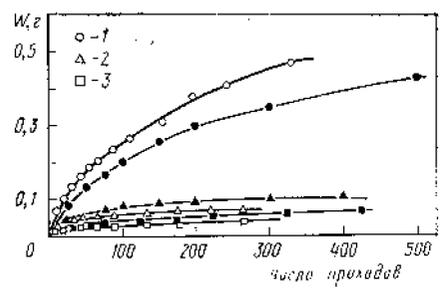


Рис. 5.32. Общий массовый износ ПТФЭ в зависимости от числа проходов по нему шлифовальной шкурки с размером зерен 120 меш (1), 220 меш (2), 320 меш (3) при скорости вращения 44 об/мин (светлые точки) и 100 об/мин (закрашенные точки)

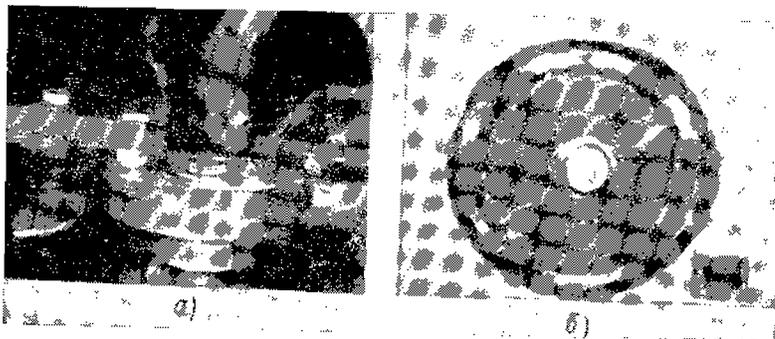


Рис. 5.33. Схема контакта пальчика из ПТФЭ с алюминиевым диском в камере оже-анализатора (а) и фотография поверхности диска, покрытой микростружками алюминия (б) после 26 проходов пальчика под нагрузкой 5 Н при скорости 1 см/с в вакууме

диска (рис. 5.33, а) — это чешуйки алюминия, появившиеся в контакте его с полимером. Тщательный осмотр диска около зоны контакта с полимерным образцом позволил обнаружить маленький завиток, который появился при скольжении. След трения на диске с частицами износа показан более детально на рис. 5.33, б. В данном случае мы имеем дело не с обычным адгезионным изнашиванием полимера, сопровождающимся его интенсивным переносом на металл, а с абразивным изнашиванием металла его же собственными продуктами разрушения, внедрившимися в полимер. Присутствие таких внедрившихся частиц легко обнаруживается на поверхности ПТФЭ с помощью РЭМ (рис. 5.34).

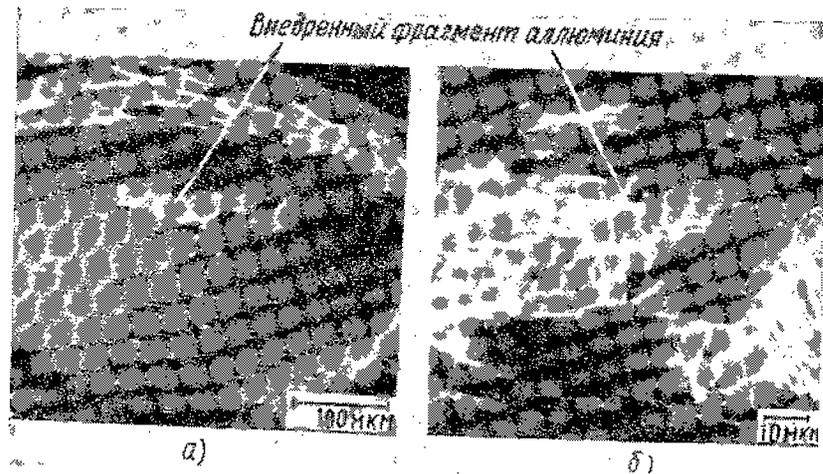


Рис. 5.34. Растровая электронная микрофотография пятна износа на пальчике из ПТФЭ после прохода без нагрузки (а) по поверхности алюминия с ориентацией (110); после прохода под нагрузкой 2 Н (б)

Пятно изнашивания полимерного пальчика, снятое при помощи РЭМ при двух увеличениях, показано на рис. 5.34, а и б. На первой фотографии отчетливо виден наклепанный фрагмент перенесенного алюминия, внедренный в полимерную поверхность. Этот упругий фрагмент при трении действует как рожущая кромка на диск, что аналогично действию закрепленного в шлифовальном круге абразивного зерна алмаза, карбида или окиси алюминия. ПТФЭ в этом случае выступает как матрица абразива (связка шлифовального круга).

5.9. КОРРОЗИОННОЕ ИЗНАШИВАНИЕ

Природа коррозии при трении. Коррозионное изнашивание довольно часто встречается в триботехнической практике, особенно в тех случаях, когда контактирующие детали работают в активно взаимодействующих с ними средах. Механизм взаимодействия среды при этом может быть различным. При трении без смазочных материалов с поверхностью контакта взаимодействует кислород из воздуха или другой окружающей газовой среды и это может привести в результате к коррозионному изнашиванию. При наличии смазочных материалов такое изнашивание может происходить из-за присутствия в них избыточного количества антизадирных и антизносных присадок или других активных компонентов. Даже в обычных смазочных маслах при высокой температуре в результате взаимодействия растворенного кислорода с поверхностью трения могут развиваться коррозионные процессы. Интенсивность коррозионного изнашивания определяется многими факторами и прежде всего природой контактирующих материалов, их коррозионной стойкостью. Важно также, какие пленки образуются на поверхности материала и насколько они проницаемы для окружающей среды. Поверхность некоторых материалов хорошо противостоит действию одной среды, но легко разрушается другой средой. Например, окислы на никеле хорошо защищают поверхность этого металла в обычной атмосфере, однако достижимо небольшого содержания в окружающей среде серы, как защитные свойства поверхности резко ухудшаются. Поэтому вторым важнейшим фактором, определяющим коррозионные процессы на поверхности контакта, является состав окружающей ее среды. Коррозионная активность отдельных компонентов среды может различаться во много раз. Галогеносодержащие газы, например, могут, легко разлагаясь с выделением галогенов, проявлять повышенную коррозионную активность к черным металлам. Однако те же галогены, связанные в составе фтористого углеводорода, могут быть менее опасны, так как им труднее покинуть молекулу такого вещества и вступить в реакцию с металлом. Этот случай можно проиллюстрировать на примерах четыреххлористого углерода и трифторхлорэтилена. В первом газе хлор при повышении температуры легко отделяется в свободном виде и становится

коррозионным агентом для сплавов железа. Во втором случае молекулы соединения намного более стабильны, вероятность его разложения значительно ниже и оно заметно слабее проявляет коррозионную активность к железу и его сплавам.

Еще одним важнейшим фактором в коррозионном изнашивании является концентрация вступающих в коррозионную реакцию компонентов материала и окружающей среды. Этот фактор можно количественно оценить плотностью корродирующего агента на поверхности материала. Увеличение этой плотности, например, при возрастании в окружающей атмосфере концентрации агрессивных газов, приводит к росту интенсивности коррозии. Дополнительным внешним параметром, влияющим на коррозию при трении, служит температура поверхности контактирующих тел, повышение которой существенно ускоряет течение химических реакций, приводящих к коррозии.

Действие антизадирных и антиизносных присадок. Коррозионное изнашивание не во всех случаях наносит вред трущимся парам. Так, на явления контролируемой коррозии основано эффективное действие антизадирных и антиизносных присадок к смазочным материалам и маслам. Принцип действия этих присадок состоит в образовании тонких защитных пленок на поверхностях контакта в результате химического модифицирования поверхности металла специальными металлоорганическими соединениями серы, фосфора и хлора. Распадаясь в зоне трения, эти соединения ведут себя как коррозионно-активные агенты, однако их концентрация невелика и глубина металла, вступающего в реакцию модифицирования, также ограничена тонким поверхностным слоем, что сводит к минимуму коррозионные потери. Химическая модификация этого слоя не менее эффективно предотвращает схватывание поверхностей, задиры и катастрофическое изнашивание в тяжело нагруженных парах трения. В описанной ситуации коррозионный процесс является помощником в борьбе с изнашиванием, однако лишь до тех пор, пока он не выходит из под контроля. Факторами, способствующими началу неуправляемого процесса, могут стать увеличение коэффициента трения или давления окружающей среды. Первый из этих факторов приводит к росту энергии, рассеиваемой на поверхности трения и соответственно росту температуры и скоростей химических реакций. Рост же давления в окружающей среде увеличивает вероятность взаимодействия агрессивных компонентов с поверхностью материала.

Двойственная роль коррозионного процесса не позволяет однозначно определить его вредность или полезность, требуя конкретной оценки в той или иной трибологической системе. Если активность среды превысит оптимум для данного сопряжения, коррозионное изнашивание становится ведущим видом разрушения поверхностей и с ним приходится бороться.

Пока же активность среды находится под контролем и препятствует развитию других более опасных форм изнашивания, например адгезионного, мы имеем дело с эффективной смазкой.

Указанная двойственная роль коррозионного изнашивания может быть наглядно иллюстрирована примером фторуглеродных соединений. Это класс веществ с очень стабильной молекулярной структурой, которые являются инертными по отношению к поверхностям в общепринятом смысле слова, поскольку в них фторуглеродные связи разрываются с большим трудом. Во фторуглеродной среде могут находиться и другие галогены (хлор, йод, бром), и на поверхности контакта при трении эти галогены легко образуют соединения с металлом, которые обладают очень хорошими смазочными свойствами. Эти смазочные свойства объясняются в основном специфической гексагональной кристаллической решеткой с малым сдвиговым сопротивлением на базисных плоскостях. Даже при повышенной температуре галогенопроизводные очень хорошо выполняют функции твердых смазочных материалов, и это качество находит широкое применение в технике. Тем не менее и для них имеется температурный порог, за которым смазочные свойства резко ухудшаются, а агрессивность по отношению к металлам возрастает в результате разрушения устойчивой молекулярной структуры.

При фрикционном взаимодействии вследствие механохимических эффектов термическая деструкция молекул ускоряется, поскольку трение выступает как бы катализатором этой деструкции.

Характерен пример дихлордиформетана. При умеренных температурах, близких к нормальным, это соединение вступает в ограниченную реакцию со сплавами, железа, образуя тонкую пленку продуктов реакции, обеспечивающую очень низкие коэффициенты трения и интенсивность изнашивания. Достаточно, однако, температуре окружающей среды повыситься, что приведет к возрастанию потока энергии к поверхности контакта, как общая энергия, основным источником которой является совершаемая при трении работа, может превысить критическую энергию активации химических реакций дихлордиформетана с железом и эти реакции приведут к образованию избыточного количества хлоридов и развитию коррозии.

Схематически механизм коррозионного изнашивания представлен на рис. 5.35, показывающем различные стадии взаимодействия окружающей среды с материалом трущейся пары. Количественные данные об изнашивании стали в среде дихлордиформетана представлены на рис. 5.36. До температуры в 300°C износ незначителен, однако при температуре свыше 300°C резко возрастает вследствие повышенной агрессивности хлора, выделяющегося из дихлордиформетана и вступающего в реакцию с железом.

Кривая объемного износа на рисунке 5.36 построена для полусферического пальчика из инструментальной стали, истираемого по диску из той же стали. Фотографии поверхностей пальчиков и дисков после трения в дихлордиформетане при трех различных температурах приведены на рис. 5.37. Если при температуре 25°C на них нет практически никаких следов образования химически модифицированного слоя, то при 300°C цвет поверхностей изме-

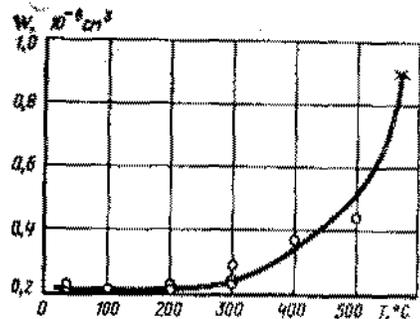
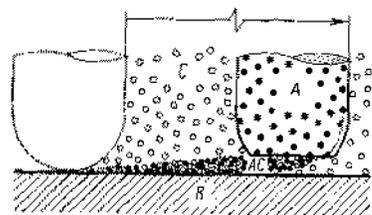


Рис. 5.35. Механизм коррозионного изнашивания

Рис. 5.36. Объемный износ в паре трения пальчик — диск (материал обоих образцов — инструментальная сталь) в зависимости от температуры при смазывании дихлордиформатом с добавкой 1% шестифтористой серы. Скорость скольжения 60 см/с, нагрузка 12 Н, время испытаний 1 ч. Крестиком отмечено начало катастрофического изнашивания образцов

няется вследствие отложения на них хлорида железа в виде тонкой защитной пленки. При 600°C скорость химического модифицирования уже намного превышает необходимые для защитного действия пленки пределы и развивается катастрофическое коррозионное изнашивание образцов. Таким образом, фрикционное поведение пары, определяясь реакциями на поверхностях, зависящими от температуры, качественно различается при различной скорости этих реакций.

Аналогичным образом смазочные характеристики и антизносное действие обычных масел с присадками определяется концентрацией реакционно-способной присадки в масле и прочностью ее молекул. В тех случаях, когда эта концентрация подобрана правильно, а прочность присадки достаточно велика, осуществ-

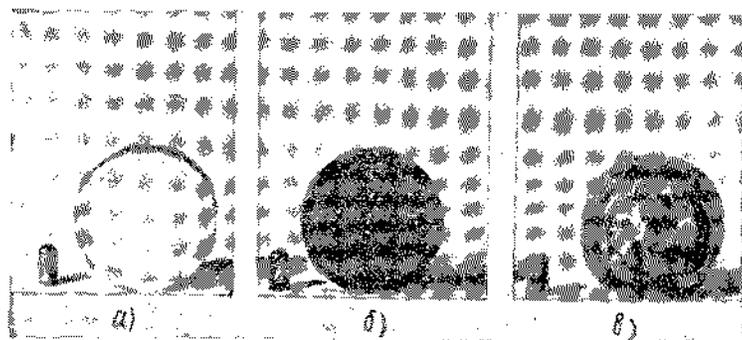


Рис. 5.37. Внешний вид образцов из инструментальной стали М—1 после испытаний в среде дихлордиформата с добавкой 1% шестифтористой серы при различной температуре в течение 1 ч:

а — 25°C; б — 300°C; в — 600°C

ляется лишь химическое модифицирование тонкого поверхностного слоя. При этом фрикционные характеристики пары трения высоки, а интенсивная коррозия ее материалов отсутствует.

Действие окислов при коррозионном изнашивании. Молекулярная структура веществ, содержащихся в окружающей среде, может быть идеально приспособлена к обеспечению легкого распада на поверхности конкретного материала. Взаимодействие кислорода обычного воздуха, например, обуславливает появление окисных пленок и обеспечивает коэффициент трения чистых металлов, близкий в вакууме к бесконечности, до сравнительно умеренных значений (0,5—1,5). Лучшие смазочные материалы при их применении в металлических парах лишь немного снижают эти значения (примерно до 0,1). Поэтому именно благодаря окислам в условиях трения без смазочных материалов на воздухе металлы не схватываются как в вакууме, где окисные пленки отсутствуют.

Концентрация окисла на поверхности металла находится в динамической взаимосвязи с фрикционным поведением подвижного сопряжения. Если окисная пленка относительно тонка, то коэффициент трения в паре не высок, а изнашивание локализуется в тонкой пленке окисла и интенсивность его мала. При нарушении термодинамического равновесия в паре, например, ужесточении нагрузочно-скоростного режима, скорость образования окислов превышает оптимум и окислительное изнашивание переходит в коррозионное. Такой переход характерен для медных сплавов, работающих при повышенных температурах.

Многие металлические сплавы имеют высокую стойкость к окислению, образуя на поверхности тонкие, но прочные пленки, непроницаемые для дальнейшей диффузии кислорода в глубь сплава и эффективно снижающие трение. Такой оптимальной структурой окисной пленки обладает, например, коррозионно-стойкая сталь 400. Окисная пленка на стали 300 уже менее прочна и может пластически деформироваться, обнажая свободную поверхность металла, тем самым облегчая к ней доступ кислорода.

Состав окислов на поверхности сплавов весьма сложен, и их химическая природа также сложным образом связана с внешними факторами, действующими на поверхность сплава в процессах трения и изнашивания. Температура окружающей среды, нагрузка на поверхность контакта твердых тел и даже характер напряжения могут изменить состав окислов, а следовательно, и их защитные свойства.

При изучении окислительного и коррозионного изнашивания эффективно применяется такой метод анализа поверхности, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), или, как ее еще называют, электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА). Этот метод может быть с успехом использован для идентификации состава продуктов химических реакций на поверхности с тем, чтобы, сопоставив его с параметрами трения, установить оптимальный с точки зрения специалиста по трению состав окисных пленок.

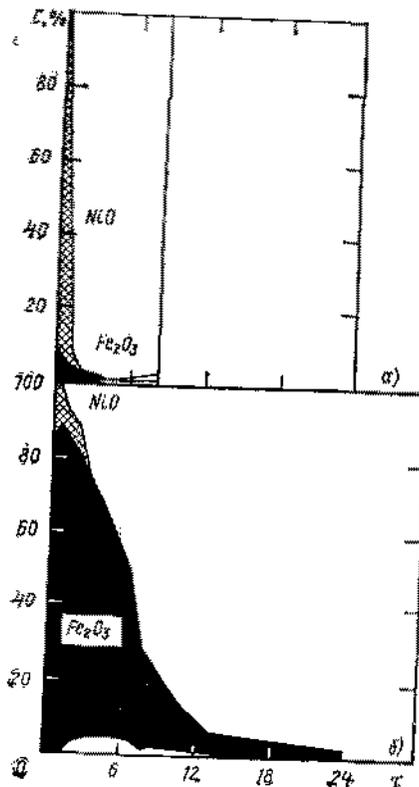
Примером эффективности применения этого метода анализа может быть идентификация оксидов на поверхности сплава никонель (сплав никеля с хромом и добавкой железа). Состав этих оксидов очень сильно зависит от температуры на поверхности. При температуре 100°C окисная пленка на поверхности сплава состоит из двойного слоя оксид никеля и окиси хрома (NiO и Cr₂O₃). Если же температура достигает 280°C, то вблизи поверхности дополнительно образуется ишпель состава NiFe₂O₄ в результате взаимодействия кислорода с небольшим количеством железа, содержащимся в исходном сплаве. Содержание в пленке окиси никеля связано с концентрацией кислорода в окружающей среде, а количество окиси хрома от этой концентрации не зависит. Последнее обстоятельство может быть объяснено тем, что скорость образования окиси хрома ограничивается малой скоростью диффузии ионов хрома к поверхности.

В авиационной и космической технике широко используется коррозионно-стойкая сталь 440С, у которой процесс образования окислов на поверхности так же, как и у сплава никонель, в основном определяется температурой окружающей среды. Окислы железа обнаруживаются оже-анализом в одном температурном режиме, в другом же режиме обнаруживается только окись хрома Cr₂O₃.

Выше уже отмечалось, что кроме температуры окружающей среды на характер окисления поверхностей оказывает влияние температура поверхности и вид механического воздействия на нее. Влияние последнего из этих факторов можно проследить на примере окисления поверхности железо-никелевого сплава, содержащего 5% железа и 95% никеля. Эта поверхность была исследована методом РФЭС при двух видах предварительной механической обработки — очистке шлифовальной шкуркой с карбидом кремния (№ 600) и полировании алмазной пастой (зернистость 0,25 мкм) [23]. Объектом

Рис. 5.38. Влияние вида абразивной обработки образцов из железоникелевого сплава на состав окисных пленок на их поверхности:

а — обработка шлифовальной шкуркой из карбида кремния (№ 600); б — полирование алмазной пастой (зернистость 0,25 мкм)



исследования при этом был состав окисных пленок на поверхности (рис. 5.38 а и б).

На первом из этих рисунков видно, что после обработки шлифовальной шкуркой, оставляющей более глубокие следы микрорезания на поверхности, на поверхности отмечается высокая концентрация металлического никеля, а также его оксида и небольшое содержание оксидов железа. Если поверхность очищать ионным пучком, то содержание окиси никеля очень быстро уменьшается, а в спектре почти нет железа. Поэтому можно сделать вывод о том, что защитная пленка на поверхности сплава представляет собой очень тонкую пленку окиси никеля с небольшой примесью окиси железа. Эта пленка легко удаляется ионной очисткой.

В случае длительного полирования алмазной пастой структура и состав поверхностной пленки совсем иныс. Это почти однородная смесь оксидов никеля и железа, а ее толщина намного выше, поэтому и очистка поверхности занимает гораздо больше времени. Из рассмотренного примера следует, что изменение условий механического воздействия на поверхность, например за счет применения различного по размеру и химическому составу абразива, заметно отражается на структуре и составе окисных пленок на сплавах. В этой связи при изучении процессов окисления поверхностей металлов и сплавов приходится учитывать ряд факторов: концентрацию активных веществ, природу металлов, действие различных компонентов сплава и их взаимодействие с компонентами окружающей среды, а также вид механического воздействия на поверхность.

Управление коррозией на поверхности твердых тел важно не только в смазочном действии. Очень часто, например, необходимо иметь в различных узлах трения детали с высокой чистотой поверхности. Для их получения с успехом используется метод электрополирования, представляющий собой не что иное, как управляемую коррозию, интенсивность которой наиболее велика у вершин шероховатостей. Стравливание наиболее высоких выступов в электролите под действием электрического тока приводит к получению очень гладких поверхностей с неровностями малой кривизны. Эти поверхности удобно использовать в смазочных подвижных сопряжениях, так как пленка смазывающего материала на них более устойчива к разрушению.

Характер изменения топографии металлической поверхности при электрополировании ясен из рис. 5.39, на котором представлены профилограммы шлифованной и электрополированной поверхностей одного и того же материала [24]. Сравнение этих профилограмм наглядно показывает, насколько эффективно применение управляемой коррозии для получения гладких поверхностей. В электрополировании управляющим фактором является электрический ток, так как его плотность, а следовательно, и интенсивность электрохимического растворения на данном участке поверхности тем выше, чем более она шероховата.

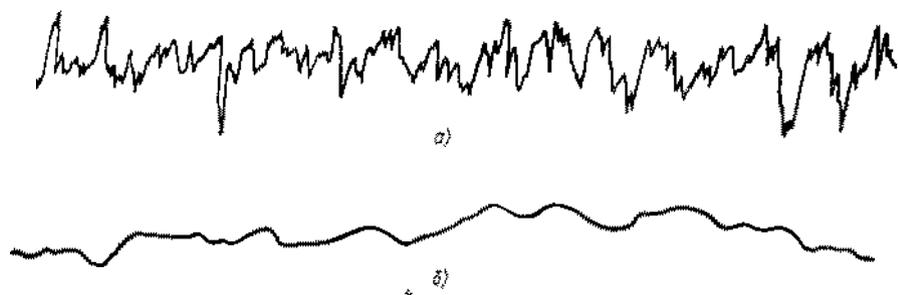


Рис. 5.39. Профилограммы поверхности образца после шлифования и электрополирования соответственно:

$a - R_a = 0,34$ мкм; $b - R_a = 0,16$ мкм. Горизонтальное увеличение 80, вертикальное — 8000 [24]

В узлах трения выглаживание поверхности происходит аналогичным образом, только движущей силой, инициирующей локальные реакции, является не электрический ток, а поток энергии, выделяющейся при трении. При этом сущность процессов остается единой при взаимодействии с поверхностью твердого тела жидких смазочных материалов, содержащих активные присадки, или газообразной окружающей среды.

5.10. ЭРОЗИОННОЕ ИЗНАШИВАНИЕ

Удаление материала с поверхности твердого тела может происходить путем ее эрозии при соударении с частицами газов, жидкостей и твердых тел. Механизм такого соударения показан схематически на рис. 5.40, где на поверхность B с некоторой скоростью налетает частица A . В результате соударения некоторая часть вещества с поверхности B уносится в окружающую среду. Как уже отмечалось, природа налетающей частицы может быть любой. Так, это может быть молекула газа, и в таком случае обработка поверхности ионами аргона является самой настоящей формой эрозионного изнашивания. Эрозию могут вызывать и капли жидкости, например капли дождя, соударяющиеся с поверхностью движущегося твердого тела. Однако наиболее часто встречающимся и вызывающим наибольший интерес является случай эрозионного изнашивания, обусловленный ударным взаимодействием твердых частиц с поверхностью твердого тела.

Очевидно, что при повторных ударах частиц поверхность должна становиться все более шероховатой по мере удаления локальных микрообъемов материала. Например, полированная поверхность алюминия, обработанная потоком частиц карбида кремния, становится очень грубой, что хорошо видно на электронной микрофотографии, представленной на рис. 5.41.

При эрозионном изнашивании варьируемыми параметрами являются вид частиц, а также их скорость движения, определяющая

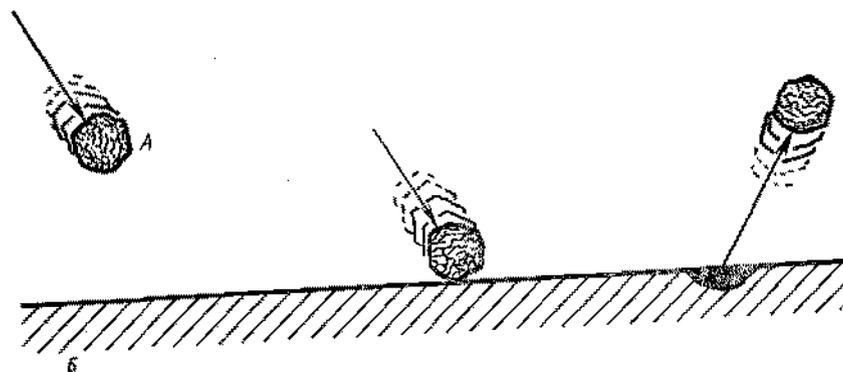


Рис. 5.40. Механизм эрозионного изнашивания

энергию соударения с твердой поверхностью. Чем скорость движения выше, тем выше и энергия, выделяющаяся в момент удара в зоне контакта. Ее значения могут быть так велики, что даже тугоплавкий материал может в зоне контакта плавиться. Следы оплавления поверхности керамического материала, взаимодействовавшего с потоком частиц карбида кремния, наблюдались, в частности, Юстом с коллегами [25]. На растровой электронной микрофотографии, заимствованной из их работы, видны длинные потеки расплав-

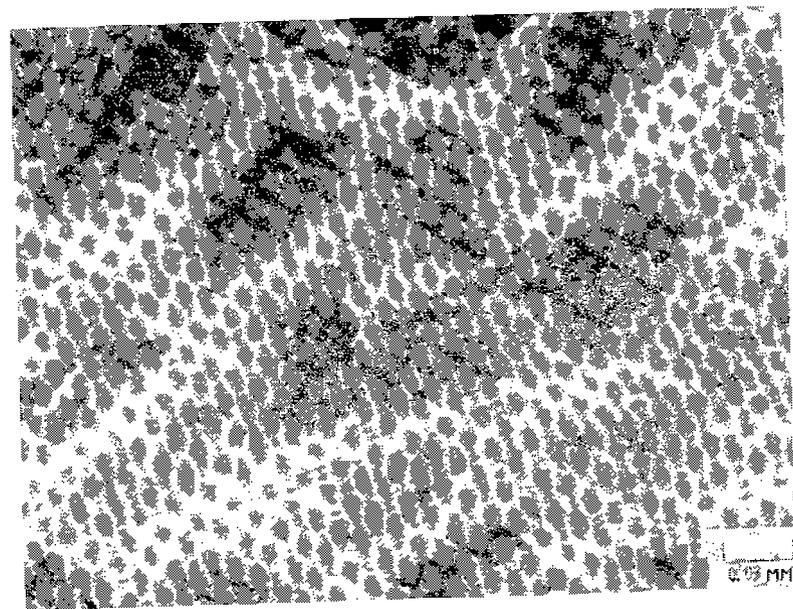


Рис. 5.41. Растровая электронная микрофотография поверхности алюминия после эрозионного изнашивания частицами двуокиси кремния

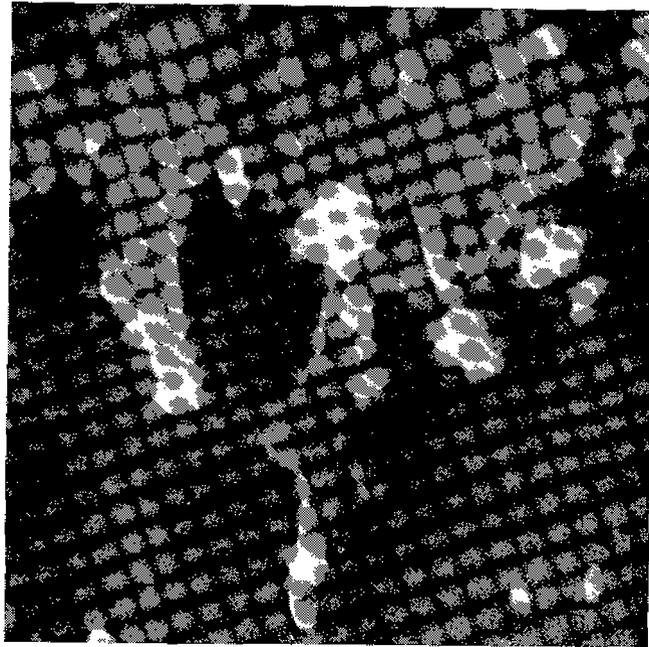


Рис. 5.42. Эрозионное оплавление поверхности керамического материала [25]

ленного материала, являющиеся следами локального плавления при соударениях частиц с поверхностью керамики (рис. 5.42).

Неоднократно делались попытки связать эрозионную стойкость материала с его основными свойствами. При этом была обнаружена корреляция, в частности, между прочностью когезионной связи в металлах и их стойкостью к эрозионному изнашиванию. Когезионно более прочные металлы оказались и более износостойкими в условиях эрозии твердыми частицами.

В работе Виха [26] приведены данные о связи когезионной энергии металлов с интенсивностью эрозионного изнашивания. Эти данные были получены при обработке поверхностей чистых металлов потоками кварцевого песка и карбида кремния. Представленные в двойном логарифмическом масштабе на рис. 5.43 и 5.44 зависимости объемной интенсивности эрозионного изнашивания от энергии когезионной связи имеют сходный характер, несмотря на различие по свойствам между кварцевым песком и карбидом кремния. Общей тенденцией является снижение интенсивности эрозионного изнашивания с повышением прочности когезионной связи у металла.

Нет сомнения, что и остальные свойства металлов так или иначе связаны с их стойкостью к эрозии. Поскольку, например, твердость, модуль упругости и некоторые другие характеристики металлов связаны с когезионной прочностью, они должны быть связаны и с эрозионной стойкостью. В этой связи фундаментальность такой ха-

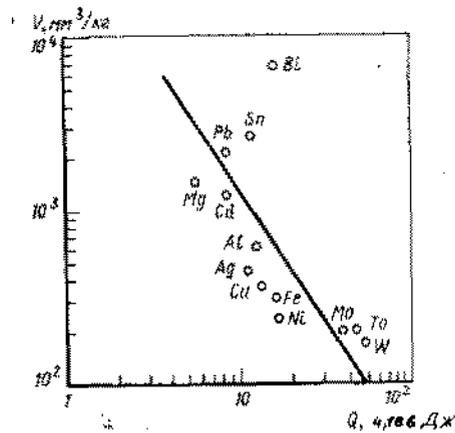


Рис. 5.43. Зависимость объемной интенсивности газообразивной эрозии металлов кварцевым песком от когезионной связи [26]

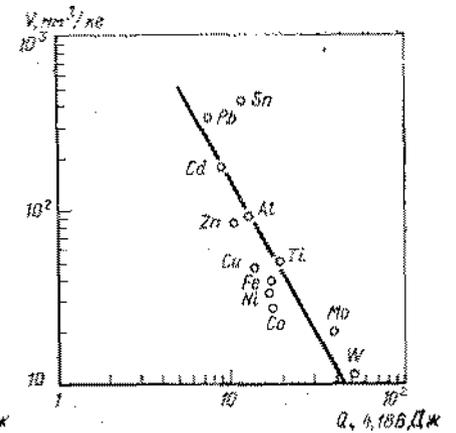


Рис. 5.44. Зависимость объемной интенсивности газообразивной эрозии металлов порошком карбида кремния от прочности когезионной связи [26]

рактеристики, как энергия когезионной связи весьма удобна при оценке роли того или иного свойства материала в его сопротивлении эрозии.

Большое количество исследований было проведено по изучению эрозии твердых материалов дождевыми каплями. Эрозионная стойкость в этих условиях была определена для различных классов материалов и были сделаны попытки связать эту стойкость со свойствами того или иного класса материалов.

Обобщение данных по величине эрозии в виде зависимости ее от времени для разных материалов было предпринято Лангбейном [27]. Часть его результатов представлена на рис. 5.45. По порядку убывания эрозионной стойкости изученные Лангбейном материалы можно расположить в ряд: стекла, полимеры, керамика и металлы.

Результаты, представленные на рис. 5.45, являются во многом неожиданными. Казалось бы, что и стекла, и керамика должны обладать одинаково низкой эрозионной стойкостью, так как они, будучи твердыми и хрупкими, должны легко разрушаться ударами капель. Полимеры с этой точки зрения должны были оказаться на другом полюсе износостойкости, а металлы посередине. Однако керамика проявляет значительно более высокую стойкость к эрозии каплями дождя, чем стекла и полимеры, а металлы намного превосходят в этом отношении полимеры и, таким

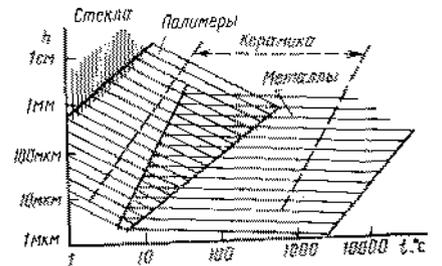


Рис. 5.45. Сравнительная стойкость к дождевой эрозии полимеров, стекла, металлов и керамики [27]

образом, трудно установить общую корреляцию между механическими свойствами указанных классов материалов и их сопротивлением эрозионному изнашиванию. Столь же трудно найти подобную корреляцию, если пользоваться понятием энергии когезионной связи для характеристики изнашиваемого материала. Так, полимеры, например, будучи когезионно слабыми, намного превосходят по эрозионной стойкости когезионно более прочные стекла.

5.11. УСТАЛОСТНОЕ ИЗНАШИВАНИЕ

Одним из весьма распространенных механизмов появления частиц изнашивания при разрушении поверхностного слоя твердого тела является усталостный процесс*. Этот процесс обусловлен повторяющимися контактными напряжениями (при вращательном или возвратно-поступательном движении) и приводит к зарождению поверхностных или подповерхностных трещин, которые, в свою очередь, вызывают появление частиц изнашивания и разрушение поверхностного слоя.

Основной механизм, приводящий к усталостному изнашиванию, схематически показан на рис. 5.46. Такой процесс наблюдается, например, в деталях подшипников качения, в которых шарик или ролик повторно прокатывается по одному и тому же участку поверхности. После некоторого промежутка времени наблюдается зарождение трещины в подповерхностном слое или на поверхности. Подповерхностная трещина постепенно развивается по направлению к поверхности и это приводит к отделению частицы; поверхностная трещина растет в глубь материала, соединяется с соседней и также образует частицы изнашивания. В общем случае усталостный процесс имеет место после многих циклов напряжений.

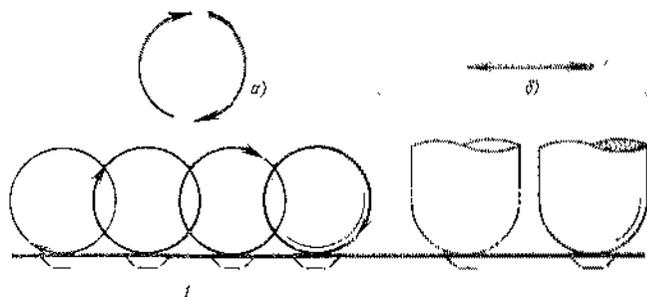


Рис. 5.46. Механизм усталостного изнашивания:

а — циклическое вращение; б — возвратно-поступательное скольжение; 1 — зарождение частицы изнашивания из подповерхностной или поверхностной трещины

* Как показано в работах И. В. Крагельского, усталостное изнашивание является наиболее распространенным видом разрушения поверхностей в легких и нормальных режимах трения ([13, 13а] списка доп. лит.).

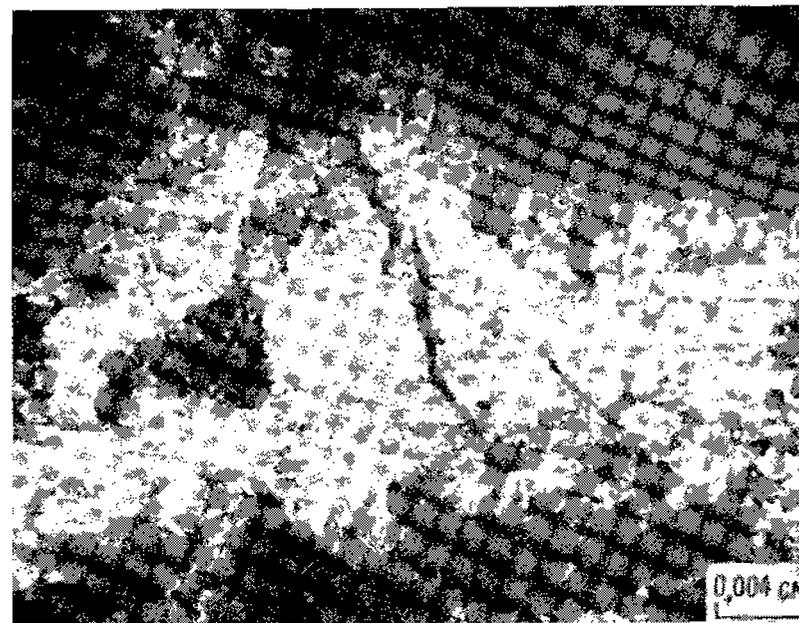


Рис. 5.47. След изнашивания окисленного полиэтилена с молекулярной массой 200 000 при трении по одноименному материалу. Скорость скольжения 5 см/мин, нагрузка 0,25 Н, температура 23°C, длительность испытаний — 1 ч, окружающая среда — аргон

Зарождение поверхностных трещин при возвратно-поступательном скольжении можно наблюдать на рис. 5.47, на котором показана поверхность окисленного полиэтилена, с молекулярной массой 200 000 после возвратно-поступательного скольжения по одноименному материалу в инертной атмосфере. Периодически повторяющееся нагружение при трении приводит к зарождению на поверхности полимера трещин, которые растут в глубь полимера. На рис. 5.47 показаны две трещины — одна в верхней части следа изнашивания, другая в ее средней части. В конечном итоге они соединяются. Еще одна трещина справа от указанных растет в направлении большей трещины. Слияние соседних трещин может привести к отделению частиц полимера от сплошного материала.

Таким образом, при усталости как подповерхностные, так и зародившиеся на поверхности трещины, развиваясь, приводят к образованию продуктов изнашивания. В относительно однородных материалах зарождению усталостных трещин могут способствовать процессы дислокационной природы (рис. 5.48). Например, рост трещины, зародившейся на поверхности (1), в глубь материала может быть ускорен дислокационными слияниями (2), образующими пустоты в материале. Эти пустоты помогают росту трещины таким

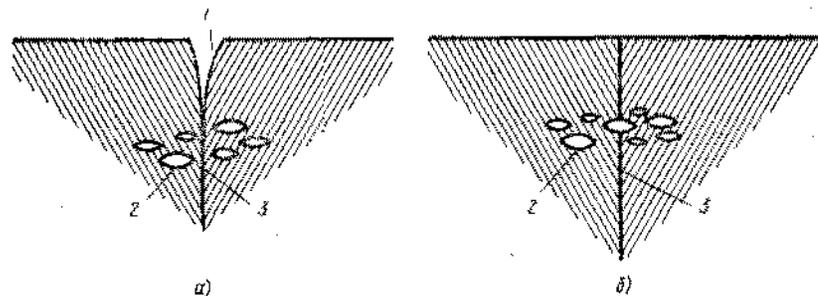


Рис. 5.48. Возникновение трещин при трении:

a — поверхностная усталостная трещина; *b* — полуповерхностная трещина

образом, как это показано на рис. 5.48, *a*, где трещина образовалась на поверхности и движется вглубь вдоль плоскости скольжения или спайности (β). Сливаясь, дислокации образуют пустоты вдоль плоскости скольжения, а контактное нагружение при скольжении, качении и истирании способствует возникновению дислокаций под поверхностью и их спайности. Иными словами, накопление дислокаций вдоль плоскостей скольжения или спайности вызывает развитие и рост зародившейся на поверхности усталостной трещины.

Дислокации могут оказывать влияние и на развитие трещин, зародившихся в подповерхностном слое при спайности под действием повторяющихся циклов напряжений в твердом теле, в особенности там, где материал пластически деформирован. Этот механизм иллюстрируется рис. 5.48, *b*, на котором показано, что возникающие в поверхностном слое напряжения вызывают формирование области максимальных подповерхностных напряжений сдвига и спайности дислокаций вдоль плоскостей скольжения или спайности. Повторные циклы вызывают рост образовавшихся полостей и увеличение их числа до тех пор, пока они не соединятся, образуя трещину. Дальнейшие циклы напряжений способствуют росту трещины до тех пор, пока она не достигнет поверхности твердого тела. На рис. 5.49 схематически показан механизм распространения трещин согласно данным работы [28]. Образовавшись в твердом теле вследствие усталости, единичная первоначальная трещина (рис. 5.49, *a*) растет в материале, как показано на рис. 5.49, *b*. В дополнение к механизмам, показанным на рис. 5.48, могут развиваться зарождающиеся из первичной вторичные трещины так, как это показано на рис. 5.49, *в* и *г*. Повторяющиеся циклы напряжений с образованием вторичной трещины могут вызвать, в конечном счете образование частиц изнашивания, как показано на рис. 5.49, *д*. Повторение этого процесса приводит к тому, что на поверхности остается множество ямок и впадин (рис. 5.49, *e*).

Распространение усталостных трещин (рис. 5.50) подвержено влиянию многих факторов, одним из которых является окружающая среда. Она чрезвычайно важна для всего процесса роста усталостной трещины в реальном подвижном сопряжении. Даже изме-

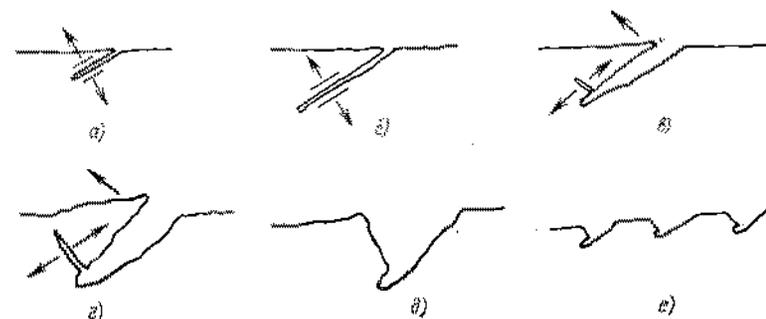


Рис. 5.49. Схематическое изображение механизма распространения трещин:

a — возникновение первичной трещины; *b* — ее распространение; *в* — возникновение вторичной трещины; *г* — ее распространение; *д* — образование частицы изнашивания; *e* — поверхность разрушения

нение относительной влажности атмосферы может значительно изменить скорость роста трещин в материале по мере увеличения числа циклов напряжений.

На рис. 5.50 приведены кривые роста трещины в алюминиевом сплаве в зависимости от относительной влажности воздуха, при увеличении числа повторяющихся циклов напряжений. На этом рисунке три кривые: кривая 1 для обычной комнатной атмосферы и кривые 2, 3 для осушенного воздуха (содержание влаги для кривой 3 $4 \div 10 \cdot 10^{-4}\%$, кривой 2 $40 \div 100 \cdot 10^{-4}\%$). Данные были получены Эндо и Гото [29]. В обычной комнатной атмосфере, в которой содержание влаги наиболее велико, глубина трещины растет быстрее всего при меньшем числе циклов напряжений, причем эта глубина очень быстро увеличивается в подповерхностном слое. Скорость роста трещины меньше в сухом воздухе, содержащем влагу в количестве $40 \div 100 \cdot 10^{-4}\%$. Большое число циклов напряжений требуется, чтобы вызвать образование трещины, когда в воздухе влаги лишь $4 \div 10 \cdot 10^{-4}\%$. Иными словами, чем суше воздух, тем меньше скорость роста трещин в глубь материала. Данные, представленные на рис. 5.50, показывают, таким образом, что рост усталостных трещин весьма чувствителен к влиянию среды и малые концентрации водяного пара играют существенную роль в росте трещин и, следовательно, в наблюдаемом усталостном изнашивании. Это объясняется тем, что, чем быстрее рост трещин, тем быстрее возникают частицы изнашивания в системе.

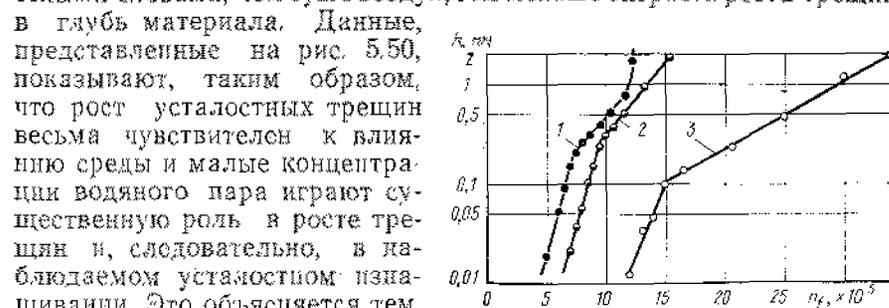


Рис. 5.50. Кривые роста усталостных трещин в алюминиевом сплаве при испытаниях в комнатном и осушенном воздухе [29]

Поскольку усталостное из-

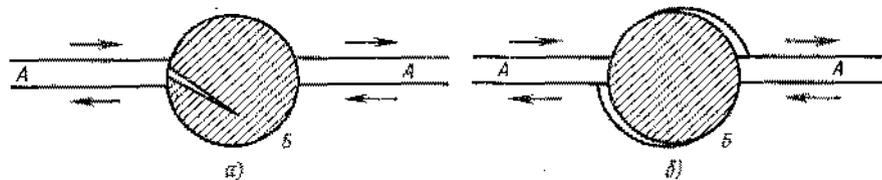


Рис. 5.51. Возникновение пустот при наличии второй фазы в хрупком твердом теле

нашивание чрезвычайно чувствительно к таким факторам, как присутствие даже минимального количества водяного пара в обычном окружающем воздухе, логично предположить, что скорость роста усталостных трещин еще более чувствительна к поверхностно-активным веществам, присутствующим в смазочных материалах. Это относительно малозученный вопрос, и требуются очень тщательно контролируемые эксперименты, чтобы выявить роль поверхностно-активных веществ, растворенных в обычных смазочных веществах в росте усталостных трещин в материале.

В однородных материалах усталостные трещины могут зарождаться и распространяться в результате слияния дислокаций вдоль границ зерен, полос скольжения и других возникших нерегулярностей структуры материала. Условия для зарождения трещин, в результате усталости в неоднородных материалах (например, двухфазных), еще более благоприятны, поскольку частицы второй фазы могут являться удобным местом для зарождения дислокаций и роста пустот. Это, в частности, справедливо для материалов с твердыми включениями, подобными карбидам в стали. В металлургических работах достоверно подтвержден тот факт, что карбиды служат зонами скопления дислокаций и возникновения трещин или пустот в материале. В общем виде процесс возникновения и развития трещин или пустот может быть показан схематически на рис. 5.51, где в виде малой сферы представлено включение или частица второй фазы *Б* (например, карбида в стали). При этом полос скольжения *А* расположены на оси карбидного или твердофазного включения. При деформации материала скольжение начнется вдоль полосы и дислокации двинутся в ней к месту расположения твердофазной частицы. Затем они сливаются у поверхности твердофазной частицы и образуются полосы, которые растут, соединяясь с полостями, образовавшимися у других частиц второй фазы. В материале в конечном итоге появляются большие трещины, развивающиеся как в объеме, так и на поверхности неоднородных хрупких материалов, например сталей. Завершаются эти процессы образованием частиц изнашивания.

5.12. ФРЕТТИНГ

Фреттинг является формой изнашивания, обнаруживаемой в тех трибологических устройствах, в которых сопряженные поверхности

приводятся в колебательное или возвратно-поступательное движение с относительно малой амплитудой перемещения. Изнашивание при фреттинге сходно с коррозией, при которой образуется очень большое количество продуктов разрушения (продуктов реакции)*. В действительности, однако, изнашивание при фреттинге имеет двухстадийный характер. Первоначально трение (при возвратно-поступательном или колебательном движении) твердых тел (например, металлов) приводит к разрушению вследствие адгезионного изнашивания материалов. Частицы адгезионного изнашивания, возникающие на поверхности раздела, в последующем окисляются в окружающей среде, поскольку обладают большой свободной энергией. Так как склонность частиц к спльному и быстрому окислению явно выражена, на поверхностях появляется множество продуктов окисления. Например, для сталей и сплавов на основе железа в зоне контакта при фреттинге обнаруживается большое количество окиси железа Fe_2O_3 , которая и является основным результатом процесса.

Поскольку взаимодействие поверхности с окружающей средой чрезвычайно важно для второй стадии процесса (стадия окисления), можно быть уверенным в том, что окружающая среда и ее компоненты должны оказывать заметное влияние на процесс изнашивания при фреттинге. Это предположение подтверждается опытами, по данным которых влияние среды на изнашивание при фреттинге оказывается весьма существенным. На рис. 5.52 представлены две кривые кинетики изнашивания алюминиевого сплава в таких условиях. Потеря массы образца показана в зависимости от числа циклов фреттинга в двух средах: сухом воздухе с содержанием $4 \div 10 \cdot 10^{-4}\%$ водяного пара и комнатном воздухе с большим содержанием пара. Сравнение данных на рис. 5.52 показывает, что износ при фреттинге во влажной атмосфере (комнатный воздух) (кривая 1) значительно выше, чем в сухой (кривая 2).

При внимательном изучении рис. 5.52 видно, что в сухом воздухе в начале испытаний происходит как бы прирост массы образца. Это объясняется тем, что в первой (адгезионной) стадии на поверхности контакта происходит взаимный перенос металла. Поскольку одного только кислорода воздуха недостаточно, чтобы полностью окислить частицы адгезионного изнашивания, они возникают и вновь прилипают к поверхностям (окисление в небольшой

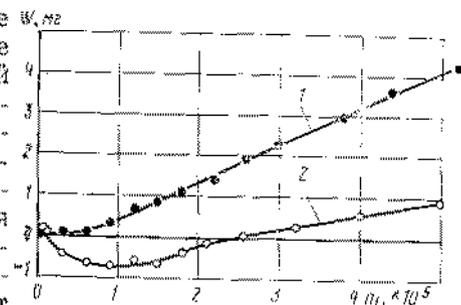


Рис. 5.52. Кинетика изнашивания алюминиевого сплава при испытаньях в комнатном и осушенном воздухе

* Изнашивание при фреттинге подробно рассмотрено в работе [5] списка доп. лит.

степени должно было существовать, поскольку эксперименты проводились на воздухе, а даже в сухом воздухе алюминий весьма склонен к быстрому окислению). Процесс окисления идет в ограниченном масштабе, поэтому наблюдается и прилипание частиц к поверхности, от которой они ранее отделились. Масса же образца возрастает за счет поглощения кислорода, так как увеличивается доля окислов в частицах изнашивания захваченных поверхностью. При увеличении числа циклов в условиях фреттинга часть материала удаляется с поверхности и наблюдается увеличение числа продуктов изнашивания, а в результате — потеря абсолютной массы образцов.

Во влажном (комнатном) воздухе кислорода и воды, присутствующих в нем достаточно, чтобы обеспечить значительную степень окисления частиц, возникающих вследствие адгезионного изнашивания. Эти окисленные частицы вновь не сцепляются с поверхностями и отделяются от них, приводя к непрерывной потере массы образцов.

5.13. КАВИТАЦИЯ

Последней формой изнашивания, обсуждаемой в этой главе, является кавитация. Изнашивание при кавитации происходит в результате разрушения поверхности материала при соударении с ней потока жидкости, содержащего захваченные пузырьки газа. Струя жидкости с пузырьками имеет относительно высокую скорость. Пузырьки, ударяясь о твердую поверхность, схлопываются, и в результате вызывают образование ударных волн на поверхности твердого тела. При этом происходит отделение материала, как это показано схематически на рис. 5.53. Кавитация часто наблюдается в таких гидравлических устройствах, в которых жидкости, содержащие поглощенные газы, взаимодействуют с поверхностями твердых тел при высокой скорости. Изнашивание при кавитации приводит к увеличению шероховатости поверхности подобно химическому травлению. Это часто наблюдаемое явление, например, для рабочих колес насосов и гребных винтов, у которых жидкость соударяется с втулкой и лопастями, вызывая кавитацию. Износ при этом наблюдается визуально, поскольку поверхность имеет протравленный вид в результате удара газовых пузырьков о твердую поверхность.

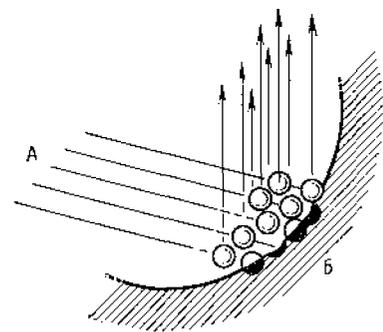


Рис. 5.53. Механизм кавитационного изнашивания:

A — поток жидкости; B — поверхность твердого тела

К сожалению, пока еще не до-

статочно фундаментальных данных о природе кавитационного изнашивания при ударе газовых пузырьков о твердую поверхность*. В этой связи было бы чрезвычайно полезным расширение исследований в этой области с тем, чтобы основные факторы кавитации, такие, как скорость набегающих газовых пузырьков, влияние жидкой среды и свойств материала на разрушение, могли быть использованы для понимания и описания механизма явления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davies, R. M.: The Determination of Static and Dynamic Yield Stresses Using a Steel Ball. Proc. Roy. Soc. (London), series A, vol. 197, no. 1050, June 1949, pp. 416—432.
2. Bill, R. C.; and Wisander, D.: Recrystallization as a Controlling Process and the Wear of Some Face-Centered Cubic Metals. Wear, vol. 41, 1977, pp. 351—363.
3. Ruff A. W.: The Studies of Deformation at Sliding Wear Tracks in Iron. NBSIR 76—992, National Bureau of Standards, 1976.
4. Popov V. S. (Попов В. С.), Titukh Y. I. (Титух Ю. И.): — X-Ray Investigation of Transformation in the Surface of Alloys During Abrasive Wear. Metal Sci. Ital Treat., vol. 17, N. 1, Jan, 1975, pp. 23—26.
5. Jones, W. R., Jr.: Spherical Artifacts on Thermograms. Wear, vol. 37, 1976, pp. 193—195.
6. Mailander, R.; and Dies, K.: Contributions to Investigation in the Process Taking Place During Wear. Arch. Eisenhuettenw., vol. 16, 1943, p. 385.
7. Rhee, S. H.; and Dumbleton, J. H.: The Application of the Zero Wear Model to Joint Prosthesis. Wear, vol. 36, 1976, pp. 207—224.
8. Pepper, S. V.: Auger Analysis of Films Formed on Metals in Sliding Contact with Halogenated Polymers. J. Appl. Phys., vol. 45, no. 7, July 1974, pp. 2947—2956.
9. Madorsky, S. L.: Thermal Degradation of Organic Polymers, Interscience Publishers, 1964, p. 301.
10. Jain, V. K.; and Bahadur, S.: Metal Transfer in Polymer-Polymer Sliding. Wear, vol. 46, 1978, pp. 177—188.
11. Campbell, W. E.: Discussion of the Vapor Lubrication of Graphite in Relation to Carbon Brush Wear by Robert H. Savage. Mechanical Wear, J. T. Brinwell, ed. American Society of Mechanical Engineers, 1950, ch. 6, pp. 103—107.
12. Lancaster, J. K.: The Influence of Substrate Hardness on the Formation and Endurance of Molybdenum Disulphide Films. Wear, vol. 10, 1967, pp. 103—117.
13. Lancaster, J. K.: Composite Self-Lubricating Bearing Materials. Proc. Inst. Mech. Eng., vol. 182, pt. 1, no. 2, 1967—1968, pp. 33—43.
14. Miyoshi, K.; and Buckley, D. H.: Friction and Wear Behaviour of Single-Crystal Silicon Carbide in Sliding Contact with Various Metals. Trans. ASLE, vol. 22, no. 3, July 1979, pp. 245—256.
15. Miyoshi, K.; and Buckley, D. H.: Friction and Wear Characteristics of Iron—Chromium Alloys in Contact with Themselves and Silicon Carbide. NASA TP-1387, 1979.
16. Miyoshi, K.; and Buckley, D. H.: The Friction and Wear of Metals and Binary Alloys in Contact with an Abrasive Grit of Single-Crystal Silicon Carbide. ASLE Preprint No. 79—LC—5C—1, Oct. 1979.
17. Stout, K. J.; King, T. G.; and Whitehouse, D. J.: Analytical Techniques in Surface Topography and Their Application to a Running-in Experiment. Wear, vol. 43, 1977, pp. 99—115.

* Можно отослать читателя к монографии С. П. Козырева, посвященной этому явлению ([11] списка доп. лит.).

18. Khrushchov M. M. (Хрущов М. М.): Resistance of Metals to Wear by Abrasion, as Related to Hardness. Proceedings of the Conference on Lubrication and Wear, Institute of Mechanical Engineers (London), 1957, pp. 655—659.
19. Mutton, P. J.; and Watson, J. D.: Some Effects of Microstructure on the Abrasion Resistance of Metals. Wear, Vol. 48, 1978, pp. 385—398.
20. Faust, J. M., Jr.: Cleanliness Factors in Mechanical Processes and Etching of Semiconductors. Symposium on Cleaning of Electronic Device Components and Materials, American Society for Testing Materials. Spec. Tech. Publ. 246, 1959, pp. 63—66. (See also Buck, T. M.: Damaged Surface Layers: Semiconductors. Surface Chemistry of Metals and Semiconductors. H. C. Galos, ed., John Wiley and Sons, Inc., 1960, pp. 107—135.)
21. Takahashi, N.; and Okada, K.: Microscopic Changes in Surface Topography and Elemental Concentration on the Track Formed by the Intermittent Motion of Friction. Wear, vol. 38, 1976, pp. 177—180.
22. Cortellucci, R.; et al.: Abrasion of Plastics. Wear, vol. 47, 1978, pp. 397—405.
23. McIntyre, N. S.; and Zetaruk, D. G.; and Owen, D.: XPS Study of the Initial Growth of Oxide Films on Inconel 600 Alloy. Appl. Surface Sci., vol. 2, no. 1, Nov. 1978, pp. 55—73.
24. Hryniewicz, T.; Karpinski, T.; and Lukianowicz, C.: The Evaluation of Electrolytically Polished Surface. Wear, vol. 45, 1977, pp. 335—343.
25. Yust, C. S.; and Crouse, R. S.: Melting at Particle Impact Sites During Erosion of Ceramics. Wear, vol. 51, 1978, pp. 193—196.
26. Langbein, R. G.: Rain Erosion of Polymers. Proceedings of the Rain Erosion Conference. A. A. Fyall and R. B. King, eds., Royal Aircraft Establishment (Farnborough, England), 1965, pp. 81—89.
27. Vijn, A. K.: Resistance of Metals to Erosion by Solid Particles in Relation to the Solid State Cohesion of Metals. Wear, vol. 39, 1976, pp. 173—175.
28. Bailey, J. A.: Surface Damage During Machining of Annealed 18% Nickel Maraging Steel, Part I. Unlubricated Conditions. Wear, vol. 42, 1977, pp. 277—296.
29. Endo, K.; and Goto H.: Effect of Environment on fretting Fatigue. Wear, vol. 48, 1978, pp. 347—367.

Глава 6

СМАЗКА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Изучение свойств поверхности неотделимо от исследования роли смазочных веществ в снижении адгезии, силы трения и интенсивности изнашивания твердых тел. В качестве смазочного материала используют газы, жидкости и твердые вещества. Даже кислород в обычных условиях является смазочной средой. Эффективность смазочного действия обычно оценивают по снижению адгезии, трения и изнашивания в контакте твердых тел. Наиболее доступно эту эффективность определять по коэффициенту трения в контакте. При коэффициенте трения 0,1 и ниже масла, например, считаются хорошим смазочным материалом, так как обеспечивают режим граничной смазки. Интенсивность изнашивания, в свою очередь, может служить критерием противозносного действия смазочной среды и во многих узлах трения основным требованием, предъявляемым к смазочному материалу, служит его способность предотвращать схватывание и адгезионное изнашивание.

Смазочные материалы используются не только в узлах трения, но и в процессах механической обработки металлов и сплавов, например, в штамповке, волочении, фрезеровании, шлифовании, резании, формовке. В процессах обработки давлением эффективность действия смазочного материала оценивают по изменению размеров и профиля поверхности специальных шайб [1]. Эти шайбы сдавливают со смазочным материалом между наковальнями штампа, а качество смазочного материала оценивают по изменению формы боковой поверхности шайбы при деформации. При эффективном смазочном материале профиль сечения шайбы и отверстия в ней не искажаются, так как смазочный материал снижает трение между шайбой и наковальнями, не стесняя деформацию шайбы.

Описанный способ оценки, конечно, является весьма грубым, но вполне подходит для качественной оценки смазывающей способности, поскольку даже очень тонкие пленки на поверхности металлов влияют на их адгезионное и фрикционное поведение. Это объясняется тем, что высокая поверхностная энергия металлов резко снижается при адсорбции на них даже фрагментов мономолекулярных слоев различных веществ.

Действию адсорбированных слоев на трение твердых тел посвящено много исследований. Было, в частности, показано, что газы, образуя фрагменты монослоев на металле, резко снижают коэффициент трения. Подтверждением этому положению может служить рис. 6.1. Кривая рис. 6.1, а соответствует кинетике адсорбции на

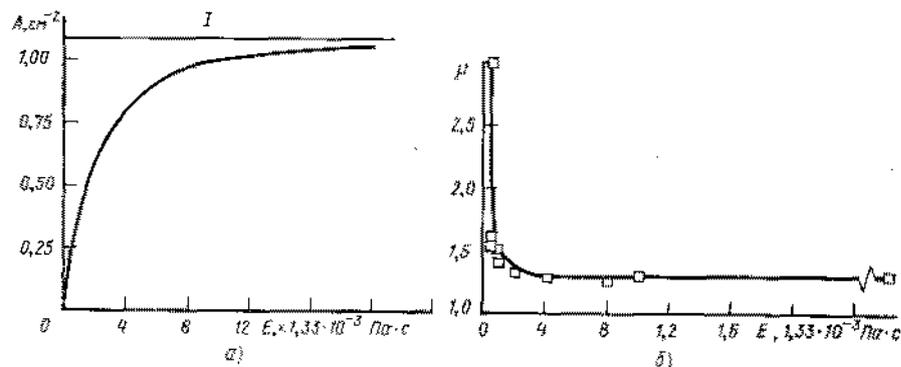


Рис. 6.1. Кинетика адсорбции кислорода на вольфраме (а) и ее влияние на коэффициент трения вольфрама по вольфраму (б). Пара трения пальчик — диск с кристаллографической ориентацией образцов (100); скорость 0,001 см/с, нагрузка 5 Н, температура 20°C, давление $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па (10^{-10} Торр). I — линия, соответствующая адсорбции монослоя кислорода

поверхности вольфрама атомов кислорода. Видно, что даже небольшое количество кислорода в камере приводит к быстрому росту адсорбированного слоя.

На рис. 6.1, б построена зависимость коэффициента трения от времени пребывания поверхности в разреженном кислороде. С течением времени коэффициент трения падает от значения 3,0 для чистых поверхностей металла до 1,5 при покрытии вольфрама таким количеством кислорода, которого достаточно для образования сплошного монослоя только на четверти площади поверхности. Дальнейшая адсорбция кислорода не приводит к столь резкому падению коэффициента трения. При добавлении еще четверти монослоя коэффициент трения стабилизируется на уровне значения 1,3 и дальше не падает. Поэтому для эффективной смазки металла оказывается достаточно совсем небольшого количества адсорбата, даже если его не хватает для образования сплошного монослоя по всей поверхности металла.

Представленные на рис. 6.1 экспериментальные данные говорят о том, что важна очень высокая тщательность в исследовании смазочного действия физическими методами анализа, поскольку даже ничтожное количество адсорбированных веществ способно радикально изменить свойства поверхностей твердых тел.

6.1. РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В СМАЗОЧНОМ ДЕЙСТВИИ

Присутствие любого постороннего вещества на поверхности твердого тела, в особенности на активной поверхности металла, приводит к изменению его фрикционного поведения. Исключение составляют лишь инертные газы. В связи с этим практически любое

адсорбированное вещество выступает в роли смазочного материала, различие состоит лишь в степени эффективности смазочного действия, которая определяется прежде всего различием в структуре адсорбированной пленки.

В процессе исследований смазочного действия была установлена ключевая роль некоторых основных структурных характеристик смазочных материалов в их способности снижать контактную адгезию, трение и износ. Наиболее часто в качестве смазочных материалов используют насыщенные линейные углеводороды, поэтому весьма интересен вопрос о влиянии длины молекулярной цепи на смазочную способность таких углеводородов. В зависимости от длины цепи углеводороды находятся в трех агрегатных состояниях: газообразном на нижнем конце ряда, жидком в его середине и твердом при увеличении числа звеньев цепи.

Экспериментально было обнаружено, что длина цепи линейных углеводородов влияет на коэффициент трения металлической поверхности, на которой они адсорбированы. Опыты выполняли в контролируемом вакууме на тщательно очищенной поверхности вольфрама с тремя кристаллографическими ориентациями соответствующими плоскостям (210), (110) и (100). Экспериментальные результаты представлены на рис. 6.2, на котором коэффициент трения построен в зависимости от числа атомов углерода в цепи, меняющемся от 1 до 10, что соответствует ряду линейных углеводородов от метана до декана. На рисунке видно, что коэффициент трения снижается с увеличением длины цепи, а кристаллографическая ориентация поверхности влияет на скорость этого снижения.

Еще в 20-е годы Харди, изучая влияние длины молекулярной цепи смазочных веществ на снижение силы трения, установил ряд принципиальных закономерностей [2]. Он работал с обычными загрязненными поверхностями и показал, что для простых углеводородов, а также органических спиртов и кислот, наблюдается снижение силы трения с ростом их молекулярной массы (которая соответствует длине цепи). Харди использовал различные поверхности, в частности стекло, сталь и висмут. Данные, приведенные на рис. 6.2, показывают, что аналогично ведет себя и вольфрам. Поэтому

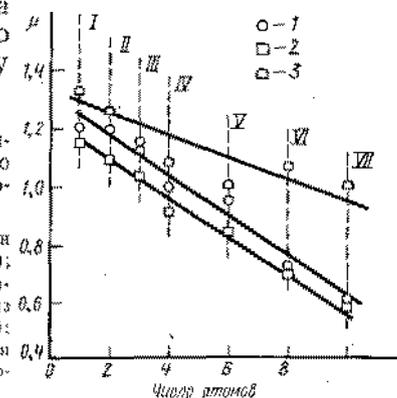


Рис. 6.2. Коэффициент трения монокристалла вольфрама (100) при скольжении по вольфрамовому диску в присутствии хемосорбированных слоев углеводородов:

I — метан (CH_4); II — этан (C_2H_6); III — пропан (C_3H_8); IV — бутан (C_4H_{10}); V — гексан (C_6H_{14}); VI — октан (C_8H_{18}); VII — декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$). Кристаллографическая ориентация монокристалла, из которого изготовлен диск: I — (210); II — (110); III — (100); IV — (100). Нагрузка 5 Н, скорость скольжения 0,001 см/с, температура 20°C, давление окружающей среды $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па (10^{-10} Торр).

влияние длины молекулярной цепи на снижение силы трения твердого тела можно считать общей закономерностью для углеводородов линейного типа.

Влияние ненасыщенности углеводородов на смазочные свойства. В связи с тем что многие смазочные материалы и масла содержат ненасыщенные углеводороды, часто возникает вопрос о влиянии степени насыщения молекулярных углеводородов на их смазочные свойства.

Степень насыщения углеродных связей уменьшается в следующем ряду двухкарбоновых соединений: этан, этилен, ацетилен. Объясняется это тем, что у этана между атомами углерода связь одинарная, у этилена — двойная, а у ацетилена — тройная. Измерения адгезионных и фрикционных характеристик на поверхностях железа, покрытых этими адсорбированными углеводородами, показали: чем ниже степень насыщения, тем лучше антиадгезионное и антифрикционное действие, максимум которого соответствует ацетилену, а минимум — этану.

Причиной того, что наличие в молекуле углеводорода ненасыщенных углеродных связей снижает адгезию и трение, можно считать меньшую прочность этих связей и возможность их разрыва при контакте с поверхностью металла. При этом тройная связь рвется легче, чем двойная, а двойная легче, чем одинарная. Разрыв связей между атомами углерода приводит к тому, что они вступают в контакт с металлической поверхностью. Углерод имеет координационное число, равное четырем, и поэтому существует потенциальная возможность образовать четыре межатомные связи с металлом. Поскольку в молекуле ацетилена на каждый атом углерода приходится всего один атом водорода, а три углеродных связи могут при контакте с металлом трансформироваться в связи с атомом железа, то молекула ацетилена в целом образует с поверхностью металла шесть связей. У этилена таких связей только четыре, а у этана две, и соответственно ниже энергия связи молекул этих углеводородов с металлами.

Аналогичное влияние насыщенности молекулярных связей на смазочное действие отмечено и у углеводородов с более высокой молекулярной массой, в частности у цетана и 1-цетена, имеющих по 14 углеродных атомов в молекуле, но отличающихся тем, что у 1-цетена имеется одна ненасыщенная двойная углеродная связь. Смазочные характеристики указанных углеводородов и их физические свойства представлены на рис. 6.3 и в табл. 6.1 и 6.2, заимствованных из работы [3].

Важно подчеркнуть, что по физическим свойствам цетан и 1-це-

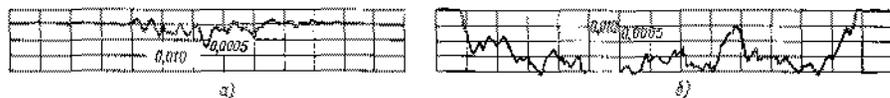


Рис. 6.3. Профилограммы следов изнашивания образца из коррозионно-стойкой стали при смазке цетаном (а) и цетаном (б) [3]

6.1. Физические свойства смазочных сред [3]

Характеристика	1-Цетен*	Цетан**
Точка плавления, °С	2,2	18
Точка кипения, °С	274	287
Вязкость, мПа·с, 25°С	3,31	3,73
Плотность	0,7825	0,7833
Молекулярная масса	224,43	226,44

* $C_{14}H_{28}CH=CH_2$

** $C_{14}H_{28}CH_2CH_3$

6.2. Фрикционные характеристики металлов, смазанных 1-цетеном и цетаном [3]

Материал образцов	Смазочная среда	Усредненный коэффициент трения
Холоднокатаная сталь Никель	Цетан	0,31
	1-Цетен	0,33
	Цетан	0,68
Хром	1-Цетен	0,60
	Цетан	0,68
	1-Цетен	0,25

тен (см. табл. 6.1) и, в частности, по основным характеристикам различаются незначительно.

Смазочные свойства (см. табл. 6.2) этих углеводородов при нанесении на холоднокатаную сталь и никель также весьма близки, однако резко различаются для хрома — ненасыщенный 1-цетен приводит к снижению коэффициента трения по хрому. Износ, определенный по изменению профилей следа износа на коррозионно-стойкой стали 410, смазанной цетаном и 1-цетеном (см. рис. 6.3), также существенно выше для насыщенного цетана, чем для ненасыщенного 1-цетена, и последний может служить поэтому граничной смазкой с высокими антиизносными характеристиками.

Действие галогеносодержащих присадок в смазочных материалах. Большинство смазочных материалов содержит углеводороды с внедренными в молекулярные цепи активными звеньями, обеспечивающими более эффективное смазочное действие, чем чистые углеводороды. Хлор и другие галогены, очень часто используемые с этой целью образуют с поверхностью металлов хемосорбционные связи, более прочные, чем адсорбционные связи чистых углеводородов. Хемосорбционные связи особенно эффективны в тягелонагруженных или высокоскоростных подвижных сопряжениях, в которых молекулы смазки должны быть прочно связаны с поверхностью металла.

Автором настоящей книги были выполнены исследования смазочной способности бензола, к молекуле которого были привиты атомы различных галогенов — фтора, хлора, брома и йода. В этих исследованиях оценивалось влияние прививки галогенов к бензолу на фрикционные характеристики контакта при скольжении монокристаллов золота по монокристаллам железа.

График коэффициента трения в зависимости от нагрузки, построенный на рис. 6.4, для бромбензола и йодбензола одинаков и практически постоянен во всем нагрузочном диапазоне. Для фторбензола и хлорбензола значения коэффициента трения намного

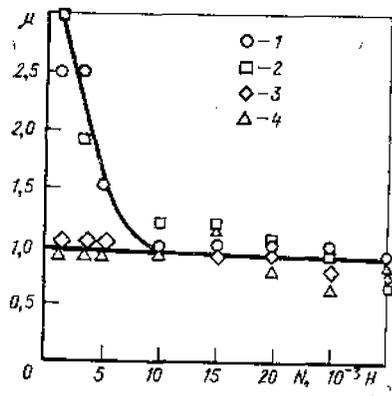


Рис. 6.4. Коэффициент трения плоскости (111) монокристалла золота при скольжении по плоскости (011) монокристалла железа с адсорбированными галогенированными бензолами:

1 — фторбензол; 2 — хлорбензол; 3 — бромбензол; 4 — йодбензол

выше при малых нагрузках, но быстро снижаются с увеличением нагрузки. Это различие во фрикционном поведении галогенизированных бензолов может быть объяснено различной подвижностью атомов галогенов в молекулах этих соединений.

Так, в частности, бром и йод более неустойчивы в молекулах бензола и легче вступают во взаимодействие с металлом, чем фтор и хлор. Поэтому для бромбензола и йодбензола низкое трение наблюдается при очень малых нагрузках.

Метод оже-спектроскопии оказывается весьма полезным для идентификации различий в составе поверхностных слоев при применении смазочных веществ с различной молекулярной структурой. На рис. 6.5 приведены оже-спектры для поверхностей монокристаллов железа, смазанных хлорбензолом и йодбензолом. Различие в их фрикционном поведении, отчетливо виднее на рис. 6.4, может быть объяснено различием химической природы взаимодействия с металлической поверхностью. В оже-спектре, полученном для поверхности при смазке хлорбензолом (рис. 6.5, а), видны наряду с пиками железа пики углерода и хлора. Это свидетельствует о том, что хлорбензол сохраняет молекулярную структуру при адсорбции на железе, а степень покрытия поверхности металла адсорбентом невелика, поскольку пики железа видны в спектре. Иными словами, хлор так прочно связан в молекуле хлорбензола, что почти не участвует в адсорбции на железе.

Спектр, приведенный на рис. 6.5, б для йодбензола, отличается от спектра для хлорбензола тем, что в нем обнаруживается только пик углерода. Это говорит о том, что молекула йодбензола распалась, оставив бензольное кольцо на поверхности железа, а йод исчез с этой поверхности.

В спектре, кроме того, полностью отсутствуют пики железа, а это говорит о полном покрытии поверхности углеродом. Таким образом, сравнение спектров на рис. 6.5, а и б приводит к выводу о том, что йодбензол более эффективен как граничный смазочный материал чем хлорбензол, так как обеспечивает более эффективную защиту поверхности железа. Поэтому уже при малых нагрузках коэффициент трения в йодбензоле ниже, чем в хлорбензоле, который, не изменяя своей молекулярной структуры, адсорбируется на поверхности, не защищая ее полностью. Чувствительность оже-

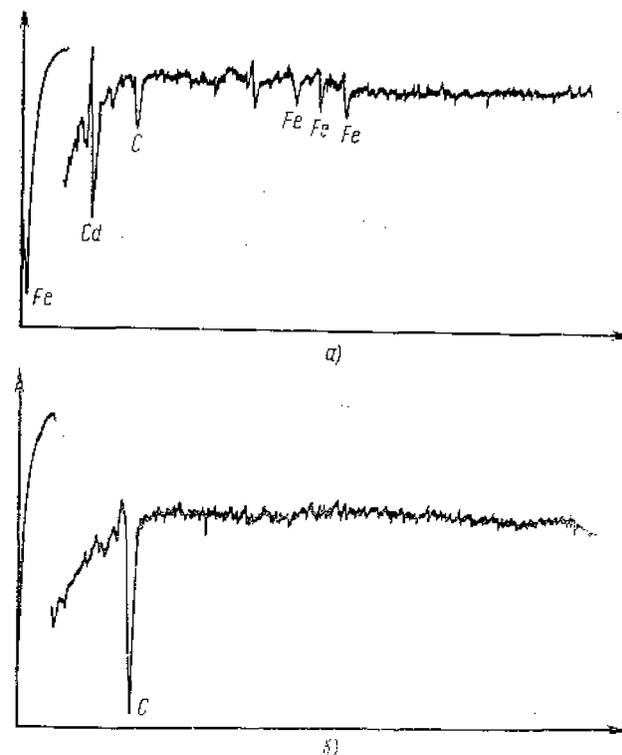


Рис. 6.5. Оже-спектры для плоскости (011) железа, на которой адсорбированы хлорбензол (а) и йодбензол (б)

спектроскопии ограничивается четырьмя-пятью атомными слоями, поэтому в случае йодбензола можно с уверенностью утверждать, что на поверхности железа образуется, по меньшей мере, пять хемосорбированных углеродных слоев.

Рассмотренные выше примеры позволяют сделать вывод о том, что наряду с длиной молекулярной цепи и ее насыщенностью большое влияние на смазочную способность углеводородов оказывает присутствие в их молекулах активных атомов. Длина молекулярной цепи углеводорода находится в прямой связи с его молекулярной массой. С другой стороны увеличение молекулярной массы соответствует последовательной смене агрегатных состояний — от газообразного к твердому. В этой связи, поскольку увеличение длины молекулярной цепи приводит к снижению коэффициента трения в сопряжении, смазанном данным углеводородом, можно ожидать снижения коэффициента трения при переходе от газообразной смазочной среды к жидкой и от жидкой смазочной среды к твердой. Смена агрегатного состояния приводит к снижению трения даже в случае постоянства длины молекулярной цепи, т. е. в том случае,

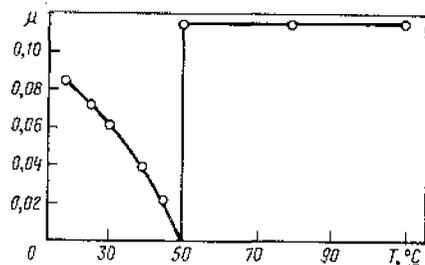


Рис. 6.6. Коэффициент трения пскол в зависимости от температуры для поверхности кварца, смазанной пальмитиновой кислотой [2]

люстрировать это изменение данными о коэффициенте статического трения пальмитиновой кислоты на поверхности кварца в зависимости от температуры, полученными Харди [2]. Кривая коэффициента трения, приведенная на рис. 6.6, свидетельствует о том, что в диапазоне 20—50° С, в котором пальмитиновая кислота находится в твердой фазе, с увеличением температуры снижается коэффициент трения. В точке плавления (50° С) происходит переход кислоты из твердой фазы в жидкую и этому соответствует резкий скачок коэффициента трения, который при последующем нагреве до 110° С уже не изменяется.

6.2. СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И СМАЗОЧНОЕ ДЕЙСТВИЕ

Роль температуры поверхности. Поскольку в основном смазочные вещества являются органическими соединениями, температура их разложения относительно невысока. Поэтому при анализе смазочного действия того или иного вещества приходится учитывать среди прочих факторов и температуру поверхности. Даже в легко нагруженных металлических парах трения отмечалось возникновение очень высоких мгновенных температур или температурных всплесков, превышающих температуру окружающей среды на 1 тыс. градусов [4]. Введение в контакт смазочного вещества, конечно, снижает возникающие на поверхности температуры, но тем не менее эти температуры могут оставаться достаточно высокими и вызывать термическое разложение смазочных материалов**. На рис. 6.7 температура поверхности контакта константанового пальчика со стальным диском представлена в зависимости от скорости скольжения для трех режимов смазывания. Кривая 3 на этом рисунке

* Это положение требует уточнения, ибо при переходе из твердого состояния в жидкое и наоборот может меняться механизм трения, что подтверждено ниже.

** Вопрос о роли температуры при граничной смазке также детально рассмотрен в работах [8, 16] списка доп. лит.

когда одно и то же вещество по какой-либо причине переходит из одного агрегатного состояния в другое*.

Многие органические кислоты с линейной молекулярной цепью известны как эффективные смазочные материалы твердых тел. Значительная доля этих кислот в обычных условиях находится в твердом состоянии. Повышение температуры приводит к плавлению данных кислот, а это сопровождается изменением их смазочной способности. Можно проиллюстрировать это изменение

6.3. Влияние обработки поверхности на коэффициент трения [2]

Смазочная среда	Коэффициент трения при полировке	Коэффициент трения при травлении	Относительные значения
Бензол	0,34	0,39	0,87
Пиридин	0,33	0,4	0,83
Этиловый спирт	0,32	0,39	0,82
Бутилкадолол	0,27	0,37	0,72
Октиловый спирт	0,25	0,36	0,70
Циклогексанол	0,20	0,33	0,60

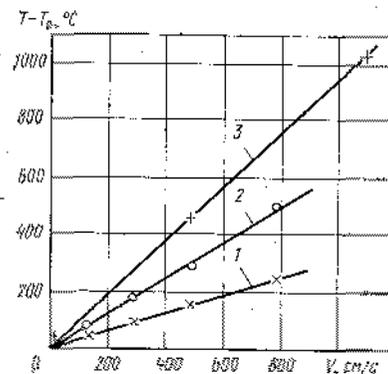


Рис. 6.7. Температура на реальном контакте константанового пальчика со стальным диском:

1 — олеиновая кислота; 2 — индустриальное масло; 3 — без смазочного материала [4]

соответствует трению без смазочного материала, кривая 2 — смазыванию контакта обычного товарного смазочного материала, а кривая 1 — смазыванию олеиновой кислотой. Анализ данных, представленных на рисунке, подтверждает положение о том, что, несмотря на тенденцию к снижению температуры в смазанном контакте, она достигает весьма высоких значений. Так, для товарного смазочного материала температура может превышать 500°С, что достаточно для разложения практически любой органической молекулы. Вышеизложенное подтверждает необходимость обязательного учета температурного фактора в смазочном действии, особенно в условиях граничной смазки, при которой доступ смазочного вещества в зону трения ограничен и смазочное вещество не в состоянии эффективно поглощать фрикционную теплоту и отводить ее из зоны контакта.

Влияние механической обработки поверхности. Смазочное действие наряду с температурным фактором в значительной мере определяется состоянием поверхностного слоя смазываемого твердого тела. Большинство поверхностей фрикционных сопряжений подвергается механической обработке, в частности финишным операциям шлифования и полирования. В результате этой обработки структура приповерхностного слоя тонко диспергирована, а сам этот слой находится под действием значительных остаточных напряжений. Поверхность такого слоя взаимодействует со смазочной средой иначе, чем поверхность отожженного и протравленного образца. Различия во фрикционном поведении поверхностей, подвергнутых механической обработке и травлению, отмечалось еще много лет назад Харди [2]. В его экспериментах одна часть образцов полировалась, а другая отжигалась и протравливалась. Некоторые данные фрикционных испытаний, выполненных Харди, приведены в табл. 6.3.

В опытах Харди в качестве материала образцов использовался

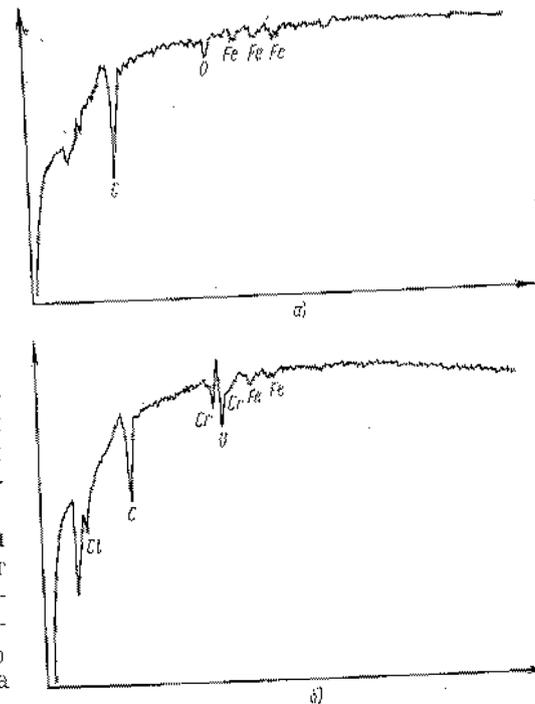
висмут, у которого при механической обработке легко образуется наклепанный поверхностный слой. Во времена Харди считали, что такой слой имеет аморфную структуру, и относили его по этому признаку к слоям Бейлиа. Позднее оказалось, однако, что на самом деле структура поверхностного слоя образца, подвергнутого интенсивной механической обработке, не аморфная, а кристаллическая, но с очень малыми размерами кристаллитных зерен.

Возвращаясь к данным, приведенным в табл. 6.3, следует отметить, что у образцов висмута с механически обработанной поверхностью коэффициент трения в углеводородных средах существенно снижается по сравнению с образцами, подвергнутыми отжигу и травлению. Этот факт можно объяснить тем, что поверхностный слой в случае механической обработки более активен по отношению к углеводородам, поскольку с увеличением степени его наклепа и остаточных напряжений растет и количество запасной в нем энергии. При росте активности поверхности к смазочной среде растет и эффективность смазывания, так как защитная пленка смазочного материала на поверхности металла более прочна. Поэтому во всех испытанных средах коэффициент трения для механически обработанных поверхностей ниже, чем для отожженных и протравленных. В этом проявляется влияние энергетического состояния поверхности на смазочное действие. Это влияние оказывается противоположным в случае трения чистых поверхностей без смазочного материала. В его отсутствие наклепанные и деформированные поверхностные слои твердых тел проявляют более сильное адгезивное и фрикционное взаимодействие, чем отожженные и протравленные.

6.3. ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Во фрикционных сопряжениях температурный фактор в сочетании с деформацией может вызывать изменение химического состояния поверхностного слоя твердого тела, взаимодействующего со смазочным веществом. Так, в частности, у сплавов химический состав поверхности зависит от внешних условий испытаний. На рис. 6.8 приведены два оже-спектра, снятых с поверхности коррозионно-стойкой стали 302, смазываемой дегазированным минеральным маслом. Первый спектр (а) соответствует исходной поверхности стального диска, а второй (б) той же поверхности, нагретой до 400°C в течение 10 мин фрикционных испытаний. В приведенных спектрах видны существенные различия, проявившиеся в результате различного теплового состояния стали. Так, например, несмотря на то что стали серии 300 легированы хромом, в первом спектре пик этого элемента отсутствует и есть лишь пики углерода, железа и кислорода. Во втором спектре пики хрома отчетливо идентифицируются. Эти пики свидетельствуют о том, что хром входит в состав поверхностных пленок на стали, испытанной при повышенной температуре трения, тогда как при комнатной температуре испытаний

Рис. 6.8. Оже-спектры: следа изнашивания на поверхности диска из коррозионно-стойкой стали, смазанной дегазированным минеральным маслом:
а — исходная поверхность; б — после нагрева до 400°C в течение 10 мин



хром в пленках не обнаруживается. Поскольку в обоих случаях испытаний смазочная среда была идентичной, различие в химических составах поверхностных соединений связано с комплексным действием нагрева и деформации при трении.

Изменение состава смазочной среды влияет также на состав поверхностных соединений. Введение в масло лишь 2% диалкилдитиофосфата цинка приводит к появлению в составе пленок на поверхности коррозионно-стойкой стали таких элементов, как цинк, фосфор и сера (рис. 6.9), которые содержались в присадке, в дополнение к углероду, содержащемуся в масле, а также хрому и кислороду. Оже-спектр, представленный на рис. 6.9 получен для тех же образцов и условий испытаний, что и спектр, приведенный на рис. 6.8, а. Поэтому можно выделить в чистом виде влияние присадки диалкилдитиофосфата цинка, которое проявляется в том, что в составе поверхностных пленок появляется хром, так же как при высокотемпературных фрикционных испытаниях. Анализ оже-спектров, приведенных на рис. 6.8, 6.9, иллюстрирует необходимость комплексного подхода к изучению взаимосвязи химического состава и смазочного действия среды при трении. Эти спектры, кроме того, показывают эффективность применения тонких методов физического анализа к исследованию происходящих в смазанном контакте химических преобразований.

Как видно на рис. 6.8 и 6.9, железо и хром, входящие в состав стали, взаимодействуют со смазочной средой, образуя поверхностные пленки. При этом на поверхности протекают конкурирующие химические реакции. Кроме того, если различные компоненты смазочной среды в различной степени взаимодействуют с элементами сплава или образуют с одним и тем же элементом несколько соединений, это также приводит к химическим изменениям на поверхности раздела твердого тела со смазочной средой. Возможность та-

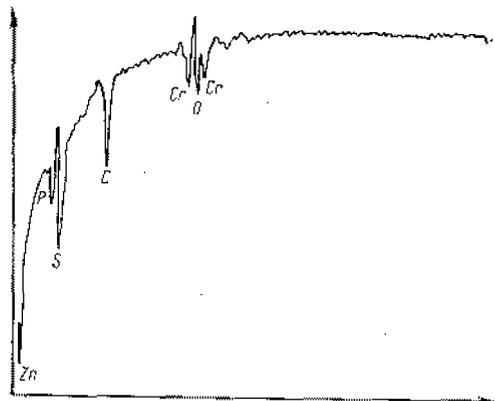


Рис. 6.9. Оже-спектр поверхности изнашивания коррозионно-стойкой стали 302, смазанной минеральным маслом с присадкой диалкилдитиофосфата цинка

ких химических изменений можно иллюстрировать примером опыта с обычной подшипниковой сталью 52100 при нанесении на ее поверхность трикрезилфосфата. Оже-спектроскопия дала возможность проследить за изменениями в химическом составе поверхностных пленок на стали во времени. По данным, полученным Шафриным и Мерди [3], оже-спектры, снятые после 3, 15 и 21 дня пребывания стали в трикрезилфосфате, существенно различаются (рис. 6.10). Для первого из них характерен участок, соответствующий фосфиду железа, который может быть идентифицирован по соответствующей энергии электронов в спектре. В спектре, который снят через 21 день, отмечается уже присутствие не фосфида, а фосфата железа, образовавшегося при увеличении времени выдержки стали в трикрезилфосфате.

Таким образом, даже в одной и той же среде только изменение длительности ее контакта с поверхностью твердого тела приводит

к образованию различных соединений. В триботехнических же приложениях различные поверхностные соединения могут обладать различными фрикционными характеристиками, и в связи с этим вопрос о химических превращениях на границе раздела со средой важен с практической точки зрения.

Как показывают эксперименты (в частности, данные рис. 6.8—6.10), в идентификации соединений, возникающих на поверхности, необходима большая осторожность, поскольку даже в случае относительно простых в химическом отношении сплавов и смазочных веществ комплексное влияние природы сплава, времени и температуры приводит к неоднозначным результатам.

6.4. РОЛЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В СМАЗОЧНОМ ДЕЙСТВИИ

В любом смазанном сопряжении можно выделить три основных элемента его составляющих: твердое тело, смазочный материал и окружающая среда. Последний элемент играет очень важную роль во фрикционном взаимодействии твердых тел. Окружающая среда взаимодействует с твердой поверхностью и со смазочным материалом и, кроме того, оказывает влияние на механизм взаимодействия смазочного материала с твердым телом. Влияние адсорбированного кислорода на фрикционные характеристики вольфрама уже обсуждалось в настоящей главе и оно еще раз свидетельствует о роли окружающей среды в механизме трения чистых металлических поверхностей. Однако окружающая среда влияет и на характеристики смазочных веществ. Например, кислород и вода, связанные в масле, могут действовать как антиизносные присадки, вступая в реакции с поверхностью твердого тела и образуя на ней защитные пленки. Аналогичным образом действует кислород при его растворении в масле, а способность масел к такому растворению очень велика, достигая у некоторых масел 50-кратного отношения объема поглощенного газа к объему масла.

Как уже было ранее отмечено, механическая обработка поверхности, сопровождающаяся наклепом и интенсивной деформацией, приводит к повышению реакционной активности поверхности по сравнению с отжигом и травлением (см. табл. 6.3). Это явление объясняется различием в энергетических состояниях поверхности после различных видов обработки. Поскольку кристаллографические ориентации на поверхности твердого тела обладают различным энергетическим состоянием, то у данных ориентаций должно наблюдаться различие и в реакционной способности по отношению к смазочному материалу. Факты, подтверждающие существование такого различия, в настоящее время известны.

Так как металлы наиболее часто используются в смазанных узлах трения, то на различно ориентированных кристаллических плоскостях металла были выполнены исследования адсорбции органических веществ, с тем чтобы выявить степень влияния ориентации на адсорбцию. Такое влияние удалось выявить, например,

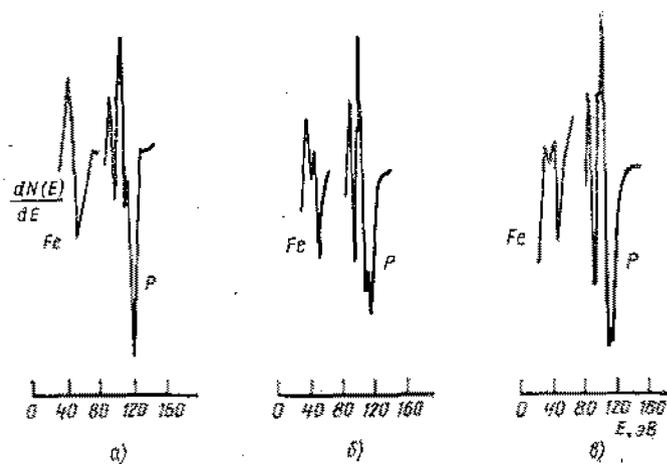


Рис. 6.10 Участки оже-спектра, соответствующие энергиям $F_{e_{2p}}$ и P_{2p} для образцов стали 52100, погруженных в трикрезилфосфат на 3 (а), 15 (б) и 21 день (в) соответственно. Предварительная очистка образцов производилась растворителем

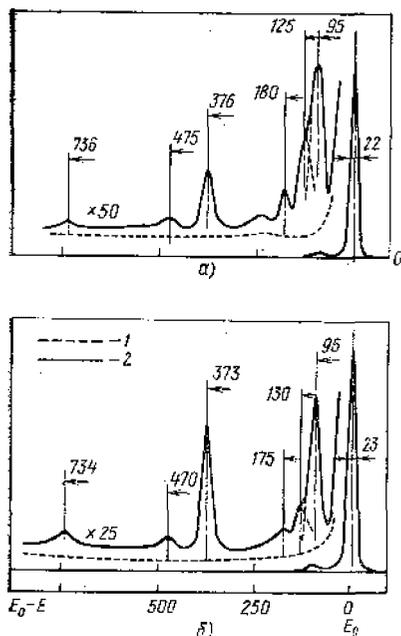


Рис. 6.11. Спектры энергетических потерь медленных электронов зеркально отраженных от плоскостей (100) (а) и (111) (б) никеля. 1 — очищенные поверхности, 2 — поверхность с хемосорбированным бензолом C_6H_6 при комнатной температуре [6]

при изучении молекулярной структуры бензола, адсорбированного на различных кристаллических плоскостях никеля, методами дифракции медленных электронов и электронной спектроскопии энергии рассеяния. Сочетание последних двух методов дало возможность Вертолини, Далмай-Имелику и Руссо получить данные для плоскостей никеля (001) и (111), представленные на рис. 6.11, заимствованном из работы [6]. На этом рисунке представлены спектры энергии рассеяния, в которых наблюдаются существенные различия, связанные с эффектом ориентации плоскостей.

При хемосорбции на никеле образуется упорядоченная структура бензола, соответствующая упаковке атомов углерода $C(4 \times 4)$ на плоскости (100) и $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ на плоскости (111) никеля. При этом бензол сохраняет структуру ароматического углеводорода. На плоскости (100) во взаимодействие вовлечено восемь атомов никеля, а на плоскости (111) 12 атомов, с которыми в обоих случаях вступают в связь π -электроны бензольного кольца. Существенные сдвиги в связях углерод — водород и уширение полос колебаний в спектре поглощения свидетельствуют об ослаблении углеводородных связей и образовании хемосорбционных взаимодействий между атомами водорода и никеля.

Существенные различия в характере адсорбции такого ароматического углеводорода, как бензол, на различно ориентированных кристаллических плоскостях никеля могут стать причиной различий в адгезионных и трениевых характеристиках никеля. Подобное явление при адсорбции алифатических углеводородов наблюдалось автором настоящей книги у железа и вольфрама. В связи с этим можно отметить, что кристаллографическая ориентация металла влияет на структуру граничного смазочного слоя, находящегося на его поверхности. Чем сильнее при этом различия в энергетическом состоянии между кристаллографическими плоскостями, тем сильнее различия и в структуре смазочного материала на этих плоскостях.

У многих неметаллических материалов наблюдается совсем иная картина и ориентация их структурных элементов на поверхности слабо отражается на адсорбции смазочных веществ. Если металлы активно взаимодействуют со смазывающими компонентами в газообразных средах, то неорганические кристаллы, полупроводники и металлоиды часто вообще не проявляют химического сродства с этими компонентами. Кислород, азот, аммиак или сероводород, например, практически не вступают в хемосорбционное взаимодействие с алмазом до очень высоких температур. В обычных условиях вероятность хемосорбции кислорода на любой кристаллографической плоскости алмаза не превышает 10^{-7} и даже отжиг алмаза при $450^\circ C$ в атмосфере кислорода давлением $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па (10^{-4} Торр) не увеличивает существенно интенсивность сигнала, соответствующего кислороду в оже-спектре. Только при выдержке в течение полминуты при $1300^\circ C$ в атмосфере кислорода давлением $1,65 \cdot 10^{-3}$ Па ($5 \cdot 10^{-6}$ Торр) у алмаза появляются признаки графитизации поверхности, а дальнейшая выдержка при давлении 1,65 Па ($5 \cdot 10^{-3}$ Торр) при той же температуре еще через полминуты приводит к полной графитизации [7].

Сера из сероводородной атмосферы также не хемосорбируется на алмазе при комнатной температуре и, только обрабатывая поверхность алмаза электронным пучком, можно инициировать взаимодействие серы с алмазом. В опытах Лури и Вилсона было показано также, что электронный пучок стимулирует адсорбцию смазочных соединений на алмазе [7]. Следует отметить, однако, что такая стимуляция адсорбции внешним источником энергии не приводит к образованию прочных смазочных пленок и эти пленки легко десорбируются.

В целом на алмазе наблюдается слабое влияние ориентации кристаллографических плоскостей на адсорбцию различных соединений и этим влиянием можно практически пренебречь в случае адсорбции кислорода, азота, аммиака и сероводорода.

Некоторые данные по адсорбции сероводорода на плоскостях (111), (110) и (100) алмаза приведены на рис. 6.12, на котором отношение концентраций серы и углерода, адсорбирующихся на поверхности, приведено в виде функции времени выдержки алмаза в атмосфере сероводорода. На этом рисунке видно, что изменение концентрации серы на плоскостях с различной ориентацией находится в пределах разброса данных и существенные ориентационные эффекты отсутствуют.

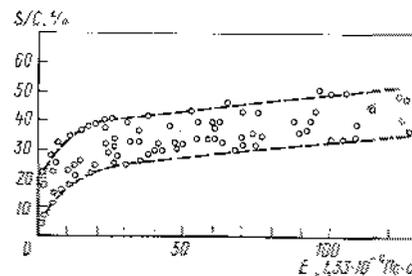


Рис. 6.12. Адсорбция серы на плоскостях (111), (110) и (100) алмаза, инициированная электронным пучком

6.5. КОНЦЕНТРАЦИЯ СМАЗОЧНОГО ВЕЩЕСТВА НА ПОВЕРХНОСТИ И СМАЗОЧНОЕ ДЕЙСТВИЕ

Выше отмечалось, что попадание даже малого количества смазочного вещества на поверхность резко изменяет ее адгезионные и фрикционные характеристики. Даже отдельные островки адсорбированных молекул на поверхности заметно снижают статический коэффициент трения в контакте твердых тел. Монослой смазочного вещества (например, жирной кислоты) на поверхности уже способен обеспечить эффективную граничную смазку.

Однако совсем не обязательно иметь на поверхности контакта защитную смазочную пленку высокомолекулярного соединения для того, чтобы повысить фрикционные характеристики сопряжения. Как показывает опыт применения антизносных и антизадирных присадок, этого же результата можно добиться и с помощью соединений, содержащих элементы, активно взаимодействующие с поверхностью. Так, для железа, например, эффективными присадками к маслам служат серосодержащие соединения, в которых на поверхности чистого железа происходит диссоциация и освобождение серы, вступающей в хемосорбционную связь с железом. Таким соединением, которое с готовностью адсорбируется на железе, является, например, сероводород, легко диссоциирующий под действием поверхности металла на серу и водород, который улетучивается в последующем в окружающую среду, оставляя на поверхности лишь атомы серы. Данные о дифракции медленных электронов свидетельствуют о том, что адгезионное притяжение чистого железа к железу зависит от концентрации серы, связанной на поверхности.

Адгезионная прочность контакта монокристаллов железа с ориентацией плоскостей (011) представлена на рис. 6.13 в зависимости от нормальной сжимающей нагрузки. Контакт выдерживался в атмосфере сероводорода, а для контроля химических превращений на поверхности применяли методы дифракции медленных электронов и оже-спектроскопию. На рис. 6.13 показаны адгезионные характеристики, соответствующие трем концентрациям серы на поверхности железа, и можно отметить, что если концентрация серы растет (от верхней к нижней кривой), то адгезионная прочность контакта снижается. Точка, соответствующая адгезионной прочности ювенильных поверхностей железа, показана в левом верхнем углу графика и по ее положению видно, что даже островки хемосорбированной серы заметно снижают адгезию, а полное заполнение монослоя приводит к уменьшению ее в десятки раз.

Данные рис. 6.13 так же, как и рис. 6.1, свидетельствуют о заметном влиянии даже ничтожного количества смазочных веществ на свойства поверхности. Обычно при этом говорят о химической модификации поверхности, которая может быть следствием селективной адсорбции из газов или жидкой фазы. Последний случай имеет место при использовании масел с присадками, и для образо-

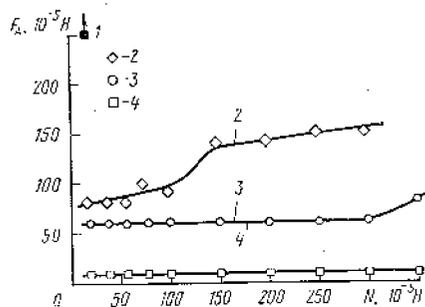


Рис. 6.13. Влияние адсорбции сероводорода на адгезию кристаллических плоскостей железа (011) при различных нагрузках. Диаметры плоскостей контакта 3 мм, длительность контакта 10 с:

1 — чистая поверхность железа; 2 — упаковка сероводорода на поверхности (2×4); 3 — упаковка сероводорода на поверхности (1×2); 4 — монослой сероводорода

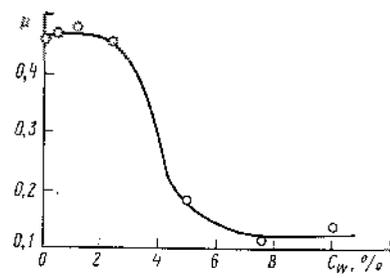


Рис. 6.14. Коэффициент трения ползуна из стали 1045 по коррозионно-стойкой стали 302 в функции концентрации диметилкадмия в минеральном масле. Нагрузка 1,1 Н, скорость скольжения 2,5 м/с, температура 23°C

ваная защитной пленки на поверхности необходима определенная концентрация присадки в масле.

Для создания эффективных смазочных пленок весьма перспективным является использование органометаллических присадок к маслам, в особенности тех из них, которые при своем разложении на смазываемой поверхности образуют пленки мягких металлов, обладающих малой прочностью на сдвиг и соответственно хорошим антиадгезионным и антифрикционным действием. В качестве одной из таких органометаллических присадок применяют, например, диметилкадмия, который при трении разлагается на метильные группы и свободный кадмий, образующий защитную пленку на рабочих поверхностях узла трения.

Подтверждением общего положения о важной роли концентрации присадки в ее смазочном действии могут служить опыты, результаты которых приведены на рис. 6.14. В этих опытах диметилкадмия добавляли к минеральному маслу и определяли коэффициент трения в паре коррозионно-стойкая сталь 302 — сталь 1045, смазанной этим маслом. При изменении содержания присадки в масле было отмечено существенное изменение коэффициента трения пары от сравнительно высокого (примерно 0,45) при малой концентрации присадки до очень малого (около 0,1) при концентрации присадки более 0,75% (по массе) и выше. Анализируя рис. 6.14, можно выделить пороговую концентрацию присадки, ниже которой смазочное действие ее незначительно и практически им можно пренебречь.

Соединениям на поверхности стали 302 соответствуют два оже-спектра, полученные при концентрациях присадки в масле 0,25 и 0,5% (по массе) соответственно. Эти спектры приведены на рис. 6.15 и различие их заключается в том, что если при первой концентрации

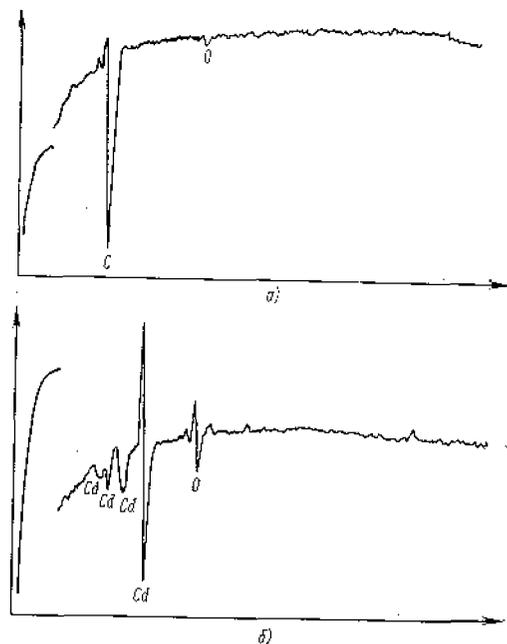


Рис. 6.15. Оже-спектры поверхности коррозионно-стойкой стали 302, смазанной минеральным маслом с присадкой 0,25% (по массе) (а) и 0,5% (по массе) (б) диметила кадмия

(она соответствует значению коэффициента трения 0,45) в спектре присутствуют только углерод и кислород, то при концентрации 0,5% появляются пики кадмия, а пик углерода исчезает. Этому последнему спектру соответствует значение коэффициента трения, равное 0,2, а столь значительное его снижение обусловлено образованием пленки кадмия из диметила кадмия при его разложении на поверхности стали.

Таким образом, изменение концентрации присадки в масле приводит к радикальному изменению химического состава поверхностной пленки на металле, а это изменение, в свою очередь, влечет за собой изменение характера трения.

Анализируя приведенные экспериментальные данные, мы можем отметить два ключевых момента в смазочном действии адсорбированных на поверхности соединений — эффективность действия слоев даже атомарной толщины и существование оптимальной концентрации адсорбирующегося соединения в контактирующей с поверхностью среде.

Выше (см. рис. 6.3—6.5) обсуждалась роль молекулярной структуры смазочных материалов в адгезионном и фрикционном взаимодействии. При этом была отмечена связь между смазочным действием углеводородов, присутствием отдельных групп в их молекулярной цепи и длиной ее. Структура молекул смазочных веществ влияет на свойства взаимодействующих с ними поверхностей, поскольку изменение в структуре отражается и на концентрации смазочного вещества на поверхности, а следовательно, и на смазывающей способности. Этот факт является следствием того, что различным структурным конфигурациям соответствуют различные формы упаковки молекул на поверхности. Добавляя, например, в молекулу этилена атом кислорода или заменяя один из атомов водорода атомом хлора, получают совершенно различные типы упаковки молекул на поверхности металла. При равных условиях осаждения на поверхности железа размещается больше молекул

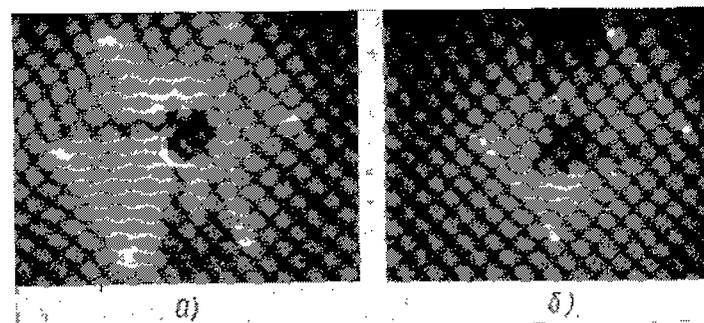


Рис. 6.16. Дифрактограммы медленных электронов для поверхности железа (плоскость 011), на которой адсорбированы окись этилена (а) и винилхлорид (б) при выдержке в 1000 лонгмюр (13,3 Па·с)

окси этилена, чем молекул винилхлорида. Это хорошо видно на приведенных ниже дифрактограммах медленных электронов (рис. 6.16). Дифрактограмма для окиси этилена имеет гексагональную решетку рефлексов, соответствующую плотной упаковке молекул на поверхности. Слой окиси этилена при этом экранирует рефлексы от кристаллической решетки железа.

На дифрактограмме, полученной с поверхности железа, на которой адсорбированы молекулы винилхлорида, картина качественно иная. Здесь рефлексы от решетки железа четко видны в виде четырех ярких пятен в прямоугольной решетке, а рефлексы от молекул винилхлорида менее яркие и располагаются между рефлексами железа. В этом случае очевидно, что экранирование поверхности железа не столь полное, как в случае окиси железа, и, следовательно, не столь плотна и упаковка молекул винилхлорида на металле.

С столь различными упаковкам молекул адсорбата на поверхности железа соответствуют и различные адгезионные характеристики. Для описанных выше случаев адсорбции окиси этилена и винилхлорида в первом случае адгезия к поверхности железа выше, чем во втором, потому что более полное экранирование окисью этилена эффективнее снижает потенциальную энергию адгезионных связей железа с контртелом.

До сих пор в этой главе говорилось в основном о поведении линейных углеводородов на поверхности твердых тел. Однако среди современных смазочных материалов, в особенности применяемых при высокой температуре, есть целый ряд соединений ароматической природы, например полифениловые эфиры. Поэтому интересным является вопрос о том, в каком случае образуется на поверхности при одинаковом типе связи более эффективная смазочная пленка — в случае адсорбции линейных или кольцевых (ароматических) углеводородных структур. Простейшей ароматической структурой обладает бензол, молекула которого состоит из шести атомов углерода, соединенных в кольцо, и шести атомов водорода, каждый из которых связан с одним из атомов углерода. Известно,

что бензольное кольцо лежит на кристаллической плоскости металла так, что каждый атом углерода связан с одним атомом металла. Поэтому одна молекула бензола связана адсорбционными связями с шестью атомами металла. Взяв же линейную молекулу с шестью углеродными атомами (структура, соответствующая гексану), мы получим адсорбционную связь только одного атома углерода в хвосте цепи с атомом металла, так как линейные углеводороды сцепляются с металлами только хвостами цепей, а остальные части молекул располагаются над поверхностью как своеобразный ворс.

Однако у молекулы ацетилен, в которой всего два атома углерода, образуются связи с шестью атомами металла, как и у бензола, поэтому он хорошо защищает поверхность железа. Эта способность ацетилена защищать поверхность железа более эффективно, чем, например, этилен и этан, которые также содержат по два атома углерода, обсуждалась ранее в данной главе и была объяснена наличием тройной углеродной связи в молекуле.

Сравнительную оценку адсорбции ацетилена и бензола на поверхности платины (100) выполнили авторы работы [8] с помощью оже-спектроскопии, полевой эмиссионной спектроскопии и дифракции медленных электронов. Эти эксперименты показали, что оба углеводорода обладают Ленгмюровским типом адсорбционной связи * с платиной. Они снижают работу выхода металла пропорционально площади покрытия адсорбированным слоем и это снижение соответствует дипольному моменту, равному $1,5D$ у бензола $0,5$ у ацетилена ($1D = 3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

С помощью ультрафиолетовой эмиссионной спектроскопии удалось показать, что бензол и ацетилен имеют π -электронную связь с металлом, что вызывает уширение и химический сдвиг π -уровня металла, а также расщепление орбиталей. Сравнительные данные адсорбции бензола и ацетилена на платине приведены на рис. 6.17 в зависимости от времени выдержки [8]. На этом рисунке видно, что концентрация углерода на поверхности металла, контактирующего с бензолом, выше, чем в случае ацетилена. Измерение адгезии поверхностей железа, на которых адсорбированы эти два углеводорода, показывает, что бензол сильнее снижает адгезию, а значит, аромати-

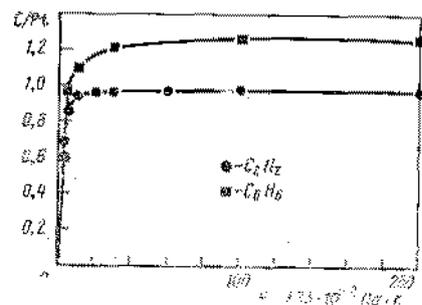


Рис. 6.17. Кинетика адсорбции ацетилена и бензола на поверхности платины (100). Степень покрытия поверхности $C/P=1$ соответствует плотности в $1,3 \cdot 10^{15}$ атомов на 1 см^2

* По Ленгмюру, свободная поверхностная энергия молекулы складывается из локальной свободной поверхностной энергии ее частей. Подробные сведения о структурах адсорбированных слоев углеводородов можно найти в работе А. С. Ахматова [2] списка доп. лит.

ческое соединение в этом случае более эффективно защищает металл, чем ацетилен.

Хотя чаще всего атомы углерода в ароматических соединениях вступают в связь с атомами металла, наблюдаются случаи, когда образованию этой связи мешают другие активные атомы в молекулах этих соединений, например, такие галогены как хлор, бром и йод, которые в ароматическом соединении вступают в связь с атомами металла охотнее, чем углерод. Исключением является лишь фтор, связь которого с углеродом настолько прочна, что он не взаимодействует с металлом. Эта закономерность наблюдается у фтора и в молекулах ароматических и алифатических углеводородов. Поэтому в таких фторзамещенных молекулах в связь с металлом вступают атомы углерода.

6.6. ВЛИЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ СМАЗОЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Среда, в которой происходит контактное взаимодействие смазанных поверхностей твердых тел, оказывая влияние как на сами эти тела, так и на смазочные материалы, является важным фактором смазочного действия. Она может изменять концентрацию реакционноспособных соединений на поверхностях твердых тел и их состав. Чтобы выявить степень этого влияния, необходимо использовать современные методы анализа поверхности.

Серосодержащие соединения широко используются в качестве компонентов смазочных материалов, поскольку сера образует эффективные хемосорбированные пленки на металлах. В целом ряде исследований обнаружено, что скорость образования таких пленок на поверхности во многом определяется присутствием в атмосфере кислорода и водяного пара. Даже обычным термогравиметрическим анализом легко определяется влияние кислорода воздуха на реакцию серы железом, протекающую на поверхностях черных металлов [9].

Данные, подтверждающие этот вывод, приведены на рис. 6.18, где содержание ди-*n*-бутил дисульфида на железе представлено в зависимости от времени выдержки при температуре 235°C в обычной атмосфере и в

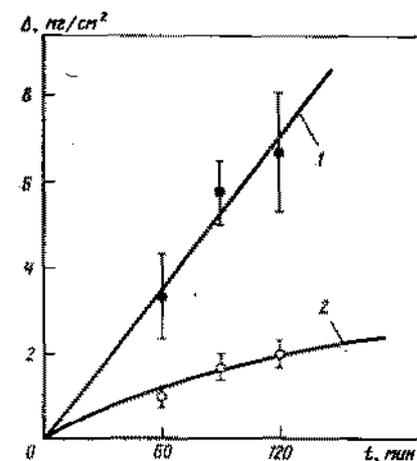


Рис. 6.18. Влияние кислорода на кинетику реакции ди-*n*-бутил дисульфида с поверхностью железа:

1, 2 — эксперимент в атмосфере воздуха и азота соответственно

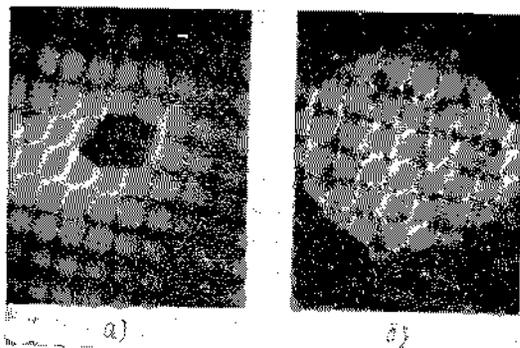


Рис. 6.19. Пятна изнашивания на ползуне из коррозионно-стойкой стали 304 при трении под нагрузкой 21 Н (а) и 130 Н (б) в минеральном масле с присадкой 1% (по массе) дибензилдисульфида

ных ползунах, работавших при двух нагрузках (20 и 130 Н) приведены на рис. 6.19 а и б. При меньшей из этих нагрузок наблюдается умеренный износ ползуна, а коэффициент трения не превышает 0,1. При большей нагрузке характер изнашивания меняется, его интенсивность резко возрастает, а коэффициент трения увеличивается почти в 3 раза.

Объяснить столь различный характер фрикционного взаимодействия в описанных двух случаях, условия испытаний в которых отличаются лишь значениями нагрузки, так же как и приведенные на рис. 6.18 данные, помогает исследование состава поверхностных пленок на стали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Этим методом исследовали зоны изнашивания, показанные на рис. 6.19, а и б, и участки образца, находящиеся за преде-

азоте. На рисунке отчетливо видно, что присутствие кислорода существенно ускоряет химическую модификацию поверхности железа серой, входящей в состав ди-н-бутил дисульфида.

Влияние кислорода воздуха на взаимодействие серосодержащих соединений с поверхностью металла может быть прослежено в испытаниях на износ стали, смазанной минеральным маслом с присадкой дибензилсульфида. Фотографии пятен изнашивания на сталь-

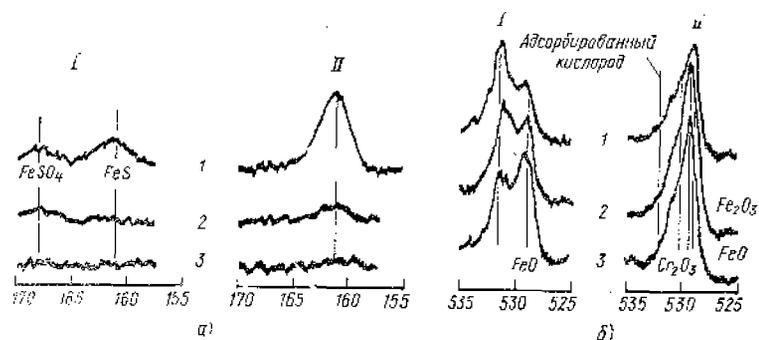


Рис. 6.20. Участки РФ-спектров, соответствующие электронным уровням 2р серы (а) и 1s кислорода (б), снятые с исходной поверхности пятен изнашивания до (I) и после (II) обработки тлеющим разрядом:

1 — поверхность при интенсивном изнашивании; 2 — поверхность при умеренном изнашивании; 3 — исходная поверхность

лами этих зон. Результаты исследования представлены на рис. 6.20. Анализируя участки фотоэлектронного спектра, соответствующие соединениям серы (рис. 6.20, а), можно отметить, что при исследовании поверхности не подвергавшейся очистке от масла с присадкой отмечаются основной пик углерода и небольшие пики FeS и FeSO₄ на спектре, снятом с поверхности в зоне интенсивного изнашивания. На пятне изнашивания образца, работавшего под небольшой нагрузкой, так же как и на неизношенной поверхности, пики соединений серы практически неразличимы. Картина, однако, меняется после тридцатисекундной ионной очистки поверхности в аргоне (спектры на правой половине рис. 6.20, а). Пик FeS на спектре, снятом с поверхности зоны интенсивного изнашивания, хорошо различим в зоне умеренного изнашивания и на неизношенной поверхности он выражен весьма слабо.

Результаты исследования поверхностей изнашивания, на первый взгляд, можно было предвидеть, поскольку появление пика сернистого железа можно объяснить реакцией дибензилсульфида и железа. Не вполне понятно лишь, почему этот пик более ярко выражен после ионной очистки.

Наиболее удивителен другой факт: почему сернистого железа так мало в зоне умеренного изнашивания и так много в зоне интенсивного изнашивания. Казалось бы, его должно было быть больше в первом случае, когда поверхности, видимо, были эффективно защищены пленкой и изнашивались очень слабо. В случае же интенсивного изнашивания можно было предположить, что истираются поверхности металла, не защищенные пленкой, поэтому и сера на них должна была бы отсутствовать.

Столь неожиданный результат вызвал предположение о том, что не только сера, хемосорбированная на поверхности стали, могла быть регулятором изнашивания. Вторым таким элементом мог быть кислород, растворенный в масле и находящийся в атмосфере.

Исследование участков спектра, соответствующих кислороду и окислам железа, позволило выявить в механизме изнашивания важную роль кислорода, находящегося в окружающей среде и в смазочном материале. На спектрах, снятых с поверхностей, не подвергнутых очистке (левая часть рис. 6.20, б), отчетливо виден пик, соответствующий адсорбированному кислороду (O₂), а также окиси железа (FeO). После очистки в аргоне в спектре видны пики окислов железа и хрома. Сравнение спектров, снятых в случае интенсивного и умеренного изнашивания позволяет сделать вывод о том, что не сера, а кислород и окислы обеспечивают защитное действие при умеренном изнашивании. В этих условиях концентрация окислов на поверхности наиболее высока и их пленка хорошо защищает поверхность.

Сера инициирует окисление поверхностей черных металлов и этим ее действием можно объяснить прирост массы образца железа в присутствии ди-н-бутил дисульфида и воздуха (см. рис. 6.18), а также различие в изнашивании образцов, обусловленное образо-

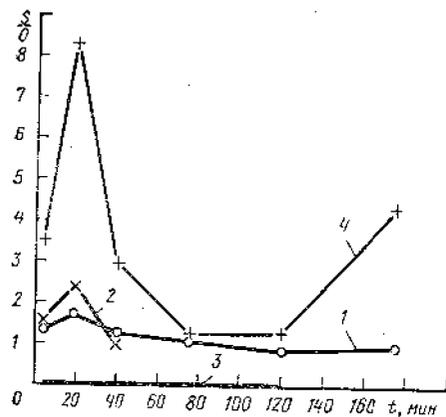


Рис. 6.21. Отношение концентраций серы и кислорода в поверхностных слоях ползуна из фосфористой бронзы при трении по стали в четырех минеральных маслах (номера у кривых), содержащих активную присадку [10]

жить инициатором образования на поверхности окислов, которые, в свою очередь, обеспечивают защитное антиадгезионное и антифрикционное действие.

Однако смазочная среда, в которой протекает взаимодействие серы и кислорода с поверхностью, также вносит свой вклад в это взаимодействие. Об этом говорят опыты Коя, в которых было показано, что действие серосодержащих присадок в минеральных маслах существенным образом зависит от вида масла [10]. Результаты этих опытов, позволивших с помощью оже-спектроскопии определить изменение содержания серы и кислорода в поверхностном слое твердого тела, находившегося в контакте с маслом, представлены на рис. 6.21. Они свидетельствуют о том, что соотношение концентраций серы и углерода при испытаниях в четырех различных маслах с присадками меняется по глубине пленки, образованной в результате химического модифицирования поверхности твердого тела. Результаты этих опытов, кроме того, говорят о сложности процессов, протекающих на поверхности в присутствии комплекса факторов, связанных с действием смазочной основы, присадок к ней и окружающей среды.

6.7. РОЛЬ МЕХАНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СМАЗОЧНОМ ДЕЙСТВИИ

Обычным механизмом взаимодействия смазочной среды с поверхностями твердых тел, которые используют в трибологической практике, является адсорбция. Адсорбируются атомы газов, рас-

вашием окислов в присутствии соединений серы (см. рис. 6.19). В этой связи можно привести данные о поведении поверхности чистого железа в контакте с серой и кислородом. Если такая поверхность соприкасается в вакууме только с серой, то на ней образуется сернистое железо. Поместив затем образец на воздух, можно убедиться в том, что при комнатной температуре в обычной атмосфере кислород полностью вытеснит серу с поверхности и займет ее место. В оже-спектрах таких поверхностей присутствуют только пики окислов. Вышеуказанные факты свидетельствуют о том, что в условиях смазочного вещества сера часто может слу-

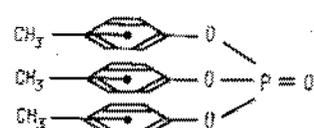
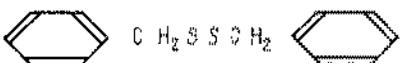
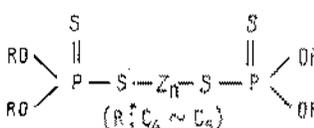
творенных в смазочном веществе, адсорбируются те или иные компоненты самого смазочного вещества, если оно не содержит химически активных соединений, например молекул, включающих атомы хлора или кислорода. Однако при фрикционном взаимодействии адсорбированные на поверхности пленки разрушаются и поверхность твердого тела оказывается в контакте непосредственно со смазочной средой. Типичным примером такой ситуации является поведение металлов и сплавов, которые в основном и применяются в трущихся сопряжениях. Окисные пленки на них разрушаются при трении и изнашивании, а чистая поверхность металла или сплава в силу своей высокой реакционной способности хемосорбирует или связывает в химическое соединение те или иные компоненты смазочного вещества. Поверхность металла или сплава может выступать и катализатором химических превращений самих органических молекул смазочного вещества, приводя, например, к образованию полимероподобных продуктов при трении, часто называемых «полимерами трения»*.

Такой процесс начинается с распада органических молекул и появления радикалов при разрыве углеродных связей. Затем эти радикалы соединяются в новое высокомолекулярное соединение и конденсируются на поверхности твердого тела. Однако защитные пленки, образовавшиеся при трибохимических превращениях обычных углеводородов, независимо от их структуры и происхождения малоэффективны в сопряжениях, работающих при высоких контактных нагрузках. Их применение оправдано лишь в слабонагруженных, низкоскоростных фрикционных парах, а в условиях высоких нагрузок, скоростей скольжения или качения обеспечить такими углеводородами эффективное действие практически невозможно. Поэтому в гажелонагруженных парах трения применяются углеводородные смазочные материалы с модифицированной молекулярной структурой, содержащей, например, атомы хлора и кислорода, которые, вступая во взаимодействие с поверхностью твердого тела, образуют на ней защитную неорганическую пленку. При этом эффективное смазочное действие обеспечивается именно неорганическими соединениями, которые более термодинамически стабильны на поверхностях твердых тел, чем углеводороды, и, обладая большей прочностью, более успешно предотвращают контактирующие поверхности от прямого контакта свободных от пленок поверхностей.

Другим способом обеспечения эффективного смазочного действия при использовании обычных минеральных масел и углеводородов является введение в них присадок, активно взаимодействующих с поверхностью твердого тела. Эти присадки, диффундируя к поверхности из объема смазочной среды и химически модифицируя ее, образуют защитные пленки, снижающие адгезионное сцепление и трение в контакте. Природа защитных пленок в этом случае также является неорганической. В качестве присадок используют мно-

* См. примечание к п. 4.12.

6.4. Классификация и структурные формулы присадок [11]

Класс присадок	Название присадки	Структурная формула
Присадки, повышающие смазочную способность	Сурепное масло	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OOCR}_1 \\ \\ \text{CH}\text{OOCR}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OOCR}_3 \end{array}$
	Бутилстеарат	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOC}_4\text{H}_9$
	Стеариновая кислота	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
	Олеиновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
	Цетиловый спирт	$\text{CH}_3(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_{14}\text{CH}_2\text{OH}$
	Олеиновый спирт	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$
Антизадирные присадки	Осерпечное жировое масло	Сульфид осерпечного жирового масла
	Трикрезилфосфат	
	Трибутилфосфит	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}$
	Дибензилдисульфид	
	Диалкилдитиофосфат цинка	

Продолжение табл. 6.4

Класс присадок	Название присадки	Структурная формула
	Хлорированный парафин	Хлорид парафина $\text{CH}_3(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_n\text{CH}_2(\text{Cl}, 40\%)$
	Пентадорметиластеарат	Хлорид соединения $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_3$ (5 атомов Cl на 1 моль)

жество соединений, которые в целом подразделяются на два класса — вещества первого из них способствуют улучшению основных смазочных характеристик базовой среды, а соединения, относящиеся ко второму классу, часто еще называемые антизадирными присадками, обеспечивают смазочное действие за счет образования пленок при повышенных скоростях и контактных нагрузках, например, в таких узлах, как тяжело нагруженные зубчатые передачи.

Примеры присадок обоих классов представлены в табл. 6.4 [11]. Здесь же приведены и структурные формулы этих соединений. Так, в частности, представителями первого класса присадок, улучшающими смазочные характеристики масел, являются такие эфиры, как бутилстеарат, и такие кислоты и спирты, как олеиновая кислота и цетиловый спирт. К антизадирным присадкам относятся трикрезилфосфат, дибензилдисульфид и диалкилдитиофосфат цинка. Последние три присадки наиболее широко используются в современной технике в тех случаях, когда необходимо обеспечить работу узлов трения в жестких нагрузочно-скоростных режимах. Выше уже описывалось взаимодействие трикрезилфосфата с металлическими поверхностями (см. рис. 6.10), а также свойство дибензилдисульфида образовывать защитные пленки на поверхностях в различных газовых средах (см. рис. 6.20). Что касается диалкилдитиофосфата цинка, то в качестве наиболее широко распространенной антизадирной и антизадирной присадкой, он, как и дибензилсульфид, детально исследовался при различных режимах трения.

Долгое время при оценке эффективности присадок довольствовались статическими методами оценки, в которых испытываемые образцы просто погружались в объем масла с данной присадкой. Затем этот объем нагревался до требуемой температуры и после заданной выдержки исследовались поверхности образцов, для того чтобы определить реакционную способность присадки. Статические испытания обладают, однако, существенным недостатком, который обусловлен тем, что в реальных условиях взаимодействие смазочной среды с поверхностью твердого тела протекает при одновременном действии механических факторов, сопровождающемся возникновением в твердом теле напряжений и деформаций. При этом на поверхности контакта и на поверхности раздела твердого

тела со средой выделяется энергия, что приводит к изменениям и в структуре твердого тела и в природе взаимодействия смазочной среды с этим телом. Исключение механического фактора в статических методах оценки свойств смазочных материалов и присадок сплошь и рядом приводит к ошибочным результатам.

Можно проиллюстрировать указанное положение данными, представленными на рис. 6.22 [12]. На этом рисунке приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФ-спектры), снятые с поверхности стального пальца. Первый спектр, соответствующий исходной поверхности, содержит пик адсорбированной серы (рис. 6.22, а). Во втором спектре, снятом после выдержки образца в масле с серосодержащей присадкой, пик серы выражен еще более отчетливо (рис. 6.22, б). В третьем спектре, полученном с поверхности после трения в том же самом масле, кроме первого

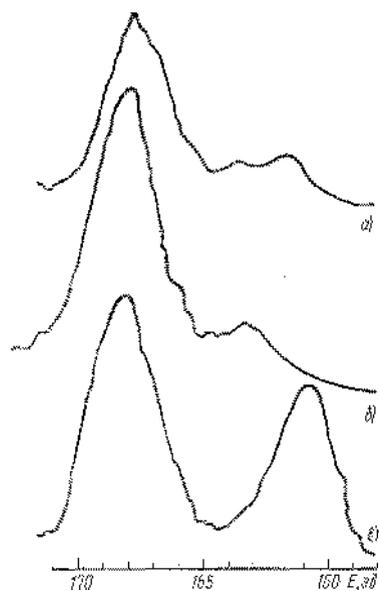


Рис. 6.22. Участок РФ-спектра, соответствующий электронному уровню 2р серы, для стальной поверхности:

а — исходная поверхность; б — поверхность после погружения в масло с серосодержащей присадкой; в — поверхность после трения в масле с серосодержащей присадкой

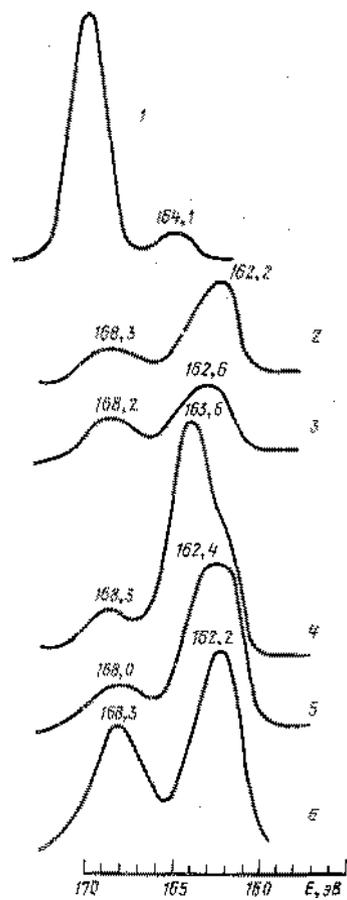


Рис. 6.23. Участок РФ-спектра, соответствующий электронному уровню 2р серы для поверхностей стальных роликов:

1 — поверхность ролика после погружения в вазелиновое масло с дибензилсульфидом; 2 — после испытания роликов в масле под нагрузкой 490 Н; 3 — 980 Н; 4 — 735 Н; 5 — после резания роликов в масле

пика серы появляется еще и второй, в области 161 эВ, соответствующий хемосорбции серы (рис. 6.22, в). Это позволяет сделать вывод о качественном различии в химических реакциях на поверхности стальных образцов при трении по сравнению с простой выдержкой этих же образцов в данной среде.

Более того, как показано Болдуином, из работы которого взяты приведенные спектры [12], при трении на поверхности стали обнаруживается пленка сульфидов, которая отсутствует в статических испытаниях. Причиной столь различных результатов является тот факт, что для образования химического соединения с серой на поверхности металла эта поверхность должна быть освобождена от пленок окислов или адсорбированных веществ, а для этого нужно либо применить специальные методы очистки, такие, как очистка тлеющим разрядом, либо подвергнуть поверхность механическому воздействию, разрушающему пленки. Последнее явление и имеет место при трении и изнашивании образцов. В случае же простого погружения образцов в среду их поверхность надежно закрыта пленками от реакционно-способных соединений, в данном случае серосодержащей присадки, и поэтому процесс химической модификации поверхности металла неосуществим.

Данные Болдуина были подтверждены Бердом и Галвином [13], которые также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовали поверхности стальных роликов после их статической выдержки в вазелиновом масле с присадкой дибензилдисульфида и механических испытаний в различных условиях нагружения. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 6.23, где приведены спектры в том же диапазоне энергий, что и на рис. 6.22, соответствующем 2р-состоянию серы. Эти спектры соответствуют простой выдержке образцов в масле с присадкой (кривая 1), контактному нагружению роликов сжимающей силой 490 (2), 980 (3) и 735 Н (4, 5), а также резанию роликов (кривая 6). Сравнение спектров позволяет сделать вывод о существенных различиях в механизме поверхностных реакций при различных видах механического воздействия на металл в реакционно-способной среде.

Как и на приведенном ранее рис. 6.22, в случае простого погружения металла в масло с присадкой, спектр качественно отличается от спектров, полученных при контактном нагружении и резании. Однако и в последних спектрах есть некоторые различия, являющиеся следствием изменения концентрации продуктов реакций на поверхностях при разных нагрузках и некотором различии в характере механического воздействия на образцы при резании. Тем не менее принципиальные различия отмечаются лишь между спектрами, полученными без и в результате механических воздействий на металлическую поверхность, взаимодействующую с активной средой.

Данные РФЭС свидетельствуют о том, что серосодержащие присадки, взаимодействуя с поверхностью металла, подвергнутой механическому воздействию, образуют пленки, содержащие сульфиды, сульфаты и окислы металла. Состав поверхностной пленки

может меняться в зависимости от интенсивности механического воздействия: она может содержать только окислы (при мягких режимах изнашивания) или только сульфиды, или смесь окислов и сульфидов, а в некоторых случаях даже сульфатов. Нагрузочно-скоростной режим при этом как бы управляет химией поверхностных реакций.

Как ясно из приведенных выше примеров, применение высокочувствительных методов анализа в исследовании поверхностей позволяет проследить за изменениями в составе поверхностных пленок даже в тех случаях, когда этот состав быстро меняется в зависимости от вида и интенсивности воздействия на пленки. Однако при использовании этих мощных физических методов следует помнить о возможности действия самого прибора на исследуемую поверхность и связанных с этим действием побочных эффектов. Так, пучок электронов, используемый в оже-спектроскопии, при падении на поверхность твердого тела может вызвать десорбцию молекул органических веществ, поскольку он, ускоряясь при напряжении 1500—3000 В, обладает достаточной для десорбции энергией. При определенных условиях электронным пучком можно очистить поверхность от всех или части адсорбированных веществ и, таким образом, получить ошибочные результаты при трактовке данных оже-анализа. Поэтому требуется определенная осторожность и не только точное знание возможностей метода, но и того действия, которое он оказывает на исследуемый объект.

Пример такого побочного действия прибора на объект исследования приведен на рис. 6.24, на котором представлены данные оже-анализа поверхностей вольфрамового и молибденового дисков после скольжения по ним алюминиевого ползуна под различными нагрузками в условиях граничной смазки раствором диалкилдитиофосфата цинка в гексане. Относительная концентрация цинка на одном и

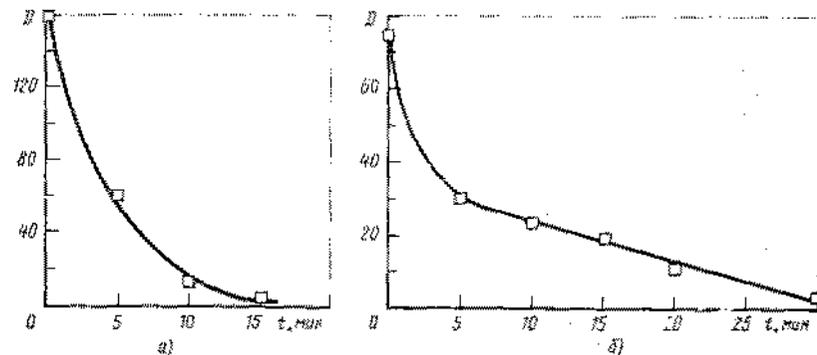


Рис. 6.24. Кинетика десорбции цинка под действием пучка оже-электронов (ток 10 мкА, напряжение 1360 В) с поверхности вольфрама (а) и молибдена (б), истираемых в контакте с алюминием под нагрузкой 3 и 16 Н соответственно, при скорости 30 см/мин и температуре 23°C в гексане, содержащем 10% (по массе) диалкилдитиосульфида цинка

том же участке рабочей поверхности исследуемого металла после трения представлена в функции длительности облучения поверхности электронным пучком оже-анализатора. Если сразу же после трения эта концентрация сравнительно велика (рис. 6.24, а), то достаточно выдержать образец из вольфрама в анализаторе 5 мин, как она падает почти в 3 раза, а после 15 мин цинк практически удаляется с поверхности. Не придавая значений десорбирующему действию электронного пучка, мы можем получить совершенно различные данные о концентрации цинка на поверхности, а следовательно, и прийти к ошибочным выводам о характере взаимодействия смазочного материала и металла при трении.

Аналогичный десорбирующий эффект электронного пучка наблюдается и при оже-анализе поверхности молибдена, хотя время, в течение которого пучок полностью десорбирует цинк, несколько больше. Таким образом, в подобной ситуации проявляется недостаток оже-анализа, который необходимо учитывать при интерпретации его результатов. Однако отмеченный недостаток может быть в ряде случаев использован для анализа состава поверхностных пленок. В частности, тот же диалкилдитиофосфат цинка кроме цинка содержит еще серу и фосфор, которые также обнаруживаются на поверхностях металлов, смазываемых маслом с этой присадкой.

Исследование участков оже-спектра, соответствующих этим элементам, показало, что ни сера, ни фосфор не десорбируются под действием электронного пучка, что говорит о недостаточности его энергии для разрыва связей атомов серы и фосфора с поверхностью металла, тогда как для разрыва связи цинка ее вполне хватает. Этот результат может быть использован для качественной оценки прочности связи того или иного элемента с поверхностью твердого тела. Варьируя энергию пучка, можно тем самым изменять степень его воздействия на поверхностные соединения, а по результату этого воздействия судить о сравнительной прочности связей в них.

Существуют методы, позволяющие избежать десорбирующего действия электронного пучка при оже-анализе в тех случаях, когда подвергнутые исследованию соединения обладают малой стабильностью и низкой прочностью связи с поверхностью. Самым простым из этих методов является относительное перемещение пучка и исследуемой поверхности таким образом, чтобы пучок не фокусировался постоянно на одном и том же участке. Такое перемещение можно осуществить, двигая сам пучок по поверхности образца, либо образец относительно пучка.

Задание относительного перемещения пучка и исследуемой поверхности может быть успешно использовано в экспериментах по прямому контролю состава поверхностных пленок в испытаниях на трение и изнашивание. При этом само устройство для испытаний помещается в камеру анализирующего прибора. Например, помещая в камеру оже-анализатора диск со следом изнашивания на нем и вращая диск таким образом, чтобы электронный пучок перемещался вдоль дорожки трения, можно получить сигнал, усреднен-

ный по всей поверхности дорожки трения, а это позволяет избежать ошибок, связанных с какими-либо локальными отклонениями состава поверхности.

Такую методику исследования применил Пеппер при изучении взаимодействия поливинилхлорида со стальной поверхностью [14]. В его экспериментах было обнаружено, что хлор в молекуле поливинилхлорида чувствителен к действию электронного пучка. Чтобы исключить влияние пучка на результаты анализа состава поверхностных пленок в опытах Пеппера, фрикционная пара помещалась в камеру оже-спектрометра и при вращении диска электронный пучок как бы сканировал поверхность диска. Результаты опытов Пеппера представлены на рис. 6.25, на котором приведены два оже-спектра, соответствующие покою и движению диска. В исходном положении до начала движения в спектре фиксируется относительно слабый пик хлора при 180 эВ и сильный пик углерода при 270 эВ (рис. 6.25, а). После начала движения интенсивность пика хлора в спектре растет, а интенсивность пика углерода снижается. Это снижение вызвано экранирующим действием хлора, который как бы маскирует часть оже-электронов, испускаемых углеродом. Методика, примененная в описанных опытах, позволила не только исключить побочное десорбирующее действие электронного пучка на поверхностную пленку, но и дала возможность оценить сравнительную прочность связей хлора и углерода с поверхностью и характер этих связей. Сравнение спектров рис. 6.25, а и б приводит к выводу о том, что именно углерод связан с поверхностью стали, а хлор, в свою очередь, связан с углеродом. Этим объясняется и его относительно большая неустойчивость под действием электронного пучка, а также экранирующее действие по отношению к углероду в оже-спектре.

Схожие результаты были получены Пеппером при исследовании пленок переноса ПТФЭ, образующихся при трении этого полимера по поверхности металла. Появление пленки фиксируется уже при первом же проходе полимерного ползуна по стальной поверхности. Однако, как и у поливинилхлорида, фтор из поверхностной пленки десорбируется электронным пучком. Логичен поэтому вывод о том, что и у ПВХ и у ПТФЭ в прочную связь с металлической поверх-

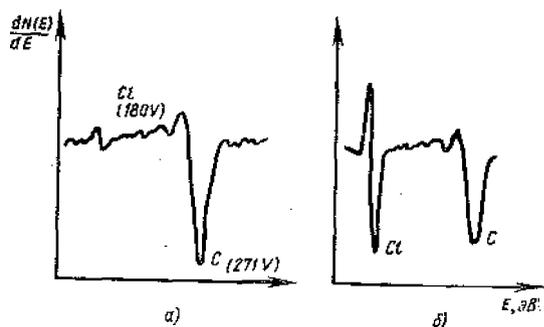


Рис. 6.25. Участки оже-спектров поверхности стального диска, покрытого полихлорвинилом из раствора в тетрагидрофуране, до (а) и после (б) перемещения диска относительно электронного пучка (ток 1 мкА) со скоростью 0,03 см/с

ностью вступают атомы углерода, а атомы галогенов, не образуя такой связи, весьма неустойчивы на поверхности.

Указанный вывод подтверждается еще и тем обстоятельством, что в случае образования связей между галогенами и поверхностью металла, результатом этих связей были бы прочные неорганические соединения, обладающие высокой термодинамической стабильностью. Устойчивость таких соединений уже обсуждалась в этой главе и вполне очевидно, что электронный пучок, используемый в оже-анализе, не смог бы их разрушить. Поэтому объяснение образования поверхностных пленок при трении галогеносодержащих полимеров за счет углеродных связей является вполне обоснованным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avitzur, B.; and Kohser, R. A.: Disk and Strip Forging for the Determination of Friction and Flow Strength Values. ASLE Trans., vol. 21, no. 2, Apr. 1978, pp. 143—151.
2. Hardy, W. B.: Collected Scientific Papers. The University Press (Cambridge, England), 1936. See Papers No. 37 (1919), No. 39 (1920), No. 41 (1922), No. 42 (1922), No. 43 (1923), No. 44 (1925), No. 46 (1925), No. 50 (1926), and No. 57 (1928).
3. Owens, R. S.; and Barnes, W. J.: The Use of Unsaturated Hydrocarbons as Boundary Lubricants for Stainless Steels. ASLE Trans., vol. 10, no. 1, Jan. 1967, pp. 77—84.
4. Bowden, F. P.; and Tabor, D.: Friction and Lubrication of Solids. Oxford Clarendon Press (London), 1950, p. 40. (Есть русский перевод: Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. М., Машиз, 1980, 152 с.)
5. Shafrin, E. G.; and Murday, J. S.: Auger Compositional Analysis of Ball Bearing Steels Reacted with Tricresyl Phosphate, ASLE Trans., vol. 21, no. 4, Oct. 1978, pp. 329—336.
6. Bertolini, J. C.; Dalmai-Imelik, G.; and Rousseau, J.: Benzene Adsorption on Nickel (100) and (111) Faces Studied by LEED and High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. Surface Sci., vol. 67, no. 2, Oct. 1977, pp. 478—488.
7. Lurie, P. G.; and Wilson, J. M.: The Diamond Surface. I: The Structure of the Clean Surface and the Interaction with Gases and Metals. Surface Sci., vol. 65, 1977, pp. 453—476.
8. Fischer, T. E.; Kelemen, S. R.; and Bonzell, H. P.: Adsorption of Acetylene and Benzene on the Platinum (100) Surface. Surface Sci., vol. 64, 1977, pp. 157—175.
9. Llopis, J.; et al.: Surface Reactions of Iron with Hydrocarbon Solutions of Organic Sulphides. Corrosion Sci., vol. 4, no. 1, Mar. 1964, pp. 27—49.
10. Coy, R. C.: Discussion of the Paper — Element Concentration Analysis of Films Generated on a Phosphor Bronze Pin Worn Against Steel under Conditions of Boundary Lubrication by M. H. Jones. ASLE Trans., vol. 21, no. 2, Apr. 1978, pp. 107—108.
11. Kawai, N.; et al.: The Frictional Characteristics of Mineral Oils in Sheet Metal Drawing. Bull. Jap. Soc. Mech. Eng., vol. 15, no. 83, 1972, pp. 635—641.
12. Baldwin, Bernard A.: Chemical Characterization of Wear Surfaces Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Lubr. Eng., vol. 32, no. 3, Mar. 1976, pp. 125—130.
13. Bird, R. J.; and Galvin, G. D.: The Application of Photoelectron Spectroscopy to the Study of E. P. Films on Lubricated Surfaces. Wear, vol. 37, 1976, pp. 132—167.
14. Pepper, S. V.: Sliding of Polyvinylchloride on Metals Studied by Auger Electron Spectroscopy. NASA TN D-7533, 1974.

ВЛИЯНИЕ ПЛЕНОК НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

То, что пленки на поверхностях твердых тел влияют на их механическое состояние, отмечалось еще много лет назад. Поскольку при этом меняются механические свойства материала поверхностных слоев, очевидно, должна существовать фундаментальная взаимосвязь между действием пленок и трибологическими характеристиками поверхности, которые во многом определяются механическими свойствами.

Изменение механических свойств поверхностного слоя в присутствии пленок обнаруживали в экспериментах. Так, А. Ф. Иоффе в 20-х годах наблюдал влияние воды или водяного пара на деформацию галогидных кристаллов, в частности хлористого натрия. При этом он обнаружил, что присутствие воды резко снижает хрупкость кристаллов, позволяя их пластически деформировать, тогда как в сухом воздухе пластичность у этих кристаллов практически не наблюдается [1]. Эффект, обнаруженный А. Ф. Иоффе был, им объяснен действием пленки воды на поверхностный слой кристалла.

В 30-е годы Роско обнаружил, что окисные пленки на некоторых металлах, например кадмии, вызывают упрочнение этих металлов [2].

П. А. Ребиндером в 20-е и 30-е годы было показано, что присутствие некоторых органических кислот на поверхностях твердых

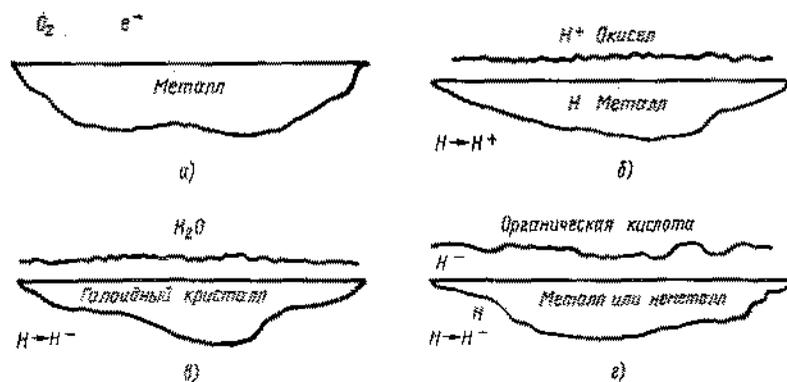


Рис. 7.1. Действие поверхностных пленок на механическое состояние поверхности:

а — эффект Крамера; б — эффект Роско; в — эффект Иоффе; г — эффект Ребиндера

тел вызывает пластификацию и снижение прочности этих тел [3]. В 1950 г. Крамер наблюдал подобный же эффект при действии кислот на поверхность кристаллов. Он выдвинул предположение о том, что на поверхности образуются химические соединения. Поскольку образование таких соединений нельзя было объяснить обычными химическими реакциями, Крамер предположил, что инициаторами реакций являются электроны, испускаемые поверхностью при деформации (экзоэлектроны). Эти экзоэлектроны служат источником энергии, необходимой для протекания поверхностных реакций и образования соединений, изменяющих механические свойства поверхностного слоя [4].

Эффекты, связанные с действием поверхностных пленок на твердых телах, схематически представлены на рис. 7.1.

7.1. ЭФФЕКТ КРАМЕРА

Эффект, названный его именем. Крамер обнаружил при исследовании изменения степени наклепа поверхностных слоев у кристаллов алюминия и меди, испытываемых в минеральных маслах с добавками различного количества стеариновой кислоты. Крамер полагал, что такие жирные кислоты, как стеариновая, вступая в реакцию с поверхностью металла, образуют металлические мыла, которые в последующем растворяются или десорбируются в окружающую среду. Скорость растворения при этом зависит от скорости протекания реакции между кислотой и поверхностью металла. Однако в опытах с алюминием и медью в вазелиновом масле, в которое сразу же добавляли стеарат металла, вышеуказанное предположение не подтвердилось. Более того, эффект не наблюдался и на золоте. Известно, что на золоте мыла практически не образуются из-за очень высокой энергии активации реакции. Однако, Крамер наблюдал изменение степени наклепа у золота в вазелиновом масле с добавкой стеариновой кислоты. Он предположил, что причиной проявления эффекта являются электроны, эмитируемые с поверхности при деформации металла (так называемые экзоэлектроны). Эти экзоэлектроны, взаимодействуя с молекулами стеариновой кислоты, инициируют образование стеарата металла.

На протяжении долгого времени другие исследователи наблюдали эмиссию экзоэлектронов с поверхностей металлов в процессах их деформации, механической обработки, резания и шлифования. Эта эмиссия была исследовательским курьезом, и считали, что ее причиной является деформация поверхностного слоя металла.

Однако Ферранте, проводя эксперименты с наклепанными и отожженными монокристаллами магния в вакууме, обнаружил, что чистые металлические поверхности не эмитируют экзоэлектроны [5]. Ни деформация, ни очистка сама по себе не вызывали экзоэлектронной эмиссии в вакууме и, следовательно, не могли служить ее причиной. Картина качественно менялась, если в вакуумной камере появлялся кислород даже в малой концентрации. В его при-

существовании с поверхностью наблюдалась экзоэлектронная эмиссия, причем ее интенсивность не зависела от того, была ли поверхность кристалла наклепана или отожжена. С ростом концентрации кислорода интенсивность экзоэлектронной эмиссии росла, и, наконец, после некоторого времени, когда поверхность покрывалась слоем кислорода, экзоэлектронная эмиссия прекращалась [5].

Данные Ферранте представлены на рис. 7.2, где сила тока экзоэмиссии и давление кислорода в среде приведены в зависимости от времени. В начальной стадии введения кислорода в камеру наблюдается резкий рост числа экзоэлектронов, имитируемых с поверхности (первый пик на графике экзоэмиссии вблизи начала координат). Затем ток экзоэмиссии резко падает, и после некоторой паузы наблюдается еще один, более слабый ее пик. В дальнейшем по мере добавления кислорода в камеру сила тока экзоэмиссии стабилизируется, после еще некоторого времени начинает уменьшаться.

Первый большой и резкий подъем интенсивности экзоэлектронной эмиссии объясняется адсорбцией кислорода на поверхности магния. В процессе образования пленки на поверхности освобождается энергия, которая посредством эмиссии экзоэлектронов уходит в окружающую среду. Затем адсорбированный на поверхности кислород вступает в реакцию образования оксид магния и при этом наблюдается новый всплеск экзоэлектронной эмиссии (ему соответствует второй, более слабый пик на рис. 7.2). В дальнейшем вся поверхность покрыта оксидом и интенсивность экзоэмиссии убывает.

Оже-электронный спектр, снятый для поверхности монокристалла магния, подвергнутой действию кислорода в вакууме, представлен на рис. 7.3 в сравнении со спектром такой же поверхности в отсутствие кислорода. Кривая 1 на этом рисунке соответствует усло-

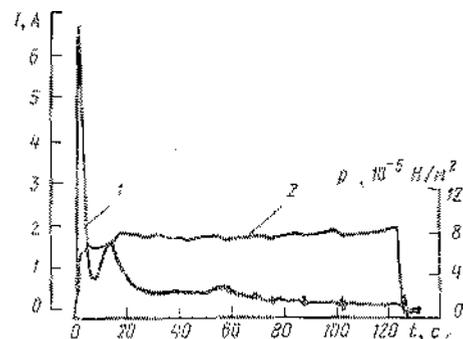


Рис. 7.2. Экзоэмиссия с поверхности магния при выдержке в кислороде при $8 \cdot 10^{-3}$ Па:

1 — ток экзоэмиссии; 2 — давление кислорода [5]

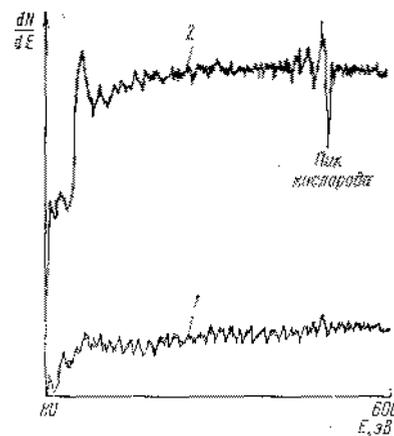


Рис. 7.3. Оже-спектры для поверхности магния после очистки и отжига при $300^\circ C$ (1) и после выдержки в кислороде, равной $6,5 \cdot 10^{-3}$ Па · с (2)

виям испытаний, представленным на рис. 7.2, когда поверхность покрыта слоем кислорода.

Данные, приведенные на рис. 7.2 и 7.3, свидетельствуют о том, что причиной экзоэлектронной эмиссии с поверхности твердого тела является не деформация этой поверхности, а ее взаимодействие с окружающей средой. В примере с магнием такой средой служит кислород и при его взаимодействии с поверхностью (вначале хемосорбции, а затем реакции окисления) наблюдается освобождение энергии в форме эмиссии экзоэлектронов.

Не только кислород может выступать в качестве активной внешней среды, необходимой для проявления экзоэлектронной эмиссии. Тем не менее, основным является тот факт, что природа экзоэлектронной эмиссии — это химические процессы, а не деформация или механическая обработка, сопровождающиеся образованием свежей поверхности твердого тела, как предполагали Крамер и многие другие ученые*.

7.2. ЭФФЕКТ РОСКО

Вторым эффектом, обусловленным действием пленок на механические свойства твердых тел, является эффект Роско, обнаруженный этим ученым при оценке влияния окисных пленок на микротвердость монокристаллов кадмия [2]. Роско наблюдал рост твердости поверхностного слоя металла в присутствии оксида. Этот эффект весьма важен для подвижных сопряжений, работающих в различных условиях трения.

Эффект Роско отчетливо наблюдается и у такого металла, как цинк [6]. Например, при скольжении индентора по базовой плоскости монокристалла цинка в случае отсутствия оксида наблюдается пластическая деформация [7]. В тех же условиях трения на окисленной поверхности образуются следы двойникования. Таким образом, механизмы фрикционного взаимодействия в данных двух ситуациях различны, причем в присутствии оксида деформация незначительна.

Эти результаты представлены на микрофотографиях (рис. 7.4). На рис. 7.4, а отчетливо виден след скольжения, полученный на поверхности скола кристалла цинка, защищенного от окисления гексадеканом. На рис. 7, б скольжение происходило по окисленной поверхности цинка. На ней видны серии тонких линий, перпендикулярных к направлению скольжения. Это линии при большом увеличении оказываются следами двойникования, образующимися при деформации кристалла. При этом отсутствует след скольжения, характерный для свободной от оксида поверхности. Это свидетельствует о том, что пленка оксида ограничивает масштаб пла-

* Вопрос о природе экзоэлектронной эмиссии до настоящего времени окончательно не разрешен. Более подробные сведения о ее источниках при трении можно найти в работе [9] списка доп. лит.

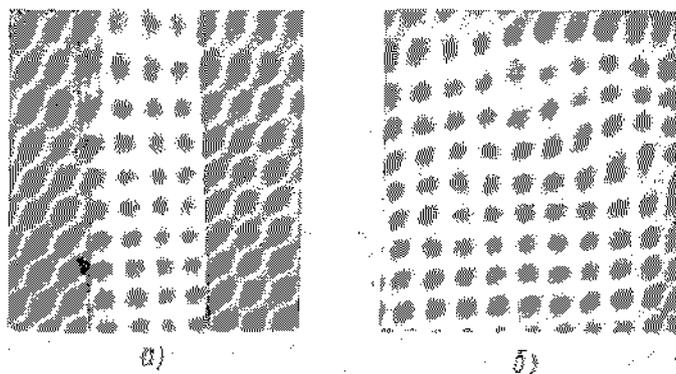


Рис. 7.4. Следы деформации на поокисленной (а) и окисленной (б) поверхности цинка (0001) в гексадекане при скольжении под нагрузкой 2 Н

стической деформации кристалла, что равносильно возрастанию твердости поверхностного слоя. Хотя эффект Роско первоначально был обнаружен для окисных пленок (окись кадмия на кадмии или окись цинка на цинке, как было показано на рис. 7.4), тем не менее этот эффект проявляется и при появлении пленок других веществ на твердых телах.

По всей видимости, одним из наиболее пластичных материалов, используемых в трибологической практике, является золото, которое очень легко деформируется. Поэтому на золоте весьма удобно наблюдать эффект Роско. Хотя оно не окисляется, но образует галогидные соединения, например хлорид золота, который так же, как и окислы на других металлах, упрочняет поверхность золота. При скольжении по поверхности золота, покрытой его хлоридом, наблюдается образование трещин, которые отсутствуют при скольжении по поверхности золота, свободной от пленок.

След от индентора, оставленный на поверхности монокристалла золота, покрытой пленкой хлорида, хорошо виден на микрофотографиях (рис. 7.5). Если при малом увеличении (верхняя фотография) трещины в зоне следа почти не видны, то при большем увеличении (нижний снимок) эти трещины отчетливо различимы. Они начинаются на поверхности и распространя-

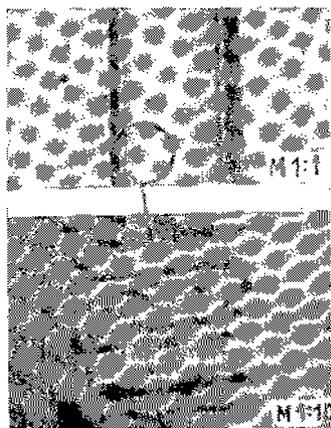


Рис. 7.5. Трещины на поверхности монокристалла золота, покрытого пленкой хлорида при скольжении в направлении (110), под нагрузкой 2 Н при скорости 0,005 мм/с и температуре 20°C

ются в глубь материала, будучи ориентированы перпендикулярно к направлению скольжения. В данной ситуации упрочняющее действие хлорида проявляется в том, что пластичность золота снижается и становится возможным появление трещин разрушения, которые на поверхности пластичного золота обычно отсутствуют.

7.3. ЭФФЕКТ ИОФФЕ

Третьим из поверхностных эффектов, представленных на рис. 7.1, является эффект Иоффе, который наблюдается, например, в присутствии водных пленок на поверхности галогидных кристаллов. Такой обычно очень хрупкий материал, как хлористый натрий (поваренная соль), становится очень пластичным. Брусок из соли, изгибаемый на воздухе, обычно разрушается на куски. Однако, если изгибать этот брусок во влажном воздухе, то перед разрушением можно наблюдать некоторый изгиб и деформацию. В водном растворе эту же пластинку можно согнуть как кусок пластилина без следов разрушения вещества. Это свидетельствует о том, что зарождение трещин на поверхности блокируется в присутствии поверхностно-активных веществ (в данном случае воды). Вода предотвращает не только образование трещин, но и распространение уже существующих. Таким образом, эффект в целом проявляется как изменение твердости материала, например рост пластичности галогидных кристаллов в присутствии поверхностных пленок. Хотя эффект первоначально наблюдался у щелочно-галогидных кристаллов, он проявляется и у других твердых тел, например окислов магния и алюминия, чувствительных к присутствию воды на их поверхностях.

Примером, иллюстрирующим проявление эффекта Иоффе, могут служить данные Уэстбука и Йоргенсона, приведенные на рис. 7.6 [8]. На этом рисунке твердость окиси магния представлена в зависимости от времени индентирования при комнатной температуре в двух средах: осушенном толуоле и влажном воздухе. Изучение этих зависимостей показывает, что вода на поверхности окиси магния существенно снижает твердость последней. Это снижение твердости проявляется очень заметно и растет со временем выдержки, свидетельствуя о пластичности окиси магния под индентором. При времени индентирования более 100 с твердость снижается почти на 100%. При этом материал деформируется пластически, тогда как в толуоле вдавливание индентора приводит к появлению поверхностных трещин при отсутствии деформации.

Данные, приведенные на рис. 7.6, говорят о том, что эффект Иоффе весьма заметно сказывается на механических свойствах поверхностей твердых тел в контакте. Такое изменение механических свойств дает основание полагать, что и триботехнические характеристики твердых тел в условиях проявления эффекта Иоффе могут существенно изменяться. Указанный эффект приводит к повышению пластичности поверхностного слоя, наряду с подавлением зарождения

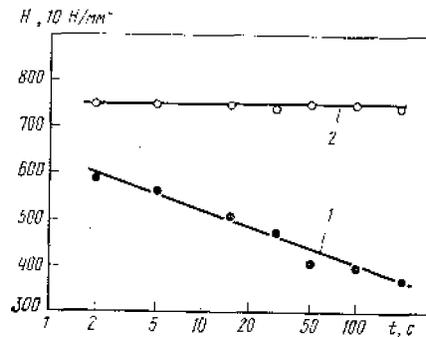


Рис. 7.6. Зависимость микротвердости поверхности окиси магния во влажном воздухе (1) и осушенном толуоле (2) от времени при температуре 23°C [8]

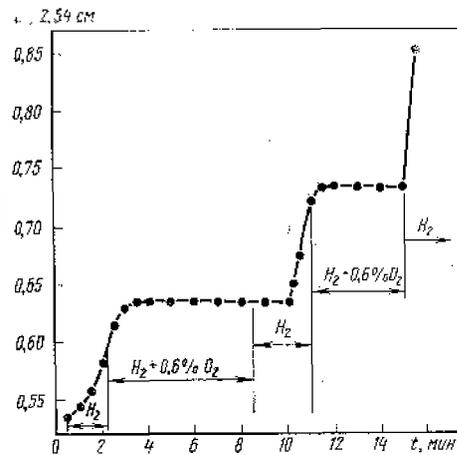


Рис. 7.7. Зависимость длины трещин в высокопрочной стали от времени выдержки в различных средах [9]

дения и роста трещин разрушения, поскольку скорость распространения трещин в материале резко снижается. Средой, в которой реализуется эффект Иоффе, могут быть не только вода, но и некоторые другие вещества. Так, в частности, кислород влияет на разрушение сталей, затормаживая в них рост трещин. Иллюстрацией этого влияния может служить рис. 7.7, на котором рост трещин в высокопрочной стали представлен в виде функции времени выдержки в различных окружающих средах.

На данном рисунке кинетика изменения длины трещины показана для стали в среде водорода и в водороде с добавкой 0,6% кислорода. В чистом водороде длина трещины растет во времени. Если же в водород добавляется немного кислорода, то рост трещины приостанавливается после некоторого небольшого промежутка времени. Если доступ кислорода снова перекрыть, то снова после некоторой задержки трещина начинает расти. Эта закономерность повторяется и при дальнейших циклах выдержки. Таким образом, в данной ситуации кислород становится эффективным ингибитором разрушения высокопрочной стали. Для других материалов существуют другие вещества, которые, находясь в окружающей среде, реализуют эффект Иоффе.

7.4. ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА

Последним из обсуждаемых поверхностных эффектов, схематически представленных на рис. 7.1, является эффект, названный именем открывшего его П. А. Ребиндера [3]. Ребиндер установил, что

добавка некоторых органических кислот к вазелиновому маслу увеличивает пластичность смазанных поверхностей твердых тел (металлов и неметаллов), степень их деформации и, таким образом, снижает твердость поверхностных слоев этих тел. Широкие исследования, проведенные Ребиндером и его учениками, показали, что у большинства материалов в той или иной степени проявляется эффект действия поверхностно-активных веществ (эффект адсорбционного снижения прочности).

Некоторые ученые испытывали затруднения при воспроизведении результатов Ребиндера и его коллег. Однако тот факт, что присутствие органических соединений на поверхности влияет на ее механическое состояние, не подвергается сомнению. Указанный эффект наблюдается не только для органических кислот, поскольку и другие вещества, например спирты, его вызывают. Классическим примером проявления эффекта адсорбционного снижения прочности являются опыты Гросскройца по растяжению пленок окиси алюминия в вакууме и на воздухе, содержащем влагу [10]. В этих опытах использовались пленки окисла толщиной 0,3 мкм (3000 Å), отделенные от основного металла. Гросскройц обнаружил существенные различия в характере пластической деформации пленок для вышеуказанных двух типов окружающей среды. Так, пленка на воздухе легче деформировалась при одном и том же напряжении, чем в вакууме, а это свидетельствует о явно выраженном действии адсорбата на механические характеристики поверхностного слоя материала (рис. 7.8).

Ребиндер обнаружил, что органические вещества снижают сдвиговую прочность и твердость

сдвиговую прочность и твердость

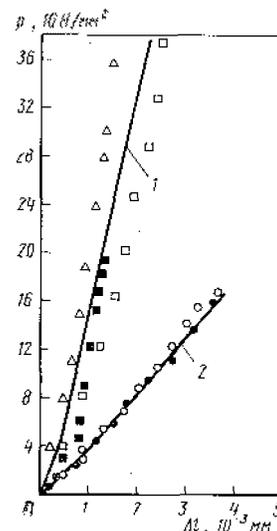


Рис. 7.8. Влияние окружающей газовой среды на разрывную прочность окиси алюминия: 1 — вакуум ($1,33 \cdot 10^{-6}$ Па); 2 — воздух [10]

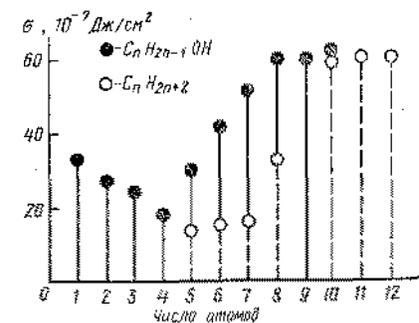


Рис. 7.9. Свободная поверхностная энергия при раскалывании монокристаллов нафталина в жидких углеводородных средах с различным числом атомов углерода в цепи: черные кружки — спирты с формулой $C_n H_{2n+1} OH$; светлые кружки — насыщенные углеводороды с формулой $C_n H_{2n+2}$ [11]

металлов и неметаллов, включая и органические твердые тела. Так, некоторые органические монокристаллы оказались очень чувствительными к присутствию углеводородов, и их поверхностная прочность зависела от природы адсорбированного углеводорода. В частности, при исследовании раскалывания органических кристаллов нафталина поверхностная энергия снижалась в различной степени в зависимости от вида адсорбированного поверхностно-активного вещества и длины его молекулярной цепи. Некоторые экспериментальные данные Ребиндера и его коллег приведены на рис. 7.9, на котором свободная поверхностная энергия плоскостей скола монокристаллов нафталина представлена в зависимости от числа атомов в молекулярной цепи (от 1 до 12) у двух гомологических рядов насыщенных углеводородов и спиртов. Наибольшее снижение прочности, как видно из рис. 7.9, наблюдается для бутилового спирта, т. е. при четырех атомах углерода в молекулярной цепи поверхностная энергия снижается в наибольшей степени. Далее при увеличении числа атомов в цепи отмечается возрастание прочности монокристаллов.

7.5. СУММИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭФФЕКТОВ

Некоторые итоговые данные по важным с трибологической точки зрения механическим характеристикам, подверженным влиянию поверхностных эффектов, приведены на рис. 7.10 и 7.11.

На рис. 7.10 представлена типичная кривая напряжения — деформации для материала в обычном состоянии, с пленкой поверхностно-активного вещества на поверхности (эффект Ребиндера) и с пленкой окисла (эффект Роско). Вышеназванные эффекты принципиально отличаются друг от друга по отношению к нормальному состоянию, так как один из них упрочняет поверхность (эффект Роско), а другой размягчает (эффект Ребиндера). Соответственно напряжения, необходимые для достижения одной и той же пластической деформации в первом случае выше, чем в нормальных условиях, а во втором ниже.

Анализируя фрикционные характеристики поверхностей, на которых реализуются данные эффекты, можно видеть также существенные различия в их поведении. На рис. 7.11 приведены данные о трении и изнашивании монокристаллов цинка, полученные в трех режимах испытаний: сухое трение по свежесколотой плоскости (соответствует нормальным условиям на рис. 7.10), окисленной поверхности (соответствует эффекту Роско), и поверхности, смазанной 5%-ным водным раствором соляной кислоты (эффект Ребиндера). Исследование следа изнашивания рубинового шарика на поверхности монокристалла цинка показало, что ширина этого следа минимальна для окисленной поверхности, которая подверглась упрочнению по механизму эффекта Роско. При нанесении поверхностно-активного вещества ширина следа изнашивания максимальна, а при сухом трении наблюдается среднее значение износа, соот-

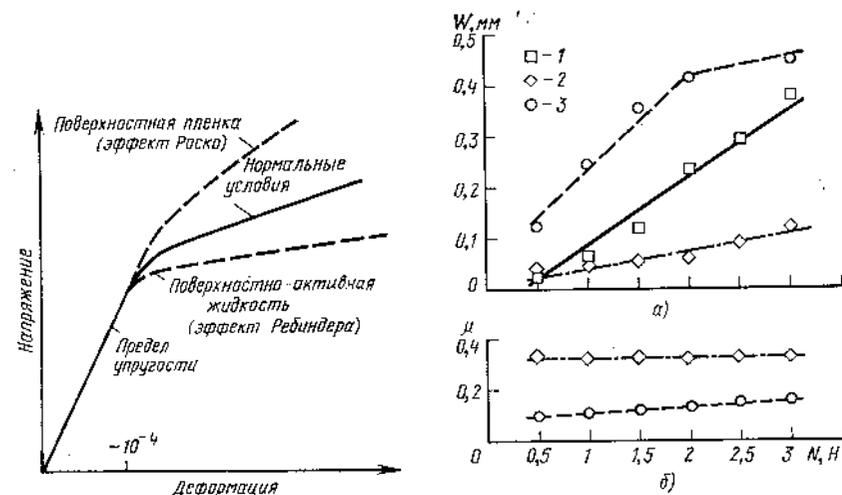


Рис. 7.10. Схематическое представление поверхностных эффектов

Рис. 7.11. Ширина следа износа (а) и коэффициент трения (б) рубинового шарика, скользящего по поверхности монокристалла цинка (0001) в направлении (1010):

сухое трение; 1 — по плоскости скола; 2 — по окисленной поверхности; 3 — по поверхности, покрытой 5%-ным раствором соляной кислоты в воде. Скорость скольжения 0,023 мм/с, температура 23°C, среда — сухой аргон

ветствующее нормальному режиму. Поэтому данные по износу (рис. 7.11, а) находятся в полной корреляции с данными по напряженно-деформированному состоянию (рис. 7.10).

Коэффициент трения минимален в случае, когда на поверхности находится поверхностно-активное соединение, поскольку при этом снижаются сопротивление сдвигу по сравнению с трением по окисной пленке (рис. 7.11, б). Водный раствор действует как смазочное вещество, снижающее трение в контакте рубина с кристаллом цинка. Поэтому и у коэффициента трения наблюдается корреляция с механическими характеристиками поверхностного слоя. В общем случае эффект Ребиндера наблюдается для поверхностно-активных жидкостей (основные гомологические ряды углеводородов, их спирты, вода) и некоторых других органических соединений, включая органические кислоты. При этом обычно присутствие поверхностно-активного вещества увеличивает пластичность материала. Однако не все материалы ведут себя сходным образом.

Например, известково-натриевое стекло в вакууме и на воздухе, содержащем влагу, ведет себя совершенно не так, как можно было бы предвидеть. Большинство металлов, а также и такие керамические материалы, как окись алюминия, в вакууме проявляют более высокий коэффициент трения, чем на воздухе. Стекло же ведет себя по-иному. В вакууме сила трения в контакте с чистой поверхностью стекла ниже, чем в контакте с поверхностью стекла, на ко-

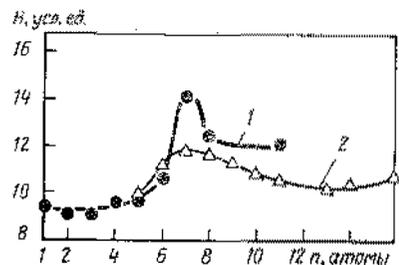


Рис. 7.12. Твердость по Герберту известково-патриевого стекла при смазке н-спиртами (1) и н-алканами (2) в зависимости от числа атомов углерода в углеводородной цепи.

стеклах отмечен эффект повышения твердости при нанесении воды. Такое явление действует противоположно действию эффекта Ребиндера, наблюдаемому у многих других материалов. Пример увеличения твердости показан на рис. 7.12, взятом из работы [12]. Здесь твердость стекла построена в зависимости от числа атомов углерода в молекулах двух гомологических рядов углеводородов и спиртов. Видно, что для н-алканов и н-спиртов наблюдается рост твердости с ростом числа атомов в молекулярной цепи. При семи атомах в молекуле спиртов увеличение твердости максимально, а затем при дальнейшем увеличении числа атомов твердость снова снижается. Таким образом, для известково-патриевого стекла нанесение углеводорода приводит, в противоположность обычному эффекту Ребиндера, к упрочнению поверхностного слоя, сходному с эффектом Роско для металлов, вызванным окислением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ioffe A. F. (Иоффе А. Ф.): The Physics of Crystals. L. V. Loeb, ed., McGraw-Hill Book Co., Inc., 1928.
2. Rostoe R.: The Plastic Deformation of Cadmium Single Crystals. Phil. Mag., vol. 21, 1926, pp. 399—406.
3. Rehbinder P. A. (Ребиндер П. А.), Likhtman V. I. (Лихтман В. И.): Effect of Surface-Active Media on Strains and Rupture in Solids. Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, London, N. 3, 1957, pp. 563—580.
4. Kramer, I. R.: The Effect of Surface-Active Agents on the Mechanical Behaviour of Aluminum Single Crystals. Trans. AIME, vol. 221, no. 5, Oct. 1961, pp. 989—993.
5. Ferrante, J.: Exoelectron Emission from a Clean, Annealed Magnesium Single Crystal During Oxygen Adsorption. Trans. ASLE, vol. 20, no. 4, Oct. 1976, pp. 328—332.
6. Harper, S.; and Cottrell, A. H.: Surface Effects and the Plasticity of Zinc Crystals. Proc. Phys. Soc. (London), Series B, vol. 63, part. 5, 1950, pp. 331—338.
7. Buckley, D. H.: Effect of Surface Films on Deformation of Zinc Single-Crystal Surface During Sliding. Trans. ASLE, vol. 15, no. 2, Apr. 1972, pp. 96—102.

торой присутствует влага. Хемосорбированный водяной пар изменяет механическое состояние стекла и при трении. Это проявляется в увеличении сопротивления сдвигу и деформации, а соответственно увеличению силы трения в контакте. Водородно-гидроксильные связи приводят к увеличению адгезии в контакте. Удаление же поверхностно-активных веществ приводит к тому, что сцепление окисленных поверхностей стекла, состоящих из двуокиси кремния, снижается. Для некоторых углеводородов на

8. Westbrook, J. H.; Jorgensen, P. J.: Indentation Creep of Solids. Trans. AIME, vol. 223, no. 2, Feb. 1965, pp. 425—428. See also Westbrook, J. H.: Environment Sensitive Mechanical Behaviour. A. R. C. Westwood and N. C. Stoloff, eds., Gordon and Breach, 1966, pp. 247—268.

9. Hancock, G. G.; and Johnson, H. H.: Hydrogen, Oxygen, and Subcritical Crack Growth in a High Strength Steel. Trans. AIME, vol. 236, no. 4, Apr. 1966, pp. 513—516.

10. Grosskantz J. C.: The Effect of Oxide Films on Dislocation-Surface Interactions in Aluminum. Surface Sci., vol. 8, 1967, pp. 173—190.

11. Rehbinder P. A. (Ребиндер П. А.), Shehukin E. D. (Шукин Е. Д.): Surface Phenomena in Solids During Deformation and Fracture Processes. Progress in Surface Science, vol. 3, Sidney G. Davidson, ed., Pergamon Press, 1973, pp. 97—188.

12. Einsberger F. M.: Properties of Glass Surfaces. Annual Review of Material Science, vol. 2, R. A. Huggins, ed., 1972, pp. 529—572.

Когда говорят о смазочных материалах, то обычно имеют в виду масла и консистентные смазочные материалы. Однако кроме них и многие твердые тела обладают смазочной способностью, т. е. способностью снижать адгезию, трение и износ в контакте твердых тел. Уже отмечалось выше, окислы, например, вполне могут служить в качестве смазочных материалов, предотвращая схватывание металлов. Существует целый класс твердых веществ намного более эффективных по смазочной способности, чем окислы. Это графит, дисульфид молибдена, диалкогениды таких металлов, как вольфрам, молибден, тантал, ниобий, галоидные соединения, сульфиды и фосфиды металлов. Кроме того, к твердосмазочным, или, как их еще часто называют, самосмазывающимся, материалам относятся полимеры, в особенности такие, как фторопласт, полиэтилен, полиимид, которые широко используются в триботехнике.

Обычно твердосмазочные вещества используют в виде покрытий или добавок к консистентным смазочным материалам*. Так, в частности, только на добавки к смазочным материалам в мире расходуется не менее $4,53 \cdot 10^4$ т (10^8 фунтов) дисульфида молибдена в год. Сейчас твердосмазочные материалы применяются во всех областях техники — от авиационных и космических аппаратов до бытовых приборов и машин. Их используют в прецизионных зубчатых передачах, подшипниках, затворах и даже в системе управления космических кораблей. Способы использования твердосмазочных материалов чрезвычайно разнообразны — от простого нанесения на поверхности аэрозоля до весьма сложных методов плазменного напыления.

Исторически первыми твердосмазочными веществами, видимо, были такие твердые жиры, как свиное и говяжье сало. Сотни лет их использовали для смазывания осей повозок, поскольку применить там жидкий смазочный материал было невозможно без уплотнений, появившихся относительно в недавнее время.

Самые широко используемые сейчас твердосмазочные материалы — графит и дисульфид молибдена — первоначально применялись совсем в ином качестве: для грифелей карандашей. В качестве же смазочного материала графит впервые, по-видимому, был приме-

* Следует отметить, что твердосмазочные материалы широко применяют не только в виде покрытий, но и в качестве добавок в композиты, получаемые методами порошковой металлургии ([21] списка доп. лит.).

нен при горячей обработке сталей давлением. Дисульфид молибдена как смазочный материал использовался еще сотни лет назад. Однако до 1947 г. он применялся печатно. В мировой литературе до 1947 г. насчитывается всего около десятка работ, посвященных использованию твердосмазочных материалов. Однако с 1947 г. по настоящее время число таких работ уже пересалило за 1000, а использованию твердосмазочных материалов в технике были посвящены две международных конференции (1971 и 1978 гг.).

Кристаллическая структура естественного дисульфида молибдена была выявлена Дикерсоном (Dickerson) и Полигом (Paling) в 1923 г. Они же объяснили малое сопротивление сдвигу и хорошие антифрикционные свойства этого твердого смазочного материала особенностями его строения.

В 1925 г. Брэгг (Bragg) идентифицировал структуру графита и объяснил его хорошие смазочные свойства легким сдвигом параллельных друг другу кристаллических плоскостей. Указанные выше исследования показали принципиальный путь поиска твердосмазочных материалов, и в 30-е годы нашего столетия работы в области физики высоких давлений привели к открытию еще целого ряда органических материалов, пригодных для использования в качестве твердосмазочных материалов. В 40-е и 50-е годы исследования кристаллической структуры и сдвиговых свойств веществ, представляющих интерес для триботехники, интенсивно развивались.

Главным фактором обеспечения смазочного действия в контакте твердых тел является формирование пленки с малым сопротивлением сдвигу. При этом шероховатые поверхности твердых тел воспринимают механическую нагрузку на небольшой доле номинальной площади, а сдвиг реализуется в пленке и сопротивление скольжению при этом намного ниже, чем в случае отсутствия пленки на контакте. Пленка твердосмазочного вещества кроме антифрикционного действия обладает и антиизносными свойствами. Поскольку в ее присутствии снижается вероятность разрыва когезионных связей в контактирующих телах, снижается и вероятность изнашивания в контакте. Кроме того, присутствие твердого смазочного вещества снижает и вероятность появления в контактном зазоре твердых частиц изнашивания, обладающих абразивным действием. Перечисленные факторы приводят в итоге к снижению интенсивности и адгезионного и абразивного изнашивания твердых тел.

Твердые смазочные пленки могут использоваться и для предотвращения коррозионного изнашивания. Примером такого использования может служить защитная пленка золота на поверхности окисляющегося металла.

Как уже отмечалось выше, важнейшей характеристикой твердосмазочных веществ является малое сопротивление сдвигу, поскольку эта характеристика находится в прямой корреляции с антифрикционным действием твердосмазочного вещества. Это положение можно иллюстрировать экспериментальными данными, полученными для хлористого, бромистого и йодистого кадмия (рис. 8.1). Со-

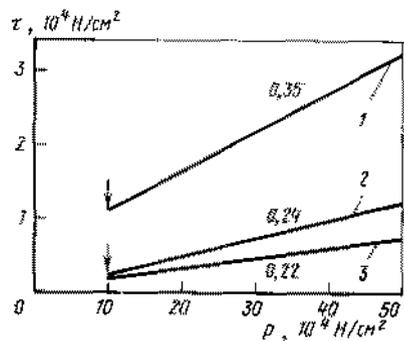


Рис. 8.1. Зависимость сдвиговой прочности слоистых галогенидов кадмия от приложенного давления:

1 — хлоридный кадмий; 2 — бромидный кадмий; 3 — йодистый кадмий

смотрении процесса адгезии ранее уже отмечалось, что он может быть по своей природе как химическим, так и физическим. В случае антизадирных присадок, например серо- и фосфоросодержащих, наблюдается хемосорбция присадок на металле и химическая модификация поверхности за счет образования соединений металла с активными реагентами в присадках. Для твердосмазочных пленок, однако, сцепление с поверхностью носит часто механический характер. Так, у ПТФЭ при трении частицы полимера просто внедряются во впадины поверхностной шероховатости металла. При этом наблюдается эффект, аналогичный эффекту при обработке поверхности мягкого материала напильником, когда рабочая поверхность последнего забивается материалом и он просто скользит по обрабатываемой поверхности.

Тем не менее, даже у таких веществ, как ПТФЭ, обладающих малой сдвиговой прочностью и низкой поверхностной энергией может наблюдаться химическое взаимодействие с металлической поверхностью, если эта поверхность очищена от загрязнений и является ювелирной. Существование таких химических связей обнаруживается, например, методом полевой ионной микроскопии в контакте полимера с металлом. У слоистых же кристаллических твердосмазочных веществ типа графита и дисульфида молибдена хорошее сцепление с подложкой может быть объяснено внедрением острых кромок кристаллитов в ее поверхность.

Существуют методы, с помощью которых можно повысить сцепление твердосмазочного вещества с поверхностью подложки. Для этой цели применяется механическая или химическая обработка поверхности перед нанесением смазочного материала, а также нанесение связующих веществ. Необходимость применения данных методов связана с тем, что твердосмазочные пленки не могут быть такими же подвижными на контакте, как обычные смазочные мате-

противление сдвигу этих веществ увеличивается с ростом приложенного давления. Однако для всех трех веществ относительное расположение зависимостей сопротивления сдвигу от нагрузки соответствует соотношению между коэффициентами трения данных веществ (цифры над кривыми). Поэтому при фиксированной нагрузке можно прогнозировать соотношение коэффициентов трения твердосмазочных веществ по их сопротивлению сдвигу.

Кроме низкого сопротивления сдвигу твердосмазочные материалы должны еще и хорошо сцепляться с поверхностью того тела, на которое их наносят. При рас-

рнаты, и поэтому их антизадирное действие определяется в основном тем, насколько хорошо они будут сцеплены с поверхностью подложки.

Еще одной важной характеристикой для твердосмазочных веществ является термостойкость, поскольку они очень часто применяются при повышенных температурах эксплуатации. Графит и дисульфид молибдена на воздухе работоспособны при температуре до 400°C. Выше этой температуры графит окисляется до двуоксида углерода, а дисульфид молибдена до триоксида молибдена. В вакууме дисульфид молибдена может использоваться и при 750°C. Хорошей термостойкостью обладают керамические покрытия, например эмали, содержащие фториды щелочноземельных металлов, которые обладают смазочной способностью до температуры в 1000°C.

Кроме перечисленных выше свойств, твердосмазочные материалы должны быть химически инертными, пластичными, тугоплавкими и обладать антикоррозионными защитными свойствами, а в некоторых случаях и высокой электропроводностью. Важно также, чтобы твердосмазочное вещество могло быть получено с высокой степенью чистоты. Это обстоятельство объясняется тем, что небольшое количество примеси может резко ухудшить характеристики твердосмазочного материала. Такое явление наблюдается, например, при увеличении содержания двуоксида кремния в дисульфиде молибдена (рис. 8.2). Изменение содержания этой примеси в диапазоне до 5%

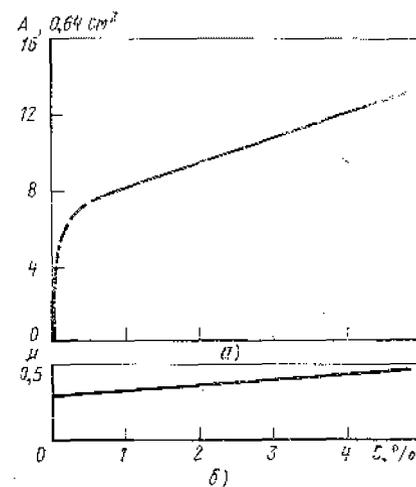


Рис. 8.2. Зависимость износа (а) и коэффициента трения (б) пленки дисульфида молибдена на стальной подложке от содержания в ней двуоксида кремния

8.1. Классификация и примеры твердых смазочных материалов

Класс	Пример
I. Неорганические вещества: слоистые материалы неслоистые материалы мягкие металлы	Графит, MoS ₂ , CF _n , PbO, CaF ₂ Pb, Sn, In, Au, Ag, Cd
II. Органические вещества: жиры, мыла, воски полимеры термостойкие соединения	Животный жир, стеариновая кислота ПТФЭ, полиимиды Фталоцианины

приводит к некоторому увеличению коэффициента трения и к многократному росту интенсивности изнашивания вследствие абразивного действия примеси.

Твердосмазочные вещества можно классифицировать по виду и свойствам. Такая классификация приведена в табл. 8.1. К наиболее распространенным твердосмазочным материалам относятся, как уже отмечалось выше, слоистые кристаллические вещества, и прежде всего графит и дисульфид молибдена.

8.1. ГРАФИТ И ДИСУЛЬФИД МОЛИБДЕНА

Кристаллическая структура графита, как это хорошо видно на рис. 8.3, состоит из параллельных плоскостей с гексагональной упаковкой атомов. Такая структура обуславливает анизотропию многих свойств графита. Каждый атом углерода связан с четырьмя соседними, и поэтому прочность углеродных связей в плоскостях весьма высока. Если инородные включения между базисными плоскостями графита, а обычно это вода и углеводороды, отсутствуют, то смазочная способность графита низка и поэтому его, например, не применяют в высоком вакууме, где примеси быстро десорбируются. Рис. 8.4 служит хорошей иллюстрацией такому поведению графита. На нем видно, что в высоком вакууме 10^{-8} Па (10^{-10} Торр) коэффициент трения графита составляет 0,5. Однако с увеличением давления в камере до 1,33 Па (10^{-2} Торр) коэффициент трения резко снижается и при атмосферном давлении равен 0,2. Это явление может быть объяснено поглощением графитом примесей из воздуха и ослаблением межплоскостных связей.

Совершенно по-другому ведет себя при изменении давления окружающей среды дисульфид молибдена. У него коэффициент трения при атмосферном давлении примерно равен коэффициенту трения

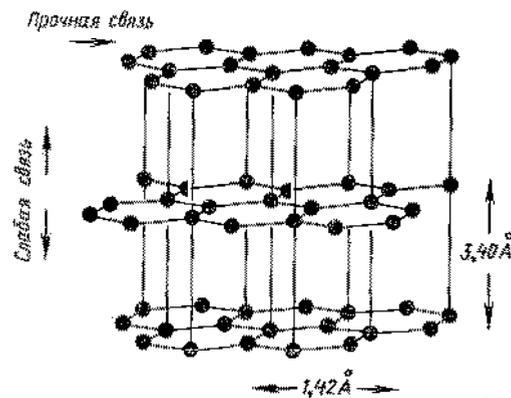


Рис. 8.3. Кристаллическая решетка графита

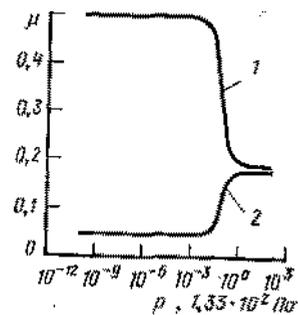


Рис. 8.4. Влияние давления окружающей среды на коэффициент трения графита (1) и дисульфида молибдена (2)

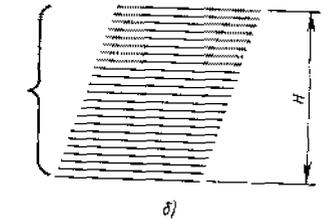
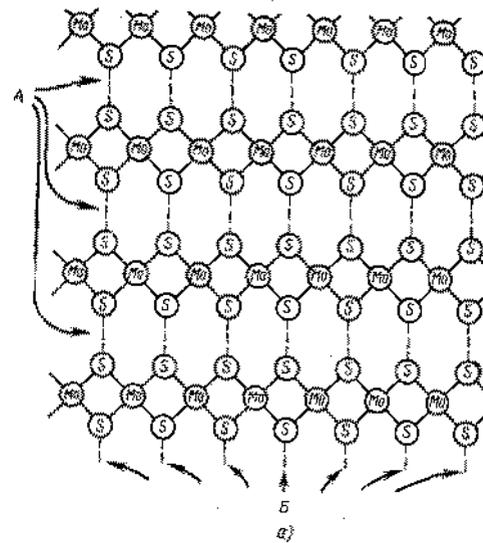


Рис. 8.5. Схематический вид решетки дисульфида молибдена (а) и изображение пакета плоскостей скольжения его частицы, состоящего из 39 слоев (б):

А — плоскости скольжения; Б — потенциально возможные связи с металлической подложкой; $H=25,4$ нм

графита. Однако с увеличением степени разрежения в камере до 10^{-8} Па (10^{-10} Торр) и соответственно с удалением из структуры материала примесей, коэффициент трения дисульфида молибдена падает до чрезвычайно низких значений (около 0,04), которые не наблюдаются у лучших смазочных материалов при граничном трении. В связи с особенностями фрикционного поведения указанных веществ при низком давлении в вакуумных узлах трения используют в качестве смазочного материала дисульфид молибдена, а не графит.

Хотя лучшими твердосмазочными веществами являются слоистые кристаллические вещества, сама по себе слоистость еще не гарантирует хороших смазочных свойств. Например, нитрид бора и слюда, хотя и относятся к слоистым веществам, никогда не используются, как смазочные материалы, поскольку их адгезия со смазываемой поверхностью незначительна. У графита же адгезионное сцепление с металлами проявляется в очень высокой степени, а присутствие окислов на металле усиливает перенос на него графита и улучшает смазочные характеристики этого материала.

Кристаллическая структура дисульфида молибдена также гексагональна, как и у графита (рис. 8.5 и 8.6). При

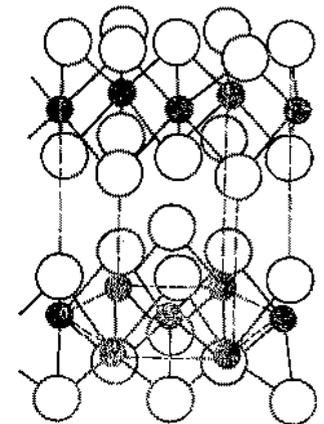


Рис. 8.6. Кристаллическая структура дисульфида молибдена. Атомы серы показаны черными кружками, молибдена — светлыми

этом расстояние между атомами серы в соседних плоскостях больше, чем толщина самих плоскостей. Поэтому межплоскостной сдвиг осуществляется легко, соответственно высока и смазочная способность. Присутствие примесей и адсорбатов лишь ухудшает смазочные свойства дисульфида молибдена, поскольку эти примеси ослабляют адгезию атомов серы к металлической поверхности и усиливают межплоскостную адгезию, которая в чистом материале обусловлена слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. В связи с этим примеси, адсорбирующиеся из обычного воздуха, ухудшают антифрикционные и антиизносные характеристики дисульфида молибдена (см. рис. 8.4). Благодаря своеобразию кристаллической структуры графит и дисульфид молибдена ориентируются на поверхностях твердых тел таким образом, что их базисные плоскости параллельны поверхности подложки, и поэтому низкое сопротивление сдвига между базовыми плоскостями обуславливает низкий коэффициент трения между контактирующими телами. То, что именно ориентация играет существенную роль в механизме трения графита, ясно из экспериментов, в которых образцы истирались таким образом, что базовые плоскости графита были перпендикулярны к поверхности металла. В этих экспериментах коэффициент трения и интенсивность изнашивания были намного выше, чем при параллельной ориентации базовых плоскостей к плоскости скольжения.

Подобным же образом ведет себя и дисульфид молибдена. Коэффициент трения при параллельной ориентации его базовых плоскостей на поверхности стальных пар трения не превышает 0,1, а при перпендикулярном расположении этих плоскостей достигает 0,26. Из-за анизотропии фрикционных характеристик часто наблюдается падение коэффициента трения покрытий из дисульфида молибдена в процессе приработки. В начале этого процесса, пока ориентация кристаллитов на подложке случайна, коэффициент трения выше, чем после некоторого периода времени, необходимого для перестройки начальной случайно ориентированной структуры в плоскостную.

Несмотря на сходство фрикционного поведения графита и дисульфида молибдена, влияние нагрузочно-скоростных режимов на их смазочную способность проявляется различным образом. Если увеличение скорости скольжения на воздухе обычно влечет за собой увеличение коэффициента трения графита, то у дисульфида молибдена коэффициент трения в подобном случае падает. Аналогичная картина наблюдается и при увеличении нагрузки в паре трения. Если для графита это увеличение сопровождается ростом коэффициента трения, то для дисульфида молибдена, наоборот, падением (рис. 8.7) [2].

Графит обладает хорошей смазочной способностью или при нормальной температуре или при очень высокой (более 500°C). Последнее обстоятельство способствует его широкому использованию в процессах обработки металлов давлением. Если говорить о нормальных температурах, то здесь, как уже указывалось выше,

главную роль в смазочной способности графита играют примеси в межплоскостных слоях. В диапазоне же высоких температур главная роль принадлежит окислам. Что касается дисульфида молибдена, то у него коэффициент трения снижается в диапазоне температур 20—100°C, в котором десорбируются примеси. Выше этого диапазона до температуры, при которой дисульфид молибдена интенсивно окисляется (570°C), его смазочная способность остается достаточно высокой. Следует отметить, что интенсивность окисления дисульфида молибдена в значительной степени зависит от размера его частиц и чем он меньше, тем выше степень окисления.

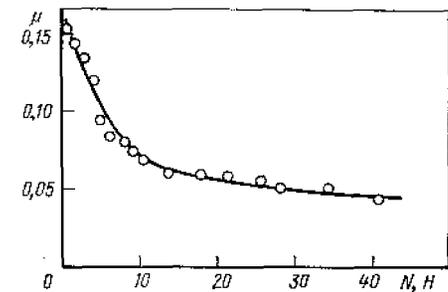


Рис. 8.7. Зависимость коэффициента трения плоски дисульфида молибдена на поверхности хрома от нагрузки [2]

8.2. ПРОЧИЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫЕ ВЕЩЕСТВА

К твердосмазочным материалам относятся дихалькогениды молибдена, вольфрама, тантала и ниобия. Дисульфид вольфрама, например, обладая высокой электропроводностью, часто используется в качестве материала для электрических контактов.

В число твердосмазочных веществ входят также галоидные соединения металлов, в частности йодистый, хромистый и бромистый кадмий, хлористый кобальт, подистые свинец и ртуть, хотя при их использовании серьезной проблемой является высокая коррозионная активность этих соединений. Кроме того, твердосмазочной способностью обладают и окислы свинца, кадмия и бора, хотя их кристаллическая структура непохожа на слоистую структуру графита и дисульфида молибдена.

Окислы и фториды свинца и кальция, а также некоторых других металлов, применяются в припекании самосмазывающихся эмалеподобных покрытий [3], которые работоспособны при высоких температурах и обладают очень хорошей адгезией к подложке.

Окись бора (B_2O_3) выдерживает рабочие температуры в зоне трения до 650°C и при этом обладает падающей зависимостью коэффициента трения от температуры в диапазоне 400—600°C (рис. 8.8). Такой характер зависимости связан с размягчением и плавлением данного соединения, при котором вязкость его резко падает: от 10^6 Па·с (10^6 пуаз) при 450°C до 20 Па·с ($2 \cdot 10^2$ пуаз) при 600°C. В последнем случае окись бора действует как обычное граничное смазочное вещество и значение коэффициента трения при этом не превышает 0,1.

В тех случаях, когда необходимы одновременно и антифрикционное действие и защита от коррозии, часто применяют покрытия,

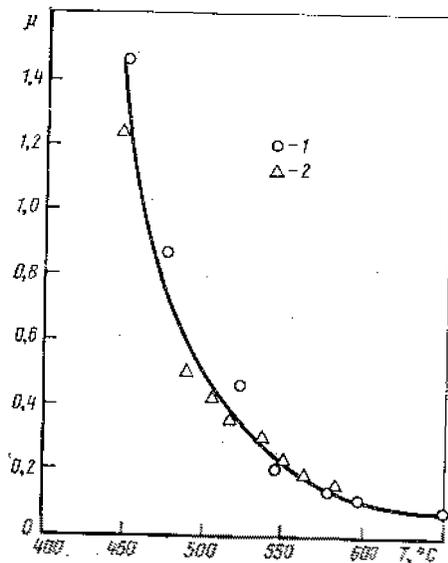


Рис. 8.8. Зависимость коэффициента трения пленки окиси бора от температуры:

1 — пара полусферической ползуна — плоскость; 2 — пара плоскость — плоскость [4]

металлические мыла обычно применяют для загущения консистентных смазочных материалов, а древнейшие из смазочных материалов — животные жиры — до сих пор используют в специфических условиях наряду с длинноцепными органическими кислотами парафинового ряда, спиртами и сложными эфирами. Стеараты таких металлов, как кальций, магний и натрий, в порошкообразном виде служат смазочными материалами при волочении проволоки. Для длинноцепных органических соединений, нанесенных на поверх-

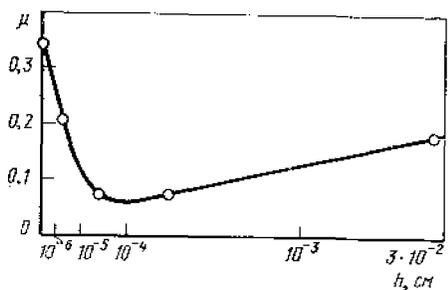


Рис. 8.9. Зависимость коэффициента трения от толщины пленки индия на закаленной стали [5]

320

получаемые нанесением на твердую подложку мягкого пластичного металла, например свинца, кадмия, олова, индия, серебра и золота, хотя у таких покрытий коэффициент трения и выше, чем у слоистых твердосмазочных материалов.

Для металлических покрытий определяющую роль во фрикционном поведении играет их толщина. При скольжении стального ползуна по стальной плите, покрытой индием, коэффициент трения изменяется в зависимости от толщины покрытия, проходя через минимум в области толщин от 10^{-5} до 10^{-4} см (рис. 8.9) [5].

Кроме перечисленных материалов для нанесения твердосмазочных покрытий используют жиры, мыла, воски и органические кислоты. Так, метал-

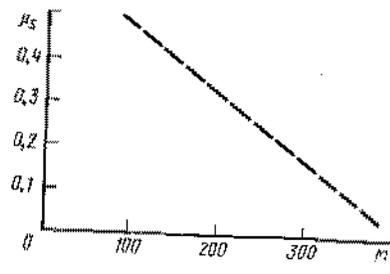


Рис. 8.10. Зависимость коэффициента трения от молекулярной массы у мыл кислоты парафинового ряда

ность металла, характерна ориентация молекул, которая приводит к их плотной упаковке на поверхности и к надежному разделению их фрикционных сопряжений. Характерной особенностью таких соединений является то, что на их смазочную способность влияет длина молекулярной цепи. Например, у мыл парафинового ряда коэффициент статического трения обратно пропорционален длине цепи, которая определяет молекулярную массу (рис. 8.10) [6]. В целом, однако, несмотря на хорошую смазочную способность, органические соединения неэффективны в тяжело нагруженных и высокотемпературных парах трения, поскольку имеют низкую температуру плавления.

Говоря о твердосмазочных материалах, невозможно обойти вниманием полимерные материалы, которые по широте использования уступают, видимо, только графиту и дисульфиду молибдена. ПТФЭ и полиимиды, например, используют и в виде блочных деталей, и в виде покрытий. Полиимиды, которые обладают высокой прочностью и жесткостью, в чистом виде используются в качестве обойм подшипников, шестерен, уплотнений и седел клапанов. В ПТФЭ, который в чистом виде склонен к хладотекучести, обычно добавляют наполнители в виде стекловолокна, а также металлических порошков и волокон.

При применении наполнителей в полимерах следует учитывать их возможное каталитическое или ингибирующее влияние на термическое разложение полимера под действием фрикционной теплоты, выделяющейся на поверхности контакта. Пример такого влияния приведен на рис. 8.11, где представлена зависимость концентрации продуктов деструкции образцов ПТФЭ, наполненных стеклом (а) и медью (б), от скорости скольжения, определяющей поверхностную температуру. В случае ПТФЭ, наполненного медью, степень деструкции от скорости скольжения практически не зависит, тогда как при наполнении стеклом наблюдается ее почти линейный рост при увеличении скорости. ПТФЭ обладает уникальными антифрикционными характеристиками. Его коэффициент трения в диапазоне от температуры жидкого водорода до температуры разложения (около 500°C) равен 0,01—0,04.

Для высокотемпературных условий используются и некоторые красители, например фснатреновые и фталоцианиновые соединения. Фталоцианины применяются наиболее

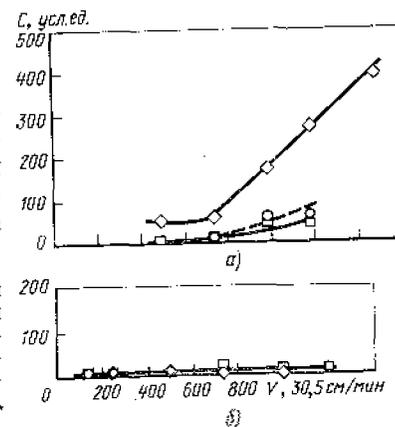


Рис. 8.11. Кинетика деструкции ПТФЭ при трении его по коррозионно-стойкой стали 440C в зависимости от скорости скольжения при наполнении 25% по объему стекловолокна (а) и порошка меди (б). Давление среды $1,33 \cdot 10^{-7}$ Па (10^{-2} мм.рт.ст), внешний нагрев отсутствует

321

широко и, хотя в целом по смазочной способности уступают дисульфиду молибдена, в некоторых условиях превосходят графит. Главная область их применения — загустители высокотемпературных смазочных материалов. Они вступают в реакцию с металлическими поверхностями, образуя хелатные соединения.

Способы применения твердосмазочных материалов в узлах трения весьма разнообразны. Один из них — введение их в дисперсном виде в масла и консистентные смазочные материалы. До недавнего времени в таком виде применялся в основном коллоидный графит. Однако сейчас его все больше вытесняет дисульфид молибдена, хотя в некоторых типах консистентных смазочных материалов на основе сложных эфиров он при введении в тонкодисперсном виде инициирует окисление. Твердосмазочные материалы часто используют и просто в порошкообразном виде, например при обработке металлов давлением и экструзии. Недостатком этого способа является вынос порошка из рабочей зоны сопряжения, и для его закрепления на поверхности применяют натирание с помощью щеток или полирующих тканей.

Ротапринтный способ нанесения твердосмазочных материалов из специальных брикетов — еще один эффективный способ их использования, при котором твердосмазочные пленки в зоне контакта постоянно возобновляются. Некоторые твердосмазочные покрытия наносят химическими и электрохимическими способами. В частности, полученные такими способами оксиды и сульфиды заметно снижают коэффициенты трения покоя металлических пар (табл. 8.2). Формирование защитных пленок на поверхности металлов можно осуществить в среде таких галогеносодержащих газов, как трифторхлорметан, дифтордихлорметан и гексафторид серы. Термическое разложение указанных газов приводит к химической модификации поверхности, а образовавшиеся галогидные соединения обладают хорошими антифрикционными и антизадириными свойствами.

8.2. Антифрикционное действие пленок на поверхностях металлов и сплавов

Фрикционная пара	Вид обработки поверхности	Коэффициент статического трения	
		до обработки	после обработки
Сталь — сталь	Оксидирование	0,78	0,27
Сталь — сталь	Сульфидирование	0,78	0,39
Латунь — латунь	>	0,88	0,57
Медь — медь	>	1,21	0,74
Медь — медь	Оксидирование	1,21	0,76
Сталь — сталь	Смазывание вазелиновым маслом	0,78	0,32
Сталь — сталь	Оксидирование, смазывание вазелиновым маслом	0,78	0,19
Сталь — сталь	Сульфидирование, смазывание вазелиновым маслом	0,78	0,19

Для получения твердосмазочных покрытий часто используется сочетание смазочного вещества со связующим, отверждаемым при нормальной или повышенной температуре. В качестве такого связующего применяют фенольные, эпоксидные или силиконовые смолы, а также полиимиды. Соотношение связующего и твердосмазочного наполнителя в покрытии зависит от многих факторов, в том числе от вида компонентов, размера частиц наполнителя и других, но обычно составляет 50 на 50% (по объему). Смесь наносят на поверхность детали, а если для отверждения связующего требуется нагрев, то производят припекание покрытия. Вместо органических смол в вакуумных устройствах используют в качестве связующего и жидкое стекло, смесь которого с твердосмазочным материалом наносят на поверхность и нагревают для удаления воды и отверждения.

8.3. НАНЕСЕНИЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Технология плазменного нанесения твердосмазочных покрытий получила бурное развитие в последние годы в связи с достижениями физики плазмы, позволившими разработать относительно простые технологические способы, пригодные для достижения различных целей. Среди этих способов наиболее широко применяются в триботехнике ионная имплантация, ионное осаждение и плазменное напыление. Указанные способы позволяют получать покрытия поверхностей с разнообразными свойствами — от твердосплавных износостойких наплавов до антифрикционных мягких пластичных налетов.

Ионная имплантация. Ионную имплантацию правильнее было бы называть не методом нанесения покрытий, а методом обработки поверхности, приводящим к ее модификации при внедрении ионов таких элементов, которые изменяют фрикционные характеристики поверхностного слоя. Для осуществления ионной имплантации необходимы источник ионов и устройство для их разгона к обрабатываемой поверхности детали. Поскольку для проникновения в поверхностный слой материала через пленку окисла энергия летящего иона должна составлять 10—200 кэВ, а заряд ионов, используемых при этом обычно равен единице, то для разгона требуются напряжения 10—200 кВ. Процесс имплантации осуществляют при умеренных разрежениях (около 10^{-3} — 10^{-4} Па (10^{-5} — 10^{-6} Торр)).

Схематически процесс ионной имплантации представлен на рис. 8.12, заимствованном из работы [7], на котором показан также профиль концентрации ионов по глубине поверхности, соответствующий их распределению по энергиям. Такое соответствие наблюдается вследствие различия в проникающей способности электронов с разной энергией при их внедрении в поверхностный слой материала, подвергнутого имплантации.

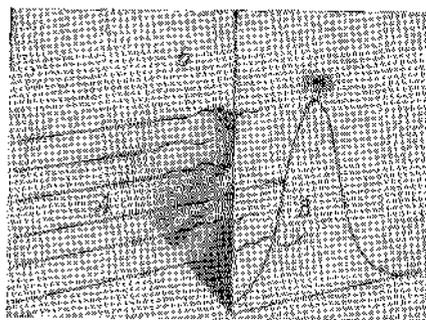


Рис. 8.12. Схематическое изображение обработки поверхности металла методом ионной имплантации:

А — пучок ионов; Б — поверхность металла; В — профиль концентрации имплантированных атомов по глубине металла [7]

Пучки ионов, используемые в ионной имплантации, обычно имеют плотность 10^{15} — 10^{18} частиц на 1 см^2 , а в качестве газообразных сред, которые служат источником ионов, используют вещества, улучшающие адгезионные и фрикционные характеристики обрабатываемых поверхностей. Эти вещества могут содержать азот, кислород, бор, а также такие металлы, как свинец. В работе Дирли [7] приведены, в частности, результаты имплантации ионов азота в поверхностные слои трущихся стальных образцов в паре пальчик — диск. Результаты объемного износа пары на пути трения представлены на рис. 8.13 в зависимости от контактной нагрузки для двух случаев: сопряжения, в которых диск подвергался (кривая 1) и не подвергался (кривая 2) обработке методом ионной имплантации. Плотность потока ионов азота составляла $2 \cdot 10^{17}$ частиц на 1 см^2 при ускоряющем напряжении в 50 кэВ. Приведенные на рис. 7.13 данные свидетельствуют о значительном повышении износостойкости трущейся пары во всем диапазоне нагрузок, использованном в испытаниях.

Ионное осаждение. К интенсивно развиваемым методам нанесения тонких твердосмазочных покрытий относится, как уже отмечалось, ионное осаждение. В этом процессе используются в основном ионы металлов, а энергия ионов в отличие от таковой в процессе ионной имплантации намного ниже, 1—5 кэВ. Поэтому и сам процесс, не требуя столь сложного и дорогого оборудования, как ионная имплантация, может применяться для повышения

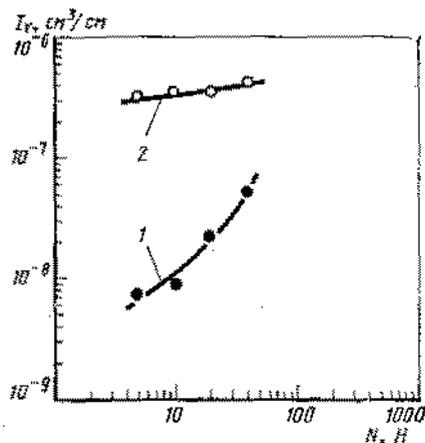
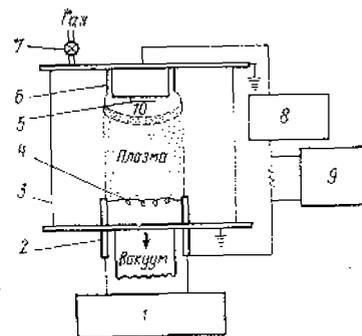


Рис. 8.13. Интенсивность объемного изнашивания при трении пальчика из коррозионно-стойкой стали по необработанной поверхности стального диска (1) и той же поверхности, подвергнутой обработке пучком ионов азота (плотность пучка $2 \cdot 10^{17}$ ионов/ см^2 при энергии 50 кэВ) в зависимости от нагрузки на контакте [7]

Рис. 8.14. Схема установки для ионного осаждения покрытий в разряде постоянного тока с термическим испарением материала покрытия:



1 — источник низкого напряжения испарителя; 2 — силовоточные зажимы; 3 — стеклянная камера; 4 — нить испарителя; 5 — подложка; 6 — заземленный экран; 7 — клапан выпуска газа; 8 — высоковольтный источник питания; 9 — блок регулирования тока разряда; 10 — темное катодное пространство

фрикционных характеристик более широкого разнообразия обрабатываемых материалов при весьма сложных конфигурациях поверхностей, на которые наносится тонкая пленка твердосмазочного материала. Следует также добавить, что покрытия, полученные методом ионного осаждения, по своим характеристикам существенно превосходят обычные гальванические покрытия.

Техника ионного осаждения была разработана Мэддоксом [8]. Схема данного процесса представлена на рис. 8.14. Подложка, на которую должно быть нанесено покрытие, крепится внутри вакуумной камеры со степенью разрежения около 10^{-3} — 10^{-4} Па (10^{-5} — 10^{-6} Торр), т. е. такой же, как и при ионной имплантации. Нить испарителя размещается также в камере под обрабатываемым образцом, который с боковых сторон защищается заземленным экраном. В камере имеется клапан откачки газа. Отрицательный полюс источника высокого напряжения подключен к обрабатываемому образцу, а положительный к нити испарителя, которая, кроме того, подключена и к источнику питания, обеспечивающему ее нагрев.

После откачки воздуха из камеры в нее закачивается аргон или другой инертных газ до давления около 2—2,5 Па (15 — 20×10^{-3} Торр). Включается источник высокого напряжения, аргон ионизируется и бомбардирует поверхность образца. При этом осуществляется очистка его поверхности катодным распылением от загрязнений и окислов. При включении нагрева испарителя, размещенный на нем металл, предназначенный для нанесения на образец, испаряется в ионизированный объем аргона. Поскольку потенциалы ионизации металлов ниже, чем у аргона, происходит ионизация металла, его перенос в аргоновой плазме с ускорением к поверхности обрабатываемого образца и осаждение на ней.

В процессе осаждения ионы аргона все время бомбардируют поверхность образца-подложки и в процессе катодного распыления выбивают и только что осажденные ионы металла покрытия. Поэтому для роста толщины покрытия требуется определенное сочетание скорости осаждения и распыления ионов металла, достигаемое подбором степени нагрева испарителя и давления аргона в камере.

Оборудование для реализации метода ионного осаждения сравнительно несложно. Все его компоненты: вакуумная камера с систе-

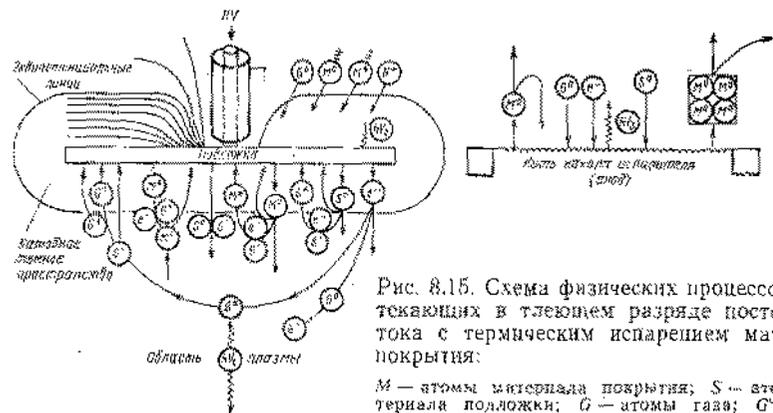


Рис. 8.15. Схема физических процессов, протекающих в тлеющем разряде постоянного тока с термическим испарением материала покрытия:

M — атомы материала покрытия; S — атомы материала подложки; G — атомы газа; G^* — метастабильные атомы; e — электроны [8]

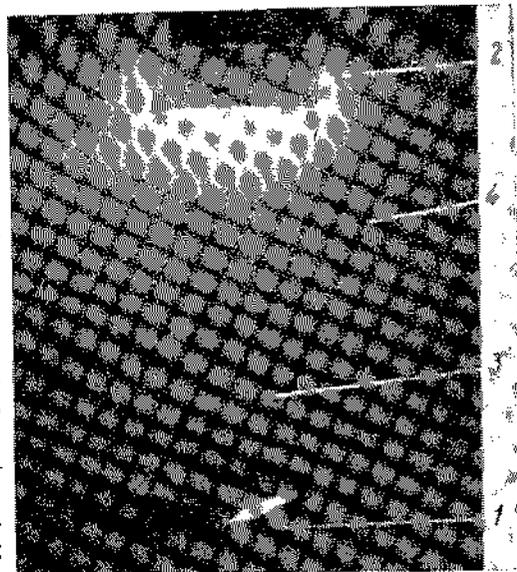
мой откачки и впуска газа, испаритель, источник высокого напряжения (1—5 кВ), — относительно недороги, что имеет несомненные преимущества в его практическом применении. Однако сама физика явлений на поверхности образца и в близлежащем к нему пространстве (так называемом темном катодном пространстве) обусловлена сложными совместно протекающими процессами, схематически представленными на рис. 8.15. На этом рисунке подложка, изображенная крупным планом (обрабатываемый образец), соответствует показанной на рис. 8.14 подложке 5, катодно поляризованной от источника высокого напряжения. На схеме сделана попытка проиллюстрировать совокупность физических процессов, протекающих при ионном осаждении, вблизи анода и катода вакуумной камеры. Атомы материала, используемого в качестве покрытия M , испаряются с нити нагревателя в пространстве. Некоторая часть из них, находясь в метастабильном состоянии, вновь возвращается на поверхность нити. В околоанодном пространстве в процессе испарения появляются и свободные электроны, рекомбинирующие впоследствии на поверхности анода.

В плазме, находящейся между анодом и катодом, часть атомов металла ионизируется. Кроме того, в этой плазме, наряду с ионами газа остается и некоторая часть неионизированных атомов газа. Поэтому к поверхности катода устремляется поток, состоящий из ионов металла покрытия, ионов газа и увеличенные этим потоком атомы металла и газа. По разным сведениям из литературы, количество ионизированного металла в плазме составляет от 1 до 15% всех атомов металла. Однако, по-видимому, этого количества достаточно для попадания на все участки поверхности обрабатываемого образца (катода — подложки) и увлечения в своем движении и нейтральных атомов металла.

Реальная картина плазменного разряда в процессе ионного осаждения показана на фотографии, приведенной на рис. 8.16. Хорошо видна раскаленная нить нагревателя (анод), область тле-

Рис. 8.16. Картина тлеющего разряда в плазме:

1 — нить накала испарителя (анод); 2 — выжигаемый дисковый образец (катод); 3 — тлеющий разряд; 4 — темное пространство



ющего разряда выгнута от анода по направлению к катоду, прилегающее к ней катодное темное пространство и свечение вблизи поверхности (диска).

Для осуществления процесса ионного осаждения могут быть использованы не только источники ионов, работающие за счет термонапонной эмиссии с нагретого катода. Некоторые из вариантов процессов, в которых ионные пучки получаются из самых различных источников, представлены схематически на рис. 8.17. В частности, в качестве источников служат газ, несущий ионы металла, или электрическая дуга. Ее применение особенно эффективно для испарения таких тугоплавких металлов, как рений, точка плавления которого

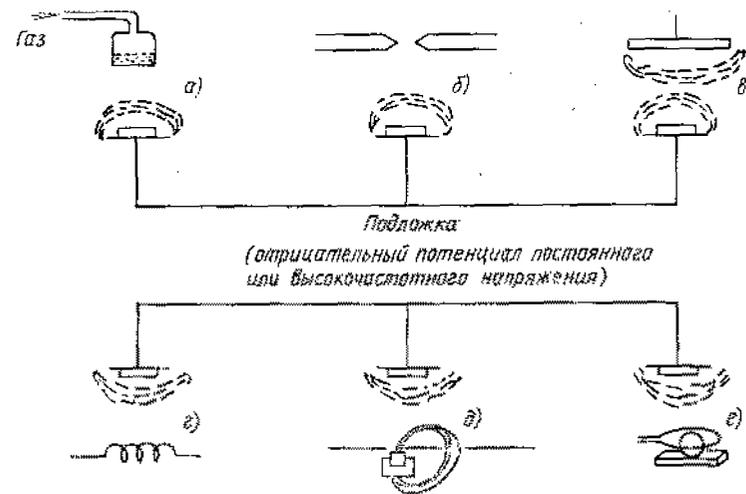


Рис. 8.17. Варианты метода ионного осаждения с различными источниками материала покрытия:

а — на газе — источник металла; б — из электрической дуги; в — из плазмы, образуемой при катодном распылении; г — из материала нити накала, ионизированного сфокусированным и несфокусированным электронным лучом

близка к точке плавления вольфрама и который трудно испарить путем электронного нагрева. Можно получить ионный пучок при катодном распылении поверхности, которое приводит к выбиванию из анода в плазму его фрагментов и переносу на катод.

Кроме перечисленных методов, из которых самым распространенным пока остается электронное нагревание нити испарителя, существуют два метода связанных с применением облучения поверхности электронными пучками, как сфокусированными, так и несфокусированными на поверхности. Первый из этих методов используется, так же как и электрическая дуга, для испарения тугоплавких материалов.

К важнейшим преимуществам использования ионного осаждения для получения антифрикционных покрытий относится возможность обработки поверхностей сложной конфигурации, поскольку очень часто детали подвижных сопряжений, например сепараторы подшипников качения, шестерни, уплотнительные элементы, имеют сложную геометрическую форму. Эффективность ионного осаждения в сравнении с обычной вакуумной металлизацией показана на рис. 8.18 на примере получения покрытия на сепараторе шарикоподшипника. При обычной вакуумной металлизации (рис. 8.18, а—а') покрытие формируется только на той поверхности сепаратора, которая обращена к испарителю, поскольку пучок частиц металла не искривляется вблизи обрабатываемой детали. В случае же ионного осаждения (рис. 8.18, б—б') положительно заряженные ионы металла движутся к поверхности внутри всей области плазменного околокатодного свечения и поэтому покрывают все участки отрицательно заряженной детали однородным слоем металла.

Еще одним преимуществом метода нанесения покрытий по ионно-плазменной технологии является высокая адгезия осажденного металла к подложке. Сцепление твердосмазочного покрытия с поверхностью детали в триботехнической практике стараются повысить многими методами, однако граница раздела покрытия и детали остается слабым местом с точки зрения разрушения и при гальвани-

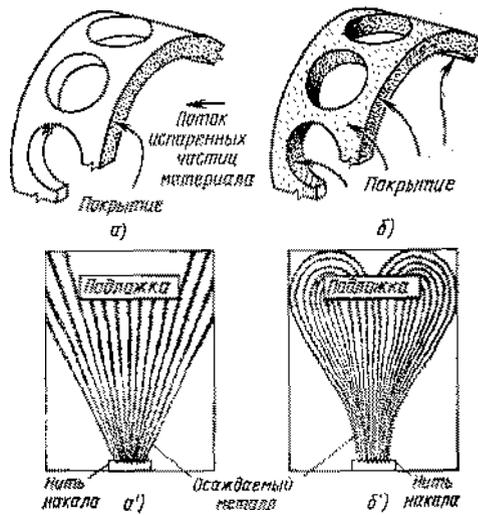


Рис. 8.18. Ионное осаждение в сравнении с обычной вакуумной металлизацией:

а — вид образца после вакуумной металлизации, стрелкой указано направление потока испаренного металла; б — образец после ионного осаждения, стрелки указывают направления движения ионов металла к импедименту; а' — схема вакуумной металлизации; б' — схема ионного осаждения

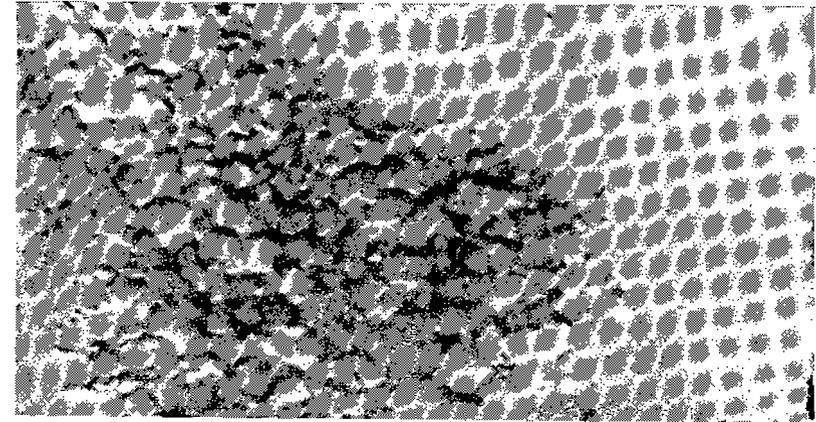


Рис. 8.19. Электронная микрофотография сечения никелевого покрытия на вольфраме, полученного методом ионного осаждения ($\times 30\ 000$)

ческой, и при вакуумной металлизации. В случае ионного осаждения вышеуказанный недостаток устраняется по той причине, что ионы металла, ускоренные электрическим полем, в плазме не просто осаждаются на обрабатываемой поверхности, а внедряются в поверхностный слой, образуя диффузионный переходный слой между деталью и покрытием. При этом в поперечном сечении данного слоя отсутствует резкая граница раздела между покрытием и подложкой. Это обуславливает прочное сцепление покрытия с подложкой и отсутствие концентрации напряжений на границе раздела, приводящей к разрушению покрытия. Микроструктура переходного слоя между покрытием и подложкой показана на электрон-

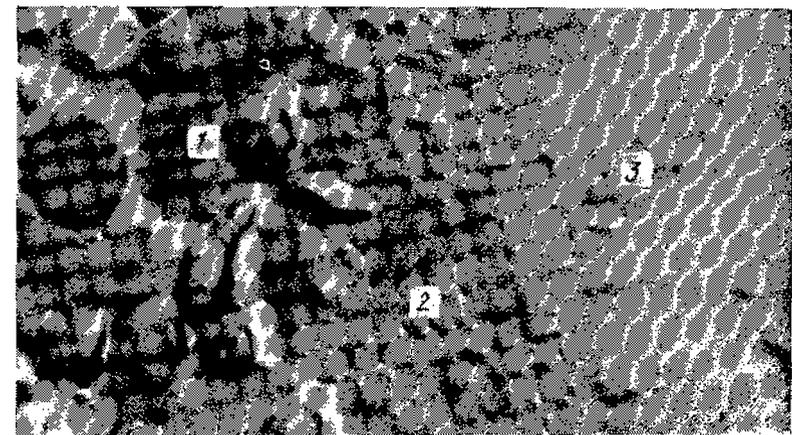


Рис. 8.20. Электронная микрофотография сечения (после травления), полученного методом ионного осаждения никелевого покрытия ($\times 57\ 000$):

1 — никелевое покрытие; 2 — переходный слой; 3 — поверхность вольфрама

ных микрофотографиях (рис. 8.19 и 8.20). На них приведено сечение переходного слоя между никелевым покрытием и поверхностью вольфрама. На рис. 8.19 практически невозможно различить границу раздела между никелем и вольфрамом. На микрофотографии (рис. 8.20), сделанной при большем увеличении граница также размыта, хотя сечение и было обработано травителем с различной активностью по отношению к никелю и вольфраму. Существование размытой переходной зоны с постепенным изменением концентрации элементов покрытия и подложки в ней, как уже отмечалось выше, обеспечивает прочное сцепление покрытия с подложкой и его высокую стойкость к разрушению под действием контактных напряжений [9, 10].

Существуют определенные трудности в получении покрытий равной толщины и однородности на деталях сложной геометрической формы, обусловленные особенностями конфигурации катодного темного пространства в плазме. Однако эти трудности можно преодолеть, оптимизируя параметры ионно-плазменного процесса, в частности, давление газа в вакуумной камере. Иллюстрацией этого положения может служить рисунок 8.21, на котором толщины покрытий на лицевой, обращенной к темному катодному пространству, и задней сторонах плоского образца представлены в виде зависимости от давления газа. Из анализа рисунка следует, что в области давлений около $6,7 \cdot 10^2$ Па (5 мм рт. ст) и свыше $3,3 \cdot 10^3$ Па (25 мм рт. ст) разность в толщинах покрытия минимальна и поэтому можно выбрать эти значения давления для получения оптимальной однородности покрытия.

Существует ряд геометрических конфигураций обрабатываемых поверхностей, на которые особенно трудно наносить покрытия. К таким конфигурациям относятся длинные трубки с узким внутренним просветом. Если соотношение длины трубки к диаметру выше определенного предела, то трудно обеспечить покрытие внутренней поверхности по всей ее длине из-за того, что плазма не будет проникать внутрь трубки. При благоприятных соотношениях длины с диаметром трудности в нанесении покрытия устраняются подбором параметров плазменного разряда. Таким способом, например, получают однородные сплошные свинцовые покрытия на фторопластовых трубках.

Преимущества покрытий, полученных методом ионного осаждения, в триботехнических устройствах наглядно проявляются в их более высокой долговечности при трении. На рис. 8.22 пред-

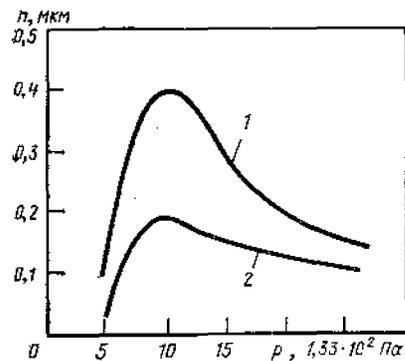


Рис. 8.21. Зависимость толщины ионно-осажденных покрытий на передней (1) и задней (2) поверхностях плоского образца от давления аргона

ставлены временные зависимости коэффициента трения в вакууме по пробы хромо-никелевого сплава без покрытия и с золотым покрытием, осуществленными двумя методами — вакуумной металлизацией и ионным осаждением [11]. Хотя обычная вакуумная металлизация и снижает коэффициент трения сплава с 1,2 до 0,3, долговечность такого покрытия не превышает 50 мин, после чего коэффициент трения снова становится таким же высоким, как у сплава без покрытия. В случае покрытия, нанесенного ионным осаждением, коэффициент трения (0,2) ниже, чем у обычного вакуумного покрытия, а долговечность значительно выше, причем возрастание коэффициента трения после начала разрушения покрытия идет не скачком, а постепенно, что свидетельствует о постепенном ухудшении фрикционных характеристик в этом случае, связанном с особенностями механизма разрушения. У вакуумного покрытия разрушение протекает путем отслоения частиц покрытия на границе раздела с подложкой вследствие слабого адгезионного сцепления на этой границе. У ионно-осажденного покрытия в связи с размытием границы раздела в глубь подложки процесс отслоения не наблюдается, а происходит постепенное изнашивание покрытия и соответствующее постепенное повышение коэффициента трения, не носящее катастрофического характера.

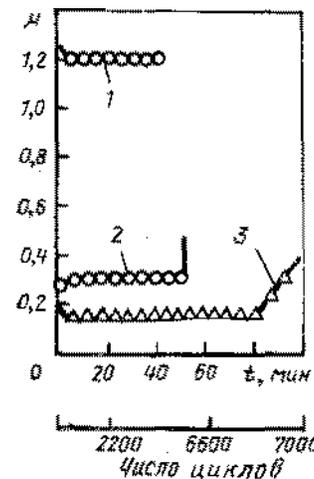


Рис. 8.22. Сравнительные данные по зависимостям коэффициентов трения хромо-никелевого сплава без покрытия (1) с золотым покрытием, полученным вакуумной металлизацией (2) и ионным осаждением (3), от времени работы. Нагрузка 2,5 Н, скорость скольжения 2,5 см/с (5 фт/мин), давление среды 10^{-6} Па (10^{-4} Торр) [11]

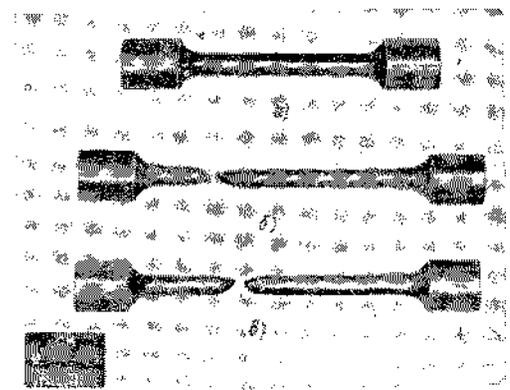


Рис. 8.23. Внешний вид стандартного образца для испытаний на разрыв (а), того же образца после испытаний (б) и образца, покрытого ионно-осажденным золотом после испытаний (в). Предельное относительное удлинение образцов 39% (б) и 38% (в); относительное сужение 83 и 80%, соответственно [11]

Достоинства ионно-осажденных покрытий проявляются и в других видах механических испытаний, в частности, при обычном одноосном растяжении образцов. В опытах на растяжение до разрыва образца удобно сцеплять сцепляние различных покрытий с поверхностью по степени их отслоения от нее в зоне большой пластической деформации, которая наблюдается обычно перед разрывом образца в шейке разрушения.

Для ионно-осажденных покрытий данные испытаний на растяжение представлены на рис. 8.23, заимствованном из работы [11]. На этом рисунке показан стандартный образец для испытаний, выполненный из никеля (рис. 8.23, а), образец после разрыва (рис. 8.23, б) и такой же образец, покрытый перед испытаниями золотом методом ионного осаждения (рис. 8.23, в). Для образца, покрытого золотом, не отмечается какого-либо отслоения покрытия от никеля даже в области шейки разрыва, где течение материала было наиболее интенсивным. Это означает, что покрытие деформировалось вместе с образцом, сохраняя свою сплошность вплоть до предела прочности материала на разрыв. Такое поведение ионно-осажденных покрытий представляет особую ценность для тяжело нагруженных опор трения и зубчатых передач, в которых контактные напряжения и деформации очень велики и могут вызвать отслоение покрытий, имеющих четко выраженную поверхность раздела с подложкой.

Ионно-осажденные покрытия положительно сказываются и на такой важной для узлов трения характеристике, как усталостная прочность. Данные, приведенные в работе [12], показывают, что сталь, покрытая ионно-осажденным золотом, обладает существенно более высокой усталостной прочностью при контактной нагрузке по сравнению с исходной сталью и сталью, покрытой золотом методом гальванического осаждения (рис. 8.24). Гальваническое покрытие не оказывает на контактную усталостную прочность стали положительного действия, а ионно-осажденное покрытие увеличивает долговечность при заданном значении контактных напряжений и работоспособно в течение заданного ресурса при значительно больших нагрузках.

Таким образом, ионно-осажденные покрытия обеспечивают комплексное повышение триботехнических характеристик обработанных деталей в совокупности с повышением их усталостной долговечности.

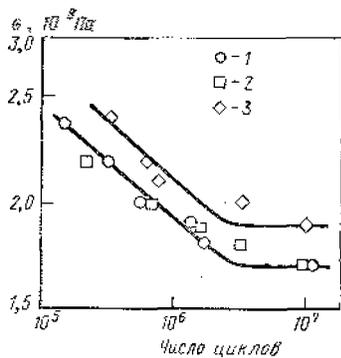


Рис. 8.24. Сравнительные данные по усталостной прочности малоуглеродистой стали без покрытия (1) и с покрытиями золотом, полученными электрохимическим (2) и ионным (3) осаждением [12]

Ионно-плазменное напыление. Как было отмечено выше, ионное осаждение обладает рядом достоинств при получении антифрикционных износостойких покрытий на различных деталях. Однако у этого метода есть существенный недостаток, связанный с невозможностью нанесения композиционных покрытий, поскольку приходится испарять материал покрытия с анода, а при этом разлагается большая часть химических соединений. Невозможно нанести этим методом, например, такой перспективный для триботехники материал, как дисульфид молибдена, диссоциирующий при нагреве в вакууме.

Указанный существенный недостаток ионного осаждения устраняется с помощью другого метода плазменной технологии — катодного распыления заданного материала покрытия и переноса его в плазме на обрабатываемую поверхность. Этот метод ионно-плазменного напыления применим для нанесения композиционных материалов

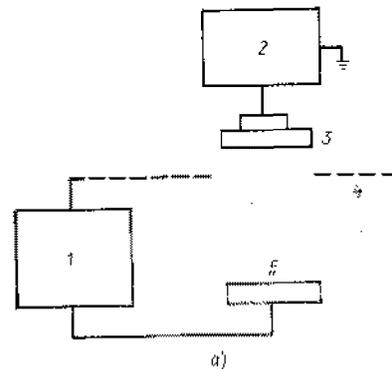
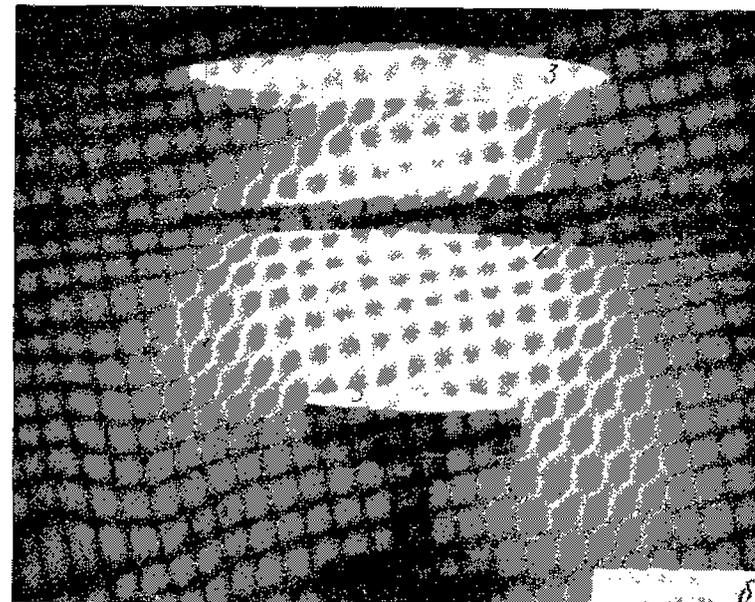


Рис. 8.25. Схема установки для ионно-плазменного напыления с радиочастотным источником питания (а) и фотография плазменного разряда в камере установки (б):

1 — источник высокого постоянного напряжения (5 кВ); 2 — радиочастотный источник (1 кВт); 3 — эмиттер (катода); 4 — экран (анод); 5 — образец (анодно-поляризован или заземлен)



или сложных соединений. Плазменное напыление по виду применяемого оборудования подразделяется на напыление постоянным током и радиочастотное напыление. Последний вид плазменного напыления используется наиболее широко, поскольку универсален по возможностям нанесения покрытий почти любого материала на любую подложку. Для радиочастотного плазменного напыления используется оборудование, сходное с применяемым для ионного осаждения. Вакуумная система должна обеспечивать степень разрежения около $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па (10^{-6} Торр), и поэтому достаточно диффузионного и механического насосов с криогенной ловушкой. Схематически оборудование, используемое для радиочастотного напыления, представлено на рис. 8.25, а. При напылении на постоянном токе схема оборудования остается той же, только вместо радиочастотного источника питания включается источник постоянного тока. Распыляемый материал покрытия (мишень) подключается к радиочастотному источнику питания и катодно поляризуется. Между мишенью и обрабатываемой деталью, которая также поляризуется катодно от высоковольтного источника постоянного тока или заземляется, помещается анодно поляризованная сетка, подключенная к высоковольтному источнику постоянного тока, задающему смещение на сетке относительно обрабатываемого образца.

На фотографии (см. рис. 8.25, б) показана описанная выше система в работе. При подаче аргона в камеру поверхность обрабатываемого образца подвергается ионной бомбардировке аргоном, и очищается ионным пучком как при ионном осаждении. При определенной энергии ионного потока он выбивает из катодно-поляризованной мишени фрагменты материала, которые, ускоряясь анодной сеткой, переносятся в плазме на поверхность обрабатываемого образца.

Используя специальную оснастку, можно напылять покрытие на детали сложной конфигурации, как и при ионном осаждении, с тем лишь отличием, что материал покрытия может быть не только металлом, но и сложным соединением. Покрытия деталей подшипника качения дисульфидом молибдена показаны на рис. 8.26 [13], где представлены непокрытые и покрытые кольца с сепаратором шарикоподшипника. На рис. 8.26, а видно, что покрытия из дисуль-

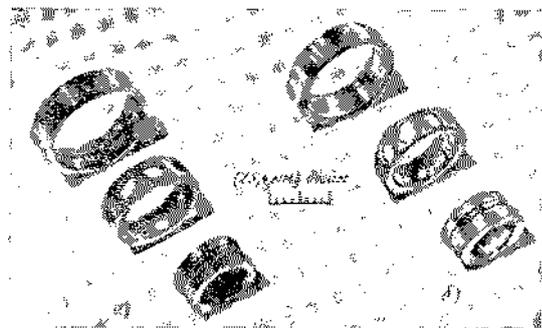
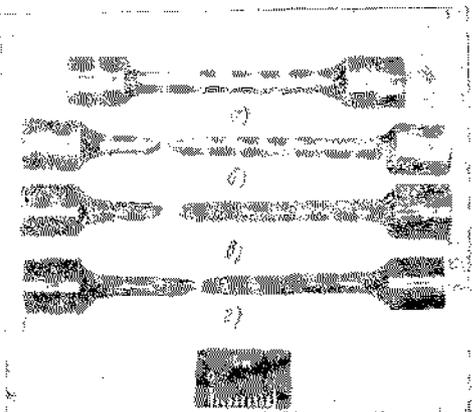


Рис. 8.26. Детали шарикоподшипника, покрытые дисульфидом молибдена (а) в сравнении с серийными деталями (б) [13]

Рис. 8.27. Внешний вид стандартного образца для испытаний на разрыв (а), разрушенного образца без покрытия (б), а также образцов из никеля (в) и сплава Инконель (г), покрытых дисульфидом молибдена. Предельное относительное удлинение образцов 39% (б), 38,5% (в) и 33% (г); относительное сужение 83, 81 и 58% соответственно [13]



фида молибдена равномерно распределено даже в просах сепаратора. Оптимальная толщина дисульфидомолибденового покрытия составляет 0,2—0,3 мкм (2000—3000 Å).

Поскольку метод радиочастотного напыления применим для геометрически сложных деталей, он интенсивно используется при напесении покрытий на шестерни, уплотнения, электрические контакты и многие другие детали триботехнического назначения.

Напыленные покрытия обладают хорошей адгезией к подложке, поскольку ее обрабатываемая поверхность при ионной бомбардировке очищается от загрязнений и окислов. Однако сцепление между покрытием и подложкой не достигает такой прочности, как при ионном осаждении, поскольку в последнем случае из-за высокой энергии осаждаемых ионов формируется размытый переходный слой при внедрении ионов в подложку. Тем не менее адгезионное сцепление и при плазменном напылении лучше, чем в обычных методах нанесения покрытий. Результаты испытаний на растяжение образцов никеля и сплава Инконель, подтверждающие этот вывод, приведены на рис. 8.27 [13]. Внешний вид образцов, покрытых дисульфидом молибдена, свидетельствует о том, что сплошность покрытия на никеле и сплаве Инконель не нарушается по всей поверхности образцов даже в зоне шейки разрыва, где деформация наиболее велика. На нарушение сплошности не влияет и то обстоятельство, что при растяжении поверхность испытуемого образца текстурируется и становится более шероховатой. В результате этого, если бы сцепление покрытия с подложкой было плохим, покрытие бы неминуемо растрескивалось и отслаивалось. Однако у плазменных покрытий отслоение не наблюдается, так же как и у покрытий, полученных ионным осаждением.

Универсальность применения плазменного напыления по отношению к разнообразным подложкам и материалам покрытий, как уже отмечалось выше, чрезвычайно велика. Достаточно сказать, что даже на такой материал, как бумага можно нанести полимерное покрытие. На рис. 8.28 показан металлический диск, на котором была закреплена фильтровальная бумага, покрытая ПТФЭ на установке радиочастотного плазменного напыления, схема которой бы-

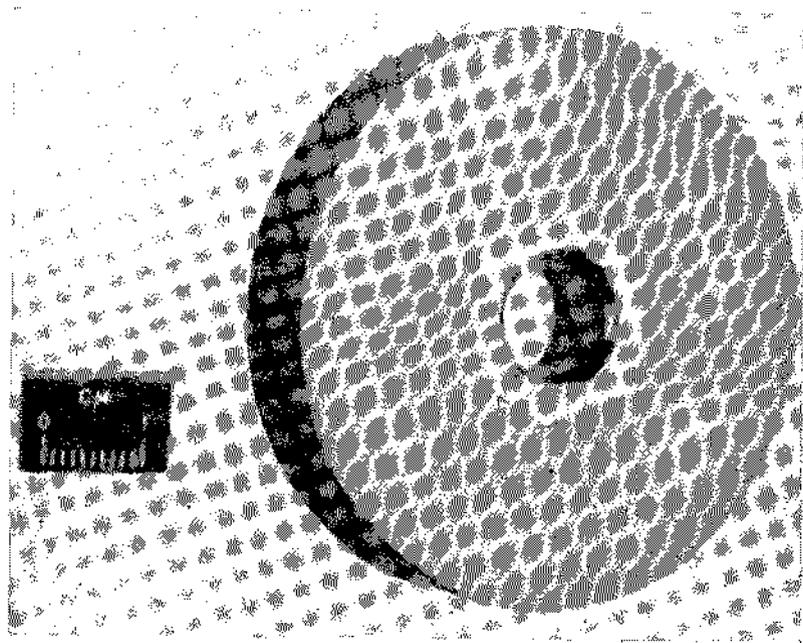


Рис. 8.28. Внешний вид фторопластового покрытия на образце из бумаги

ла приведена на рис. 8.25. Нелюбимый ПТФЭ шестиугольный белый участок в центре снимка остался от гайки, крепившей диск в аппарате для напыления. Конечно, напыление ПТФЭ на бумагу вряд ли может понадобиться в триботехнических устройствах, но оно наглядно демонстрирует очень широкие возможности метода плазменного напыления. В реальных приложениях пленки ПТФЭ, обладающие хорошей самосмазываемостью, наносятся на многие триботехнические материалы самой различной природы, в том числе металлы, керамику и др. То же самое можно сказать и о пленках другого твердосмазочного вещества дисульфида молибдена. Получаемые методом плазменного напыления пленки MoS_2 намного превосходят по своим характеристикам покрытия, полученные традиционными методами, такими, как натирание и нанесение в композиции со связующими. Сравнительные данные об усталостной стойкости покрытий, нанесенных плазменным напылением, натиранием и нанесением со связующей смолой, приведены на рис. 8.29 [13]. Наибольшая долговечность достигнута у плазменно-напыленных покрытий, у которых даже после $5,8 \cdot 10^5$ циклов испытания не появилось признаков разрушения. При этом толщина напыленного покрытия составляла всего $0,2 \text{ мкм}$ (2000 \AA), тогда как при использовании связующего технология получения предусматривает толщину покрытия 13 мкм ($130\,000 \text{ \AA}$).

Долговечность твердосмазочных пленок на поверхностях деталей может быть в значительной степени повышена применением

усовершенствованных методов плазменного напыления. Так, в частности, обнаружено, что долговечность покрытия повышается, если его нанести не прямо на поверхность детали, а на подслоу предварительно напыленного твердого сплава. Данные, полученные Спалвинсом [14] о долговечности пленки MoS_2 на коррозионно-стойкой стали 440С и той же стали, предварительно покрытой силицидом хрома, показывают, что при одной и той же толщине пленки MoS_2 ($0,2 \text{ мкм}$ (2000 \AA)) долговечность двухслойного покрытия $\text{MoS}_2 - \text{Cr}_3\text{Si}_2$ намного превышает долговечность пленки только из MoS_2 (рис. 8.30). Хотя механизм подобного поведения комбинированного покрытия не вполне понятен, тем не менее он, видимо, связан с усилением адгезионного сцепления твердосмазочной пленки с обрабатываемой поверхностью при использовании промежуточных слоев.

К достоинствам методов плазменного напыления относится возможность широкого варьирования режимов процесса, которое позволяет, в свою очередь, менять и свойства получаемых покрытий. Режимы напыления могут быть различными при изменении давления газа в камере, температуры подложки, вида газа и его химического состава, вида катодной мишени или при дополнительном введении в камеру активных газов в процессе напыления и, наконец, при изменении мощности оборудования для напыления.

Влияние температуры подложки на свойства покрытия, которое на нее наносится, можно проследить на примере дисульфида молибдена. Если его напылять на подложку, охлажденную до низких температур, то полученное покрытие будет обладать значительно худшими фрикционными характеристиками, чем покрытие, напыленное на нагретую подложку.

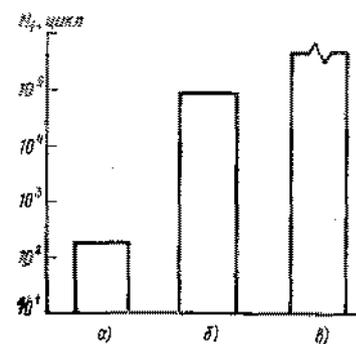


Рис. 8.29. Долговечность покрытий из дисульфида молибдена, полученных различными способами:

а — натирание; б — нанесение со связующей смолой; в — плазменное напыление с источником постоянного тока [13]

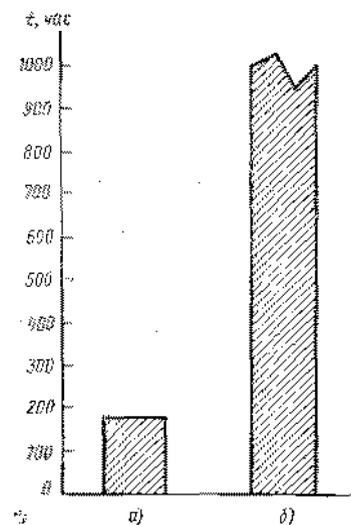


Рис. 8.30. Долговечность шарикоподшипников из коррозионно-стойкой стали 440С с покрытием из дисульфида молибдена, нанесенным непосредственно на сталь (а) и на промежуточный слой Cr_3Si_2 (б) [14]

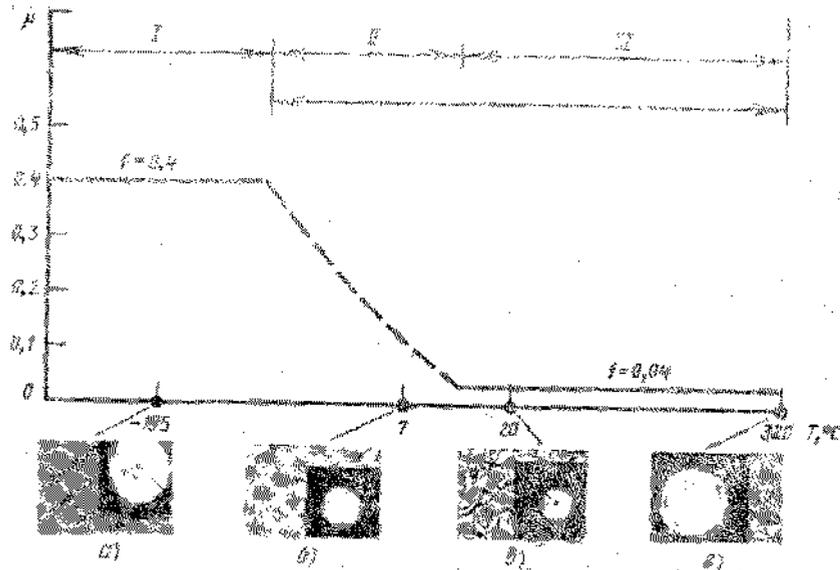


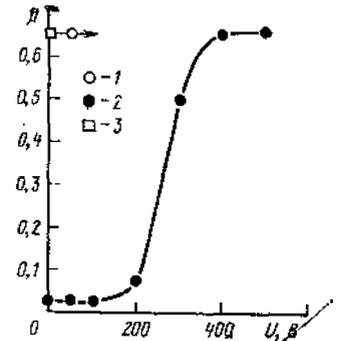
Рис. 8.31. Влияние температуры подложки на структуру и свойства покрытия из дисульфида молибдена:

I — аморфное состояние; II — переходная зона; III — кристаллическое состояние. Фотографии и рентгенограммы соответствуют: а — аморфному состоянию; б — частичной кристалличности (размер решетки $\sim 0,02$ мкм (20 Å)); в, г — кристаллическому состоянию с размером решетки $\sim 0,005$ мкм (50 Å) (в) и $0,011$ мкм (110 Å) (г).

Чтобы понять причину подобного поведения покрытия, авторы работы [14] выполнили комплексное исследование связи структуры и свойств покрытий из MoS_2 с температурой подложки. Результаты этого исследования представлены на рис. 8.31. Они показывают, что причина влияния температуры подложки на коэффициент трения покрытия кроется в различии его структуры при различных значениях температуры напыления. Так, в области низких температур (-195°C) структура покрытия, по данным рентгеноструктурного анализа и РЭМ, полностью аморфизована и на рентгенограмме отсутствуют дифракционные кольца, которые свидетельствуют о кристаллическом строении. Аморфной структуре покрытия соответствует высокий коэффициент трения (около 0,4), который вообще не позволяет отнести покрытие в этом состоянии к твердосмазочным. При нагреве подложки в процессе напыления до $10-15^\circ\text{C}$ коэффициент трения полученного покрытия падает до 0,04. Это снижение коэффициента трения соответствует структурной перестройке в материале покрытия, протекающей при указанной температуре. При 7°C на рентгенограмме наблюдаются рефлексы, свидетельствующие о появлении кристаллитов размером около 0,002 мкм (20 Å). При 20°C перестройка заканчивается и материал обладает совершенной кристаллической решеткой с размером кристаллитов примерно 0,005 мкм

Рис. 8.32. Влияние отрицательного напряжения смещения на коэффициент трения ползуна из стали 440С по напыленному дисульфидомолибденовому покрытию:

1 — контроле из стали 440С без покрытия; 2 — покрытие из дисульфида молибдена; 3 — контроле без покрытия при подаче отрицательного смещения. Контактная нагрузка в паре трения 2,5 Н, скорость 40 об/мин, давление среды $0,13$ Па (10^{-5} Торр) [14]



(50 Å). Дальнейший нагрев подложки при напылении не изменяет фрикционного поведения покрытия, коэффициент трения остается равным 0,04. Стабильности фрикционного поведения соответствует и стабильность структуры, лишь размер кристаллитов при увеличении температуры до 325°C возрастает до 0,011 мкм (110 Å).

Другим переменным параметром режима напыления, который влияет на смазочную способность дисульфида молибдена, является потенциал смещения между обрабатываемым образцом и анодной сеткой. Согласно данным работы [14], измененные величины смещения могут влиять на качество напыляемого покрытия. На рис. 8.32 влияние смещения на коэффициент трения полученного покрытия отчетливо видно в диапазоне смещения 0—600 В. Если при смещении 0—200 В коэффициент трения очень мал, то в области 200—400 В он возрастает больше, чем на порядок, и становится таким же, как коэффициент трения образца стали, на который покрытие не наносилось.

К особенностям технологии процесса плазменного напыления относится очистка подложек и напыляемого материала от посторонних загрязнений при ионной бомбардировке и переносе в плазме. Поэтому, работая в окружающих средах, содержащих загрязнения, следует учитывать, что напыленные покрытия весьма чувствительны к действию этих загрязнений. Примером такого поведения

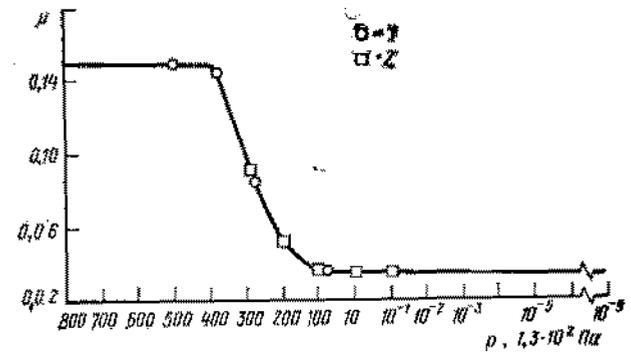


Рис. 8.33. Зависимость коэффициента трения в паре никель — никель (1 — увеличение давления, 2 — уменьшение давления) от давления при покрытии одного из образцов дисульфидом молибдена. Контактная нагрузка 2,5 Н, скорость 40 об/мин, температура 23°C

ния служат покрытия из MoS_2 , испытываемые на трение при различном давлении окружающей среды. Кривая зависимости коэффициента трения такого покрытия от давления построена на рис. 8.33. Его изучение показывает, что при разрежении $1,3 \cdot 10^{-4}$ — $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па (10^{-9} — 10^2 Торр) значение коэффициента трения стабилизируется около 0,04, а при повышении давления до атмосферного это значение возрастает до 0,14. Такое поведение покрытия — следствие вредного действия таких компонентов среды, как кислород, водяной пар, углеводороды, на самосмазывающую способность MoS_2 .

Возможности плазменного напыления не ограничиваются нанесением твердосмазочных покрытий. Оно эффективно используется при формировании износостойких твердых покрытий, например, на режущих кромках инструмента. Упрочнение инструмента при нанесении боридных, карбидных и силицированных покрытий применяется давно, однако при этом серьезной проблемой всегда было обеспечение прочного сцепления покрытия с инструментом. При малой прочности сцепления в тех жестких режимах контактного взаимодействия, при которых обычно работает инструмент, происходит растрескивание и скалывание покрытия.

Решению проблемы получения твердых износостойких покрытий посвящен ряд исследований [14—18], в которых показано, что оптимизация режимов плазменного напыления позволяет добиться существенного повышения качества покрытий. Такая оптимизация может при контроле толщины напыляемого покрытия обеспечить сочетание его износостойкости с антифрикционностью и высокой стойкостью к скалыванию и отслоению от подложки [14]. Связь толщины покрытия из карбида титана с его коэффициентом трения по стали представлена на рис. 8.34. Рассмотрение графиков данного рисунка показывает, что при повышении контактной нагрузки в сопряжении приходится увеличивать и толщину покрытия для того, чтобы коэффициент трения был по-прежнему низким (около 0,2).

Многие характеристики плазменных покрытий определяются характером химических взаимодействий в материале покрытия и на границе раздела с подложкой. Исследования взаимосвязи этих взаимодействий с фрикционными характеристиками посвящены работы [16—18], в которых был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Как уже отмечалось выше, на свойства плазменных покрытий влияет потенциал смещения в установке для их получения. Для покрытий из карбида титана приложение такого потенциала увеличивает долговечность полученного покрытия. Объяснение этого эффекта получено при анализе РФ-спектров покрытий, приведенных на рис. 8.35 [19]. В спектрах покрытий, полученных без приложения смещения, отмечается более высокое содержание окислов титана по сравнению со спектрами покрытий, напыленных с потенциалом смещения —500 В. Неоднородность структуры, по-видимому, и объясняет более низкие механические характеристики покрытия в первом случае.

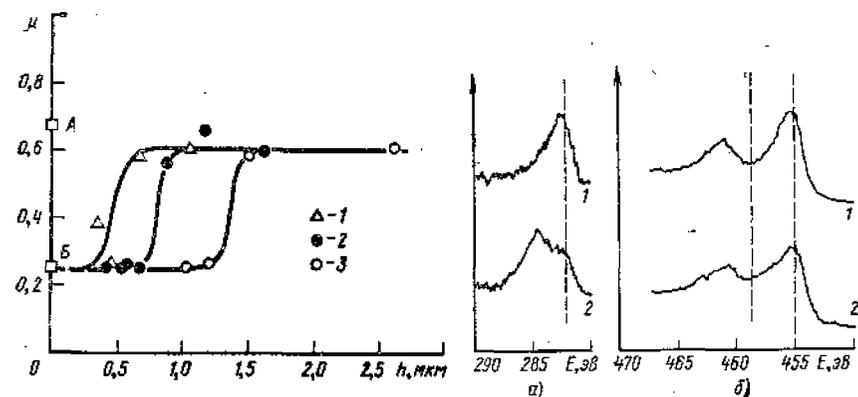


Рис. 8.34. Зависимость коэффициента трения стального ползуна после 20 проходов по покрытию из карбида титана от толщины покрытия. Скорость скольжения 1,5 см/с [14]:

A — коэффициент трения для пары сталь — сталь; B — коэффициент трения для пары сталь — покрытие из карбида титана; 1 — нагрузка 226,5 г; 2 — нагрузка 453 г; 3 — нагрузка 906 г

Рис. 8.35. РФ-спектры покрытий из карбида титана, полученных при подаче отрицательного смещения на подложку (1) и без него (2):

α — участок спектра, соответствующий связям C (1а); β — участок спектра, соответствующий связям Ti (2р.л. 2р.л.) [19]

Когда обсуждались характеристики дисульфидомолибденовых покрытий, отмечалось, что эти характеристики тем лучше, чем меньше загрязнение подложки, подвергаемой напылению. При напылении твердых покрытий обнаружена несколько иная закономерность. Так, для покрытия из карбида титана полезно иметь на поверхности подложки промежуточные слои, например окисные, которые улучшают качество покрытия. Существование таких слоев, по-видимому, улучшает сцепление покрытия с подложкой так же, как для MoS_2 покрытий это сцепление улучшает промежуточный слой силицированного хрома (рис. 8.30).

Данные об улучшении износостойкости покрытия из карбида титана при предварительном окислении подложки, на которую оно наносилось, представлены на рис. 8.36 [16]. Верхний профиль дорожки трения (рис. 8.36, а) соответствует поверхности покрытия, которое было нанесено на поверхность стали 440С, обработанную ионным пучком перед напылением. На поверхности видны следы ин-

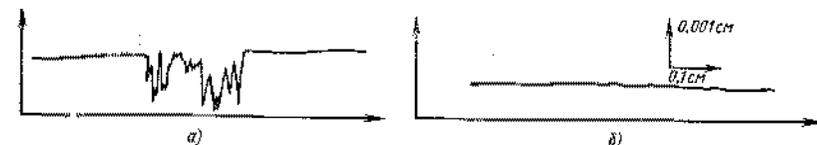


Рис. 8.36. Профилораммы следа изнашивания на диске из стали 440С с плазменным покрытием из карбида титана, нанесенным на сталь после обработки в тлеющем разряде (—1,2 кВ) (а) и после термоокисления при температуре 340°C в течение 60 ч (б) [19]

тенсивного изнашивания поверхностного слоя. Если же поверхность подложки перед напылением термоокисляла при 340°C в течение 60 ч, то следы изнашивания на поверхности покрытия практически незаметны (нижний профиль, рис. 8.36, б). Подслоя окисла между поверхностью стали и покрытием оказывает существенное влияние на износостойкость последнего, хотя верхние слои покрытий, представленных на рис. 8.36, по составу идентичны.

Во всех процессах плазменной технологии для ионной бомбардировки поверхности обычно используются такие инертные газы, как аргон, ксенон или криптон. Объясняется это тем, что ионы инертного газа не вступают в химические реакции с распыляемым материалом мишени, из которого формируется покрытие. Однако в процессе

плазменного напыления можно ввести в инертный газ другие активные газы в целях проведения контролируемых химических реакций на подложке и в покрытии. Такие реакции в некоторых случаях могут улучшить качество наносимого покрытия, в частности покрытия из твердого сплава.

Введение азота и азотистых

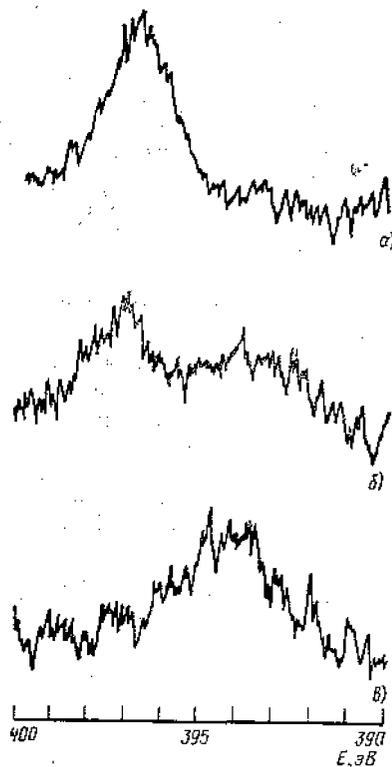


Рис. 8.37. РФ-спектры поверхности диска из стали 440С, обработанной аргоновой плазмой, содержащей азот с парциальным давлением $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па при напряжении смещения —500 В [20]:

а — покрытие (TiN); б — промежуточная переходная зона; в — поверхность стали (FeN)

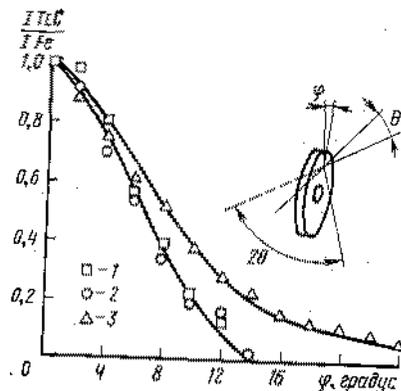


Рис. 8.38. Изменение интенсивности отражения от плоскости (111) карбида титана по отношению к интенсивности отражения от плоскости (110) α -Fe-подложки в зависимости от угла наклона образца при напылении:

1 — смещение —500 В, введение азота (N₂) в плазму; 2 — смещение —500 В; 3 — подложка замаслена, смещение напряжения нет

на в камеру плазменного напыления для улучшения характеристик покрытий из карбидов и нитридов титана использовали Брайнард и Уилер [16]. Основное внимание они уделили химической природе влияния активных газов на свойства покрытий. Долговечность покрытия из нитрида титана на стали повышалась при введении некоторого количества азота в аргоновую плазму. Этот факт был объяснен тем, что при таком введении на стальной подложке образовывался переходный слой нитрида железа, который при дальнейшем напылении нитрида титана повышал адгезию последнего к подложке и стойкость к растрескиванию.

Данные исследования химического состава покрытия и подложки методом РФЭС приведены на рис. 8.37 [16]. В верхнем слое покрытия регистрируется четкий пик нитрида титана (а). После удаления верхнего слоя в зоне перехода от покрытия к подложке в РФ-спектре обнаруживаются пики и нитрида титана и нитрида железа (б), а на поверхности стальной подложки регистрируется только нитрид железа (в). Данные, приведенные на рис. 8.37, наглядно иллюстрируют образование переходного слоя, который обеспечивает на границе раздела подложки и покрытия плавное изменение свойств материала. Формирование такого слоя достигается лишь некоторым изменением состава газа в камере для напыления.

При нанесении твердосплавных покрытий, как и в случае дисульфида молибдена, наблюдается зависимость структуры и свойств покрытия от параметров процесса напыления, в частности, потенциала смещения или содержания в камере азота. Изменение этих параметров, как отмечено в работе [20], может влиять на кристаллографическую ориентацию покрытия на поверхности подложки. Данные, подтверждающие такое влияние, приведены на рис. 8.38, на котором изменение интенсивности отражения от плоскости (111) карбида титана построено в зависимости от угла наклона для трех режимов напыления. Сравнение трех графиков показывает, что наличие смещения, равного —500 В, приводит к изменению кристаллографической ориентации покрытия, тогда как введение в камеру азота при прочих равных условиях на ориентации не сказывается. В то же время по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 8.39) обнаруживается сдвиг пика карбида титана на рентгенограмме, полученной для покрытия, нанесенного в присутствии некоторого количества азота в плазме. В качестве эталона для сравнения в покрытие вводилось серебро и на фоне его пика зафиксирован упомянутый сдвиг, равный $0,56^\circ$.

В исследовании состава твердых покрытий очень информативны методы электронной спектроскопии и РФЭС, поскольку с их помощью можно получать данные о слоях атомарной толщины, а ионной обработкой в аргоновой плазме можно, удаляя слой за слоем, получить профили концентрации тех или иных компонентов покрытия по всей его глубине.

Метод РФЭС в сочетании с послойным удалением слоев был использован Брайнардом и Уилером [20, 21] для идентификации со-

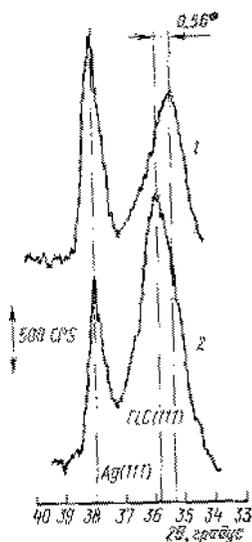


Рис. 8.39. Сдвиг рефлекса от плоскости карбида титана (111) в напыленном карбидтитановом покрытии, полученном без введения азота в плазму (1) и при введении азота с парциальным давлением $1,33 \times 10^{-2}$ Па (10^{-4} Торр) (2). Напряжение смещения — 500 В, время напыления 120 мин, мощность α -излучения С и К $1,63 \text{ Вт/см}^2$ [20]

ства износостойких покрытий из соединений молибдена (карбидов, боридов и силицидов). Некоторые результаты этих исследований приведены на рис. 8.40. Диаграммы, представленные на этом рисунке, показывают, что в переходных зонах между покрытиями и сталью присутствуют окислы компонентов покрытия и подложки. Эти окислы выполняют роль связующего на поверхности раздела, усиливая адгезионное сцепление на ней. Кроме того, можно отметить, что обычно находящиеся на поверхности стали высшие окислы железа после нанесения покрытия переходят в низшие окислы. Такое восстановление высших окислов происходит путем реакций замещения с компонентами покрытий, окисляющихся при этом. Окисление может наблюдаться не только у металла покрытия, но и у других его компонент. Поэтому на рис. 8.40 видны окислы бора и кремния в переходной зоне. Окислы углерода газообразны и могли улетучиться, поэтому они отсутствуют на диаграмме состава переходной зоны покрытия из карбида молибдена. Исследования, подобные описанному, помогают проникнуть в механизм взаимосвязи свойств тонких покрытий с их составом и структурой.

Химическое осаждение из газовой фазы. Кроме рассмотренных выше плазменных методов нанесения покрытий в технике используется метод газофазного осаждения. Хотя этот метод известен дав-

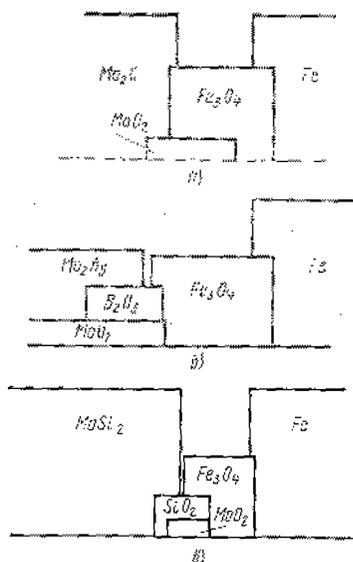
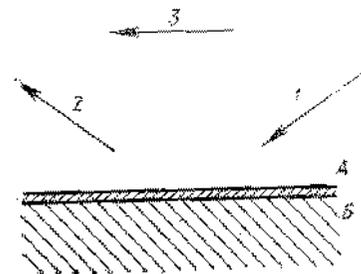


Рис. 8.40. Схематическое изображение состава переходных зон покрытий Mo_2C (а), Mo_2B_2 (б) и MoSi_2 (в) на стали 440С. Напряжение смещения — 500 В [21]

Рис. 8.41. Схема реализации способа химического осаждения покрытий из газовой фазы:

1 — соединение металла (CrCl_3) в потоке метана и водорода; 2 — вторичные продукты реакции (HCl); 3 — газ-носитель; 4 — слой покрытия из карбида хрома; 5 — подложка



но, в последние годы Хингерман с сотрудниками эффективно его применяли для обработки поверхностей узлов трения [22]. Схема реализации метода показана на рис. 8.41 на примере формирования карбидохромового покрытия из потока метана с хлоридом хрома и водородом. При осуществлении данного метода нагретый газ — носитель разогревается и его поток направляется на поверхность подложки. На ней протекает химическая реакция и образуется соответствующее соединение, формирующее покрытие. В случае смеси метана, хлорида хрома и водорода продуктом реакции является карбид хрома, слой которого нарастает на подложке. Хлор, освобождаясь из соединения с хромом, вступает в соединение с водородом и откачивается из камеры как побочный продукт. Часто при использовании газообразного осаждения требуется подогрев подложки до высокой температуры, чтобы инициировать разложение газообразных соединений, из которых формируется покрытие.

В процессе газофазного осаждения очень важную роль играет правильное соотношение компонентов газообразной смеси, поскольку любое нарушение этого соотношения приводит к появлению нежелательных продуктов реакции. Кроме того, на ход процесса оказывает влияние изменение таких параметров, как парциальное давление газов и общее давление в системе, температура подложки и расход газового потока. В промышленных условиях одновременно поддерживать все эти параметры на требуемом уровне затруднительно. Поэтому возрастает значение использования аналитических методов исследования поверхности, с помощью которых можно контролировать химический состав покрытия. Примером использования таких методов может служить работа [23], в которой состав покрытия исследовался с помощью рентгенов-

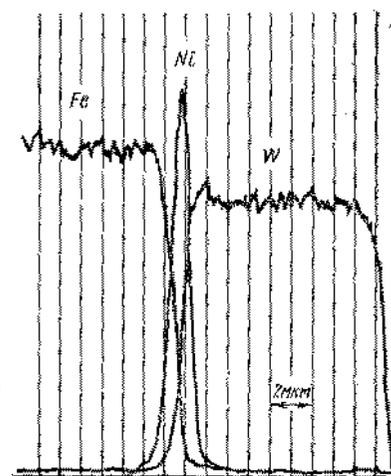


Рис. 8.42. Трасса микроанализа по сечению переходного слоя от стальной подложки с никелевым подслоем к покрытию из карбида вольфрама, нанесенному при 450°C [23]

ского микроанализатора. Типичная диаграмма микроанализа по глубине сечения карбидовольфрамового покрытия и стальной подложки с подслоем никеля приведена на рис. 8.42. На нем виден пик никеля в переходном слое от подложки к покрытию, который перекрывается и с железом, и с вольфрамом. Это перекрывается свидетельствует о диффузии никеля при высокой температуре газофазного осаждения. При получении покрытия температура составляла 450°C. Однако часто в процессе газофазного осаждения на подложке развиваются и более высокие температуры, и это является одним из факторов, ограничивающих широкое использование этого метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bridgman, P. W.: The Physics of High Pressure. MacMillan Press, 1931.
2. Haltner, A. J.; and Oliver, C. S.: The Frictional Properties of Some Solid Lubricant Films Under High Load. J. Chem. Eng. Data, vol. 6, no. 1, Jan. 1961, pp. 128—130.
3. Sliney, H. E.: Plasma-Sprayed Metal—Glass and Metal—Glass Fluoride Coatings for Lubrication to 900°C. Trans. ASLE, vol. 17, no. 3, July 1974, pp. 182—189.
4. Peterson, M. B.; Florek, J. J.; and Murray, S. F.: Consideration of Lubricants for Temperatures Above 100°F. Trans. ASLE, vol. 2, no. 2, Apr. 1960, pp. 223—234.
5. Bowden, F. P.; and Tabor, D.: The Friction and Lubrication of Solids. Vol. 2. Oxford Clarendon Press, 1964, p. 115. (Есть русский перевод: Бовден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. М., Машиностроение, 1968, 544 с.)
6. Hardy, W. B.: Collected Scientific Papers. Cambridge University Press, 1936.
7. Dearnaley, G.: The Ion Implantation of Metals and Engineering Materials. Trans. Inst. Metal Finish., vol. 56, no. 1, 1978, pp. 25—31.
8. Mattox, D. M.: Interface Formation and Adhesion of Deposited Thin Films. SC-R-65-852, Sandia Corp., 1965.
9. Spalvins, T.; Przybyszewski, J. S.; and Buckley, D. H.: Deposition of Thin Films by Ion Plating on Surfaces Having Various Configurations. NASA TN D-3707, 1966.
10. Spalvins, T.: Bonding of Metal Lubricant Films by Ion Plating. Lubr. Eng., vol. 27, no. 2, Feb. 1971, pp. 40—46.
11. Spalvins, T.: Characteristics of Ion Plating Films Including Mechanical Properties and Lubrication. Sputtering and Ion Plating, NASA SP-5111, 1972, pp. 41—57.
12. Spalvins, T.: Coatings for Wear and Lubrication. NASA TM-78841, 1978.
13. Spalvins, T.: Friction Characteristics of Sputtered Solid Film Lubricants. NASA TM X-52819, 1970.
14. Spalvins, T.; and Talivaldis: Coatings for Wear and Lubrication. Thin Solid Films, vol. 53, 1978, pp. 285—300.
15. Brainard W. A.; and Wheeler, D. R.: Use of Nitrogen-Argon Plasma to Improve Adherence of Sputtered Titanium Carbide Coatings on Steel. J. Vac. Sci. Technol., vol. 16, no. 1, Jan.—Feb. 1979, pp. 31—36.
16. Brainard, William, A.; and Wheeler, Donald R.: Adherence of Sputtered Titanium Carbides. Thin Solid Films, vol. 63, 1979, pp. 363—368.
17. Wheeler, D. R.; and Brainard, W. A.: X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Radiofrequency Sputtered Refractory Compound Steel Interfaces. NASA TP-1181, 1978.
18. Brainard, W. A.; and Wheeler, D. R.: Friction and Wear of Radiofrequency—Sputtered Borides, Silicides and Carbides. NASA TP-1156, 1978.
19. Brainard, W. A.; and Wheeler, D. R.: X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Radiofrequency Sputtered Titanium Carbide, Molybdenum Carbide and Titanium Boride Coatings and their Friction Properties. NASA TP-1033, 1977.

20. Wheeler, D. R.; and Brainard, W. A.: X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Radiofrequency Sputtered Chromium Boride, Molybdenum Disilicide, and Molybdenum Disulfide Coatings and their Friction Properties. NASA TN D-8482, 1977.

21. Brainard, W. A.: The Friction and Wear Properties of Sputtered Hard Refractory Compounds, NASA TM-78895, 1978.

22. Hintermann, H. E.; Perry, A. J.; and Horvath, E.: Chemical Vapour Deposition Applied in Tribology. Wear, vol. 47, 1978, pp. 407—415.

23. Archer, N. J.; and Yee, K. K.: Chemical Vapour Deposited Tungsten Carbide Wear—Resistant Coatings Formed at Low Temperatures. Wear, vol. 48, 1978, pp. 237—250.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов А. Ф. Трение и изнашивание металлов в углеродородных жидкостях. М.: Машиностроение, 1977. 148 с.
2. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. М.: Физматгиз, 1963. 472 с.
3. Трение и износ материалов на основе полимеров В. А. Бсый, А. И. Свириденко, М. И. Петроковец, В. Г. Савкин. Минск: Наука и техника, 1976. 432 с.
4. Буше Н. А., Копытько В. В. Совместимость трущихся поверхностей. М.: Наука, 1981. 128 с.
5. Голего Н. Л., Алябьев А. Я., Шевеля В. В. Фреттинг-коррозия металлов. Киев: Техника, 1974. 272 с.
6. Демкин Н. Б., Рыжов Э. В. Качество поверхности и контакт деталей машин. М.: Машиностроение, 1981. 246 с.
7. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. 280 с.
8. Дроздов Ю. Н., Арчegov В. Г., Смирнов В. И. Противозадирная стойкость трущихся тел. М.: Наука, 1981. 138 с.
9. Евдокимов В. Д., Семенов Ю. И. Экзоэлектронная эмиссия при трении. М.: Наука, 1973. 182 с.
10. Кашеев В. Н. Процессы в зоне фрикционного контакта металлов. М.: Машиностроение, 1978. 213 с.
11. Козырев С. П. Гидроабразивный износ металлов при кавитации. М.: Машиностроение, 1964. 139 с.
12. Поверхностная прочность материалов при трении/В. И. Костецкий, И. Г. Носовский, А. К. Караулов и др./Киев: Техника, 1976. 292 с.
13. Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С. Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1986.
- 13а. Крагельский И. В., Михин Н. М. Узлы трения машин. М.: Машиностроение, 1983.
14. Литвинов В. Н., Михин Н. М., Мышкин Н. К. Физико-химическая механика избирательного переноса при трении. М.: Наука, 1979. 188 с.
15. Макушок Е. М., Калиновская Т. В., Белый А. В. Массоперенос в процессах трения. Минск: Наука и техника, 1978.
16. Матвеевский Р. М., Буяновский И. И., Лазовская О. В. Противозадирная стойкость материалов при трении. М.: Наука, 1978.
17. Саверин М. М. Контактная прочность материала в условиях одновременного действия нормальной и касательной нагрузок. М.: Машгиз, 1946. 148 с.
18. Семенов А. П. Трение и адгезионное взаимодействие тугоплавких металлов при высоких температурах. М.: Наука, 1972. 160 с.
19. Трение, изнашивание и смазка: Справочник/Под ред. И. В. Крагельского и В. В. Алипина. М.: Машиностроение, 1978, т. 1, 400 с.; 1979, т. 2, 324 с.
20. Трибополимерообразующие смазочные материалы/Под ред. Ю. С. Заславского. М.: Наука, 1979. 120 с.
- 20а. П. И. Санин. О полимерах трения и полимерообразующих присадках. — Трение и износ, 1980, т. 1, № 5, с. 765—775.
- 20б. Обсуждение статьи П. И. Санина «О полимерах трения и полимерообразующих присадках». — Трение и износ, 1981, т. 2, № 4, с. 729—746.
21. Федорченко И. М., Пугина Л. И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наукова думка, 1980. 403 с.
22. Расчет, испытание и подбор фрикционных пар/А. В. Чичинадзе, Э. Д. Браун, А. Г. Гинзбург, Э. В. Игнатьева. М.: Наука, 1979. 268 с.

- Авербах Averbach B. L. 23, 24, 53
 Авитцур Avitzur B. 267, 299
 Адамсон Adamson A. W. 13, 58
 Азаров Azarov L. V. 19, 58
 Аксенов А. Ф. 270, 348
 Алябьев А. Я. 263, 348
 Амелинк Амелинкх S. 35, 36, 59
 Андерсон Дж. Anderson J. R. 51, 59
 Андерсон Н. Anderson N. G. 31, 32, 59
 Арчегов В. Г. 274, 348
 Арчер Archer N. J. 345, 347
 Ахматов А. С. 270, 286, 348

 Бак Buck T. M. 239, 266
 Бакли Buckley D. H. 7, 10, 75, 94, 144, 145, 169, 174, 179, 198, 201, 202, 236, 243, 265, 303, 310, 330, 346
 Барвелл Barwell F. T. 63, 64, 93
 Баркенс Barquins M. 73, 78, 94, 155, 156, 201
 Барнс Barnes W. J. 271, 272, 299
 Барретт Barrett S. C. 18, 19, 58
 Бахадур Bahadur S. 232, 265
 Белый А. В. 189, 348
 Болый В. А. 148, 171, 348
 Белдорф Beindorf C. 53, 54, 59
 Берд Bird R. J. 295, 299
 Бертолини Bertolini J. C. 280, 299
 Бикерман Bikerman J. J. 126, 127, 135
 Билл Bill R. C. 207—209, 265
 Блэккли Blakely J. M. 48, 59
 Болдуин Baldwin B. A. 294, 295, 299
 Бонзелл Bonzell H. P. 286, 299
 Боуден Bowden F. P. 125, 137, 134—140, 146, 201, 274, 275, 299, 320, 346
 Боукетт Bowkett K. M. 30, 59
 Браун Э. Д. 157, 348
 Брэвер Brewer L. 12
 Брайнард Brainard W. A. 198, 203, 340—346
 Бриджмен Bridgman P. W. 314, 346
 Брэгг Bragg 313
 Буче Busche F. 126, 134
 Буше Н. А. 219, 348
 Буяловский И. А. 274, 348
 Бургерс Burgers W. G. 87, 94
 Бурджесс Burgess J. E. 195, 196, 202
 Бэйли Bailey J. A. 260, 266

 Ван дер Берг Van Der Berg N. G. 112, 134
 Ван дер Мерве Van Der Merwe J. H. 112, 134
 Ведам Vedam K. 82, 94
 Видуелл Wedevell L. D. 74—76, 94

- Визандер Wisander P. 207—209, 265
 Викар Vickers M. A. 195, 196, 202
 Вильд Wild E. 65, 93
 Вилсон Wilson J. M. 21, 58, 281, 299
 Вильямсон Williamson J. B. P. 63, 93
 Виртман Дж. Weertman J. 79, 94
 Виртман Дж. P. Weertman J. R. 79, 94
 Вих Vich A. K. 257, 258, 266
 Войтеховский Wojciechowski K. F. 49, 59
 Воюцкий С. С. 126, 134

- Гай Guy A. G. 151, 201
 Галвин Galvin G. D. 295, 299
 Гарбар И. И. 85, 94
 Гватмэй Gwathmey A. T. 55, 56, 59
 Геттингс Gettings M. 43, 59
 Гестейн Gjestein N. A. 23, 58
 Гилман Gilman J. J. 96, 98, 99, 134
 Гинзбург А. Т. 157, 348
 Глазер Glaeser W. A. 79, 94
 Голего Н. И. 263, 348
 Госседж Gossedger G. M. 198, 202
 Гото Goto H. 261, 266
 Грабке Grabke H. J. 44, 45, 59
 Граневич Gryniecicz T. 253, 266
 Гросскройц Grosskreutz J. C. 307, 311
 Гудвин Goodwin T. A. 49, 59

- Дайс Dies K. 235, 265
 Далмай-Имелли Dalmai-Imelik G. 280, 299
 Дамблтон Dambleton J. H. 228, 263
 Даусон Dawson I. M. 31, 32, 59
 Дебай Debye P. 126, 134
 Дэвис Davies R. M. 203, 265
 Дэвисон Davison S. G. 49, 59
 Демкин Н. В. 204, 348
 Дерягин Б. В. 135, 135
 Джейн Jain V. K. 232, 265
 Джонс Jones W. R. Jr. 214, 215, 265
 Джонсон Johnson H. H. 306, 311
 Дикерсон Dickerson 313
 Дирли Dearnsley G. 323, 324, 346
 Добычин М. Н. 146, 258, 348
 Дрешлер Dreshler M. 22, 58
 Дроздов Ю. Н. 274, 348
 Дуэли Duwell E. J. 201, 202
 Дюфрен Dufrane K. 79, 94

Евдокимов В. . 303, 348

- Зайдель Seidel H. 53, 54, 59
 Заславский Ю. С. 193, 291, 348
 Зетарук Zetarik D. G. 252, 266

- Игнатьева Э. П. 157, 348
 Иоффе А. Ф. 300, 305, 306, 310
 Иш Уес К. К. 345, 347
 Йокота Yokota H. 81, 94
 Йоргенсен Yorgensen P. Y. 305, 306, 311

Каван Kawai N. 293, 299
Калиповская Т. В. 189, 348
Камерон Cameron A. 71, 93
Караулов А. К. 222, 348
Карпински Karpinski T. 253, 266
Кайцес В. П. 212, 348
Колеман Kolesen S. R. 53, 59, 286, 299
Кепнон Kenyon 138, 139
Кеннед Кеннед М. 73, 78, 94, 155, 156, 201
Киллити Cullity B. D. 18, 19, 58
Кинг King T. G. 236, 265
Киттел Киттел С. 19, 58
Клаус Klaus E. E. 177, 202
Козер Kohser R. A. 267, 299
Козырса С. П. 265, 348
Кой Coy R. C. 290, 299
Кокс Cocks M. 73, 94
Комбалов В. С. 146, 258, 348
Коннер Conner G. R. 51, 52, 59
Копытько В. В. 219, 348
Корделуччи Cordeucci R. 243, 266
Костецкий Б. Н. 222, 348
Коттрелл Cottrell A. H. 303, 310
Крагельский И. В. 146, 258, 348
Краммер Kramer I. R. 300, 301, 310
Краузе Crause R. S. 255, 256, 266
Кротона Н. А. 126, 348
Кургель Cowtel R. 73, 78, 94, 155, 156, 201
Кэдмен Cadmen P. 198, 202
Кэмбелл И. Camybell I. E. 89, 94
Кэмбелл У. Camybell W. E. 233, 265

Лазовская О. В. 274, 348
Лангбейн Laghein R. G. 257, 266
Ланкастер Lancaster J. K. 233, 234, 265
Литвинов В. Н. 189, 348
Ликтман В. И. 301, 306, 310
Лолесс Lolless K. R. 55, 56, 59
Лопис Lopis J. 287, 299
Лукьянович Lukjanowicz S. 253, 266
Лури Lurie G. 21, 58, 281, 299

Мадорски Madorsky S. L. 229, 265
Мак Mack K. J. 64, 93
Макинтайр McIntyre N. S. 252, 266
Маклин McLean D. 38, 39, 48, 59, 163, 202
Макмагон McMahon C. 46, 59
Макушок Е. М. 189, 348
Макферсон McPherson P. B. 71, 93
Марк Mark P. 49, 59
Марут Marhut L. 46, 59
Матвеевский Р. М. 274, 348
Маттон Mutton P. J. 237, 266
Мерди Murday J. S. 278, 299
Миеси Miyoshi K. 75, 94, 144, 145, 169, 174, 179, 201, 202, 236, 243, 265
Микура Mucura H. 22, 58
Милн Милн А. А. 63, 64, 93
Митчелл Mitchell M. R. 88, 94
Михин Н. М. 189, 258, 348
Мажо Д. Maugis D. 114, 134
Моррис Morris A. L. 195, 196, 202

Мур Moore A. C. 127, 135
Мышкин Н. К. 189, 348
Мэддокс Mattox D. 325, 326, 346
Мэйландер Mailander R. 225, 265
Мюллер А. Muller A. 22, 58
Мюллер Е. Muller E. W. 28, 37, 59, 102, 134
Мюррей Murray S. F. 320, 346

Нгуан Ng. Yee S. 46, 47, 59
Носовский И. Г. 222, 348

Обремов И. В. 94, 134
Окада Okada K. 240, 266
Оливер Oliver C. S. 318, 319, 346
Оуэн Owen D. 252, 266
Оуэнс Owens R. S. 271, 272, 299

Пеппер Pepper S. V. 188, 198, 202, 228, 229, 265, 298, 299
Перри Perry A. J. 345, 347
Петерсон Peterson M. B. 320, 346
Петроковец М. И. 148, 171, 348
Полинг Pauling L. 178, 202, 313
Попов В. С. 212, 265
Пугина Л. И. 312, 348
Пшебышевский Przybyszewski J. S. 330, 346

Рабянович Rabinowicz E. 68, 70, 71, 93
Рафф Ruff A. W. 85, 210, 265
Рабиндер П. А. 300, 301, 306—311
Ри Rhea S. H. 228, 265
Ривьер Riviere Y. C. 43, 59
Рид Read W. T. 38, 39, 59
Рис Riesz C. H. 201, 202
Роско Roscoe R. 300, 303, 304, 308—310
Руссо Roussau J. 280, 299
Рыжов Э. В. 204, 348

Саверин М. М. 203, 348
Савкин В. Г. 148, 171, 348
Сакamoto Sakamoto T. 72, 73, 94
Самюэлс Samuels L. E. 87, 88, 94
Сандквист Sundquist B. F. 22, 58
Саяни П. И. 193, 291, 348
Саргент Sargent L. B. 101, 134
Сликерт Swikert 226
Свириденко А. И. 9, 148, 171, 348
Семонов А. П. 137, 348
Семов Ю. И. 303, 348
Скоринин Ю. В. 85, 94
Слини Sliney H. E. 319, 346
Смилга В. П. 125, 135, 348
Смирнов В. И. 274, 348
Смит Smith D. A. 30, 59
Со So S. S. 82, 94
Спальвинс Spalvins T. 330, 331, 332, 334—341, 346
Стаут Stout K. J. 236, 265
Су Hsu S. N. 177, 202
Свайн Swain M. V. 25, 58

Такаиси Takaishi T. 50, 59
Такахаси Takahashi N. 240, 266

Тейбор Tabor D. 125, 126, 127, 134—139, 146, 201, 274, 275, 299, 320, 346

Теме Thieme F. 53, 54, 59

Тигух Ю. И. 212, 265

Тэйлор Taylor N. Y. 111, 134

Уайтхауз Whitehouse D. I. 236, 265

Уилер Wheeler D. R. 340—346

Уинтерботтом Winterbottom W. L. 22, 58

Уотсон Watson J. D. 237, 266

Уэстбрук Westbrook J. H. 41, 42, 59, 305, 311

Федорченко И. М. 312, 348

Ферранте Ferrante J. 301, 302, 310

Филлипс Phillips F. C. 18, 19, 58

Фишер Fischer T. E. 53, 59, 286, 299

Флорек Flerek J. J. 320, 346

Фост Faust J. W. 239, 266

Хансен Haasen P. 33, 59

Хадсон Hndson J. B. 57, 59

Халтнер Haffner A. J. 318, 319, 346

Харди Hardy W. B. 269, 274—276, 299, 321, 346

Харпер Harper S. 303, 310

Харрикс Hurricks D. L. 65, 93

Херманс Hermance H. W. 191, 202

Хинтерман Hintermann H. E. 345, 347

Холоуэй Holloway P. H. 57, 59

Хольм Holm R. 194, 195, 202

Хондрос Hondros E. D. 48, 59, 124, 134

Хорват Horvath E. 345, 347

Хрущов М. М. 237, 238, 266

Хэйс Hays C. 34, 59, 152, 153, 201

Хэнвел Ханвелл A. E. 139, 140, 201

Хэнкок Hancock G. G. 306, 311

Цон Tsong T. T. 27, 37, 46, 47, 59, 102, 134

Цукизо Tsukizoe T. 72, 73, 94

Чэин Chasin W. M. 126, 134

Чичинадзе A. B. 157, 348

Шафрин Shafin E. G. 278, 299

Шевеля В. В. 263, 348

Шелтон Shelton J. C. 48, 59

Шокли Shockley W. 38, 39, 59

Шейн Shejin R. P. 162, 201, 202

Штракслер Strassler S. 12

Щукин Е. Д. 301, 307, 311

Эган Egan T. E. 194, 195, 202

Эйнсбергер Einsberger F. M. 310, 311

Эндо Endo K. 261, 266

Юрелке Juretschke H. J. 20, 58

Юст Yust C. S. 255, 256, 266

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Адгезия — Природа 95

— алмаза в металлах 138

— металлов к металлам 101, 116

— покрытия к подложке 329, 335

— полимеров к металлам 126, 226

— полимеров ко льду 127

— электростатическая 126

—, коэффициент 101, 109, 159

—, связь с кристаллической структурой 107

—, с поверхностной энергией 96

—, с фрикционным переносом 219

—, с чистотой поверхности 121

Адсорбция — Механизм 49

— водорода 187

— воды 201

— галогенов 186, 273

— кислорода 123, 268, 287

— присадок к маслам 278, 294

— серы 53, 123, 281

— углеводородов 51, 269, 280, 286

— углерода 51

— физическая 50

—, связь с поверхностной энергией 49

— химическая 50

—, влияние природы адсорбата 51

—, прочность связи 52

Азот

—, введение в плазму 343

—, диффузия в металлах 45

—, ионная имплантация 324

Анизотропия металлов — влияние на

трение 48, 164, 166

Алюминий

—, адгезия к металлам 112

—, когезионная прочность 24

—, окисление 53, 66

—, сегрегация 46, 118

—, трение по полимерам 70, 147, 245

—, трение по стеклу 143

—, усталостное разрушение 261

—, фрикционный перенос 217, 221, 241

Алюминия окислы

—, плоскости легкого скольжения

23

—, применение в качестве абразива 236

—, фрикционные характеристики 153, 200

Алмаз

—, адсорбция газов 281

—, трение по металлам 139, 241

—, энергия поверхности 21

Анизотропия кристаллов — влияние на фрикционные характеристики 158

Аргон

—, взаимодействие с металлами 191

—, использование в плазменном напылении 325, 343

—, в очистке тлеющим разрядом 104

Атом внедрения 27

— замещения 28

Аутогезия 101, 110

Б

Бериллий — Поверхностное текстурно-образованное 89

Блока-Арчараа уравнение 177

Боудепа-Лебена схема 157

Брэгга позиция 21

Бойльба слой 86

В

Вакансии 27, 34, 36

Ван-дер-Ваальса силы 13, 50, 125

Вода

—, влияние на изнашивание 263

—, на трение 141, 188

Вольфрам

—, адгезия к металлам 102

—, к полимерам 128

—, трение по металлам 160, 170, 268

—, трение по полимерам 147

Г

Градиент сдвигового сопротивления 146

Граница межзеренная

—, влияние на трение 162

—, избыточная энергия в металле 38

Графит

—, адгезия к металлам 149
—, влияние на изнашивание чугунов 91
—, перенос на металлы 67
—, связь структуры с фрикционными характеристиками 182, 233, 314

Д

Двойной электрический слой 50
Деструкция полимеров
— термическая (пироліз) 230
— в условиях трения 231, 321
Дефекты кристаллического строения 27, 36
Деформация поверхностных слоев
— остаточная при трении 88, 211
— пластическая 72
— упругая 113
—, дискретный характер 203
—, неоднородность в металлах 84
—, связь с плотностью дислокаций 114, 207
—, с рекристаллизацией при трении 155

Дипольное взаимодействие 50
Дислокации — Понятие 27
—, виды 27, 29, 79
—, плотность при фрикционном нагружении 80, 205, 210
—, роль в усталостном изнашивании 260

Дисульфид молибдена
—, кристаллическая структура 317
—, плазменные покрытия 336
—, фрикционные характеристики 196, 234, 316

Дифракция медленных электронов (ДМЭ)
—, исследование адгезии металлов 101, 117, 121
—, адсорбции примесей 105, 122
—, хемосорбции углеводородов 280, 285

Диффузия атомов
— в объеме материала 42
— к поверхности твердого тела 41, 45
— при ионной имплантации 323

Ж

Железо

—, адгезия к металлам 121
—, к полимерам 130
—, деформированное состояние поверхностного слоя 84
—, кристаллическая структура 23
—, когезионная прочность 24
—, плотность дефектов при нагреве 34
—, поверхностная сегрегация 44, 105, 119

—, рекристаллизация и текстурирование 87
—, связь поверхностной энергии с легированием 48
—, фрикционные характеристики 137, 143, 170, 212

Железа окислы

—, адгезионные свойства 124
—, влияние на изнашивание 224, 289
—, на трение 172

З

Золото

—, адгезионный перенос 102
—, связь кристаллической структуры с адгезией 112, 120
—, упорядочивания с трением 175
—, фрикционные характеристики 181, 186, 219
—, экзотермия с поверхности 301

И

Изнашивание — Понятие 203

— абразивное 235
— адгезионное 215
— кавитационное 264
— коррозионное 247
— металлов 210, 221, 242
— покрытий 339
— полимеров 226, 244
— стекла 257
— при фреттинге 263
— углеродистых материалов 232
— усталостное 258
— эрозионное 254
—, влияние дефектов структуры 207
—, роль напряженного состояния 204

Имплантация ионная
Имплантация ионная 323

Индий

—, поверхностная сегрегация 43, 172
—, упорядочение структуры 40
Иоффе эффект 300, 305
Источник дислокаций 36

К

Каналирование электронов 84

Кавитация 264

Кварц

—, адгезия к металлам 185
—, коэффициент трения 141
—, кристаллическая структура 23
—, профиль поверхности 61
—, связь свойств с фазовыми переходами 25, 64

Кислород

—, адсорбция и хемосорбция 43, 51, 54

—, влияние на адгезию 123
—, на фрикционные характеристики 137, 190, 225

Кластеры переноса 102, 104
Коэффициент адгезии 101, 109, 159
Крамера эффект 300
Кремний

—, адгезия к металлам 68, 120
—, кристаллическая структура 23
—, плоскости спайности 100
—, сегрегация в металлах 172
—, чистота поверхности 142

Кремния карбид

—, абразивное действие 60, 76, 235
—, фрикционные характеристики 144, 173

Л

Легирующие элементы

—, влияние на адгезию металлов 116
—, поверхностная сегрегация 118
—, на трение 171

Линия дислокационная 31

Литий фтористый — Использование для наблюдения дислокаций 206

М

Магния оксид

—, дислокационная структура при трении 80, 206
—, когезионная прочность 24
—, применение в качестве абразива 236
—, трение в вакууме 140

Масла минеральные — смазочное действие 141, 169, 275, 283, 290

Медь

—, адгезия к алмазу 138
—, адгезия к металлам 107, 116, 141
—, деформация в контакте 72
—, перенос при трении 67,
—, плотность дислокаций при сдвиге 33
—, сегрегация легирующих элементов 41
—, топографии межзеренных границ 39, 209
—, фрикционные характеристики 153, 156, 170, 223

Металлы

—, адгезионные свойства 66, 101, 109, 112, 127
—, деформация при трении 72, 89
—, когезионная прочность 12
—, кристаллическая структура 16
—, механизм окисления 55

—, поверхностная энергия 98
—, прочность на сдвиг 24
—, сегрегация компонентов 41, 115
—, фрикционный перенос 67, 180, 217, 221

Микроанализ

— ионный 243
— рентгеновский 184

Микроскопия

— ионная полетная 28, 31, 38, 130
— растровая электронная (РЭМ) 60, 70, 147, 215
— трансмиссионная электронная 81
Мюллера индексы 18

Н

Нанесение покрытий

— галофазным осаждением 345
— ионным осаждением 323
— ионно-плазменным напылением 333
— ротапринтное 322
—, технологические приемы 325, 333, 345

Нагрузка контактная

—, влияние на адгезию 114, 123
—, на коэффициент трения 133, 143, 184, 199
—, на кинетику реакций на поверхности 293
—, на интенсивность изнашивания 221, 244
—, на состав продуктов изнашивания 235

Направление кристаллографическое 18

—, легкого расщепления 96
—, осей плоскостей окислов на поверхностях 55

Никель — Адсорбция примесей 48, 51;
—, коэффициент трения 271

О

Оже-электронная спектроскопия (ОЭС)

—, оценка кинетики адсорбции 52, 273
—, смазочных характеристик сред 277, 284
—, степени адгезии 137
—, фрикционного переноса 150, 181, 228, 298
—, чистоты поверхности 105, 142
Олово — Коэффициент трения 165, 168

П

Перенос пленки 67, 188, 198

Платина — Адгезия и трение по металлам 103, 186

Плотность дефектов 33

Плоскости спайности 22

Поверхность твердых тел
 — атомарно-гладкая 60
 — атомарно-чистая 102
 — атомарная структура 77
 —, методы очистки 30, 104
 —, микротопография 63
 —, напряженно-деформированное состояние 35
 —, профилография 62

Покрyтия
 — графитные 316
 — дисульфидмолибденовые 317, 337
 — износостойкие 340
 — металлические 320
 — окисные 319
 — полимерные 314, 321
 — твердосмазочные 312
 —, адгезия к подложке 329
 —, долговечность 337
 —, коэффициент трения 331
 —, структура при нанесении 338
 —, толщина при нанесении 330
 —, усталостная прочность 332

Полимеры
 —, диффузионные процессы в контакте 126
 —, механизм адгезии 125, 127
 —, изнашивание 226, 244, 259
 —, пиролиз 230
 —, структура и строение 132
 —, температурные переходы 133

Полимеры трения 194

Политетрафторэтилен
 —, адгезия к металлам 70, 128
 —, антифрикционные свойства 196
 —, изнашивание 229
 —, верное трибологическое 232
 —, теплофизические характеристики 133
 —, трение по металлам 147

Полирование — Механизм 60
 —, применение абразива 236
 —, химические реакции 242

Полирование стекла 81

Полосы скольжения 77

Предел текучести на сдвиг при трении 169

Присадки к смазкам
 — антиадгезионные 277, 292
 — повышающие смазочную способность 291

Прочность твердого тела
 —, влияние окружающей среды 261, 300
 —, термическая 24
 —, связь с качеством обработки поверхности 88

Рейберда эффект 300, 306
 Реконструкции поверхности 57
 Рекристаллизация при трении 85, 151
 Роско эффект 300, 303
 Рост пленки окисла на поверхности 57

С

Сегрегация атомов
 — поверхностная 41
 — к межзеренным границам 46

Сера
 —, адсорбция на алмазе 281
 —, на металлах 52, 122, 250
 —, влияние на трибологические характеристики 90, 283
 —, реакции с металлами при трении 189, 290, 293

Серебро
 —, адгезия к металлам 112, 182
 —, изнашивание по абразиву 242
 —, окисление 55
 —, трение по металлам 188

Смазочное действие
 —, влияние молекулярной структуры среды 268
 —, обработки поверхности 275
 —, окружающей среды 279, 287
 —, содержания смазочной среды 282
 —, температуры 274
 —, трибологические характеристики смазанных пар 141, 169, 275, 283, 290

Спектроскопия рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС)
 —, изучение чистоты переноса 197
 —, исследование адсорбции 288
 —, хемосорбции 294

Сталь
 —, износостойкость 238, 278
 —, микротопография поверхности 63, 236, 270
 —, трение по металлам 90, 208, 220, 271, 283
 —, по полимерам 149, 227
 —, усталость поверхностного слоя 88

Стенка дислокационная 162

Структура кристаллическая
 —, атомарные плоскости 17
 —, типы решеток 16
 —, типы связи 14
 —, упорядочение — разупорядочение 40, 85, 274

Т

Температура поверхности при трении 177
 Титан

—, адгезия к металлам и трение 179
 —, адсорбция примесей 178
 —, поверхностные текстурообразователи 89

Трение — Понятие 136
 —, аллотропные превращения 166
 —, влияние адсорбентов 137
 —, зонной структуры материалов 176
 —, пределы текучести на сдвиг 169
 —, сегрегации компонентов 171
 —, соотношения твердостей тел в контакте 146
 —, чистоты поверхностей 138
 —, упорядочения и рекристаллизации 153, 174
 —, химических реакций на поверхности 189
 —, зависимость от длительности 140, 147, 161
 —, от кристаллографических ориентаций тел 158
 —, от нагрузки на контакте 143, 153, 193, 199
 —, от разрежения атмосферы 141
 —, от температуры 139, 165, 184
 —, полимеризация углеводородов 194
 —, трещинообразование в поверхностном слое 69

У

Углеводороды
 — алифатические 286
 — ароматические 285
 — насыщенные 269
 — ненасыщенные 270
 —, адсорбция на металлах 51, 280, 285
 —, влияние на трение 208, 275, 292

Углерод
 —, адсорбция на поверхностях 93, 105, 142
 —, влияние на адгезию 142, 221
 —, на трибологические характеристики 75, 91, 149
 —, поверхностная сегрегация 45

Упругости модуль 96, 107

Усы металлические 26

Ф

Фаза в твердом теле
 — аморфная 13, 25
 — вторичная 42
 — кристаллическая 16, 25

Х

Хемосорбция, см. Адсорбция химическая

Хлор
 —, влияние на трибологические характеристики 185, 193, 219
 —, хемосорбция на металлах 93, 271

Хром
 —, адгезия к металлам 178
 —, поверхностная сегрегация 47
 —, топография поверхности 74
 —, трибологические характеристики 144, 173, 243, 271

Ц

Цинк
 —, адсорбция с поверхностью металлов 296
 —, плоскости расщепления 100
 —, рекристаллизация 152
 —, поверхностное текстурообразование 89

Цинк дикальцийфосфат
 —, антиадгезионное действие 190, 292
 —, модификация поверхности при трении 277

Цирконий
 —, аллотропные превращения при трении 164
 —, сегрегация примесей 43
 —, поверхностное текстурообразование 89

Ч

Частичная полиаморфизация
 —, механизм образования 70, 73, 204, 223, 258
 —, морфология 183, 214, 246
 —, химический состав 184, 225

Ш

Шероховатость поверхности, см. Топография поверхности

Э

Экзоэлектроны 301
 Энергия адгезии 102
 — адсорбции 49
 — когезионного взаимодействия 12
 — поверхностная 21, 96
 — связи атома 11

Ю

Юнга модуль, см. Упругости модуль

Я

Ямки травления 33, 80, 207

