

PACS 47.17.+e

Роль поверхневих станів у процесах утворення граничних шарів антифрикційних рідин

П.І. Мельник*, А.В. Крамар**, В.М. Крамар**

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, 76025 Івано-Франківськ, Україна

**Чернівецький державний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна

На основі уявлень про існування поверхневих станів у кристалах дається інтерпретація механізму формування граничного шару в мастильних рідинах, які використовуються для усунення сухого тертя між поверхнями деталей механізмів.

Ключові слова: рідинне тертя, граничний шар, поверхневі стани.

Стаття поступила до редакції 24.05.2000; прийнята до друку 26.06.2000

Роль явища електризації у процесах тертя і пов'язаного з ним зношування поверхонь пар тертя відома давно і становить предмет дослідження напрямку “трибоектрика” [1], що активно розвивається і у даний час. Зокрема, особливий інтерес викликає вивчення ролі цього явища в умовах тертя між поверхнями деталей, наприклад, двигунів внутрішнього згоряння, до вузлів яких під тиском подається мастило.

Загальною властивістю таких процесів є те, що внаслідок прокачування під тиском мастильної рідини у зазор між валом і втулкою, останній при обертанні “спливає” у втулці і навколо нього формується захисна плівка. Її поява зменшує тертя, що пояснюється переходами від ювенільного до гідродинамічного (через проміжну фазу граничного) тертя [2]. Саме у цій фазі утворюються тонкі адсорбційні шари вуглеводневих молекул, які мають назву граничних шарів і обумовлюють різноманітні фізико-технічні ефекти на поверхнях пар тертя.

Найбільш широкий огляд властивостей

граничних шарів на поверхні металів, розкриття їх впливу на процеси тертя, систематизація спостережуваних фактів та спроба їх послідовного пояснення наведені у монографії Ахматова [2]. При цьому утворення захисного граничного шару на поверхні металу пов'язується з присутністю у мастилї полярних молекул жирних кислот і пояснюється взаємодією їх карбоксильних груп з регулярно розподіленими поверхневими мікрополями протилежних знаків (схема Герцфельда), та існуванням дисперсійних сил притягання між $C-H$ зв'язками сусідніх паралельно розташованих ниткоподібних молекул. Існування ефективного квазікристалічного упорядкування орієнтованих перпендикулярно до поверхні полярних молекул мастильної речовини забезпечує експериментально спостережувані властивості граничного шару. Зокрема, це висока опірність відносно стискування, наявність легкого тангенціального ковзання вздовж площини розділу метиленових закінчень молекулярних шарів, утворених на кожній з поверхонь пари тертя. Наявність

саме цих властивостей обумовлює істотне зменшення тертя, а тому і визначає цінність мастила, як антифрикційного засобу.

Проте, як відмічалось і авторами праці [2], ряд положень такого розгляду потребує уточнень, а деякі з них виявляються зовсім неспроможними. Зокрема, викликає сумнів здатність слабких дисперсійних сил вишикувати довгі молекули у паралельні ряди, створюючи квазікристалічний граничний шар із високими несучими властивостями. Крім того, не поясненим залишається факт існування залежності коефіцієнту тертя від швидкості відносного руху поверхонь, якщо ковзання граничних шарів відбувається вздовж незаряджених площин їх метиленових закінчень. Поза розглядом залишено також механізми втрати мастилом з часом своїх несучих і змащуючих властивостей.

На наш погляд це викликано складнощами, що виникли внаслідок об'єктивного на час проведення висвітлених у роботі [2] досліджень недостатнього розуміння механізму утворення граничного шару з молекул мастильної речовини. В даний час це можна зробити на основі досліджень фізичних процесів на поверхні твердого тіла, а саме на основі концепції утворення поверхневих станів.

Порушення періодичності кристалічного потенціалу поверхню приводить до утворення додаткових енергетичних рівнів у зонному спектрі кристалу [3,4,5]. В напівпровідниках і діелектриках такі рівні

знаходяться у забороненій зоні, отже їм відповідають локалізовані (таммівські) стани. Показано, що носії струму, знаходячись у цих станах, виявляються локалізованими на поверхні кристалу, а тому при поверхні створюється надлишкова їх концентрація, що викликає появу поверхневого електричного заряду певного знаку. Із середини кристалу поле цього заряду компенсується виникненням шару об'ємного заряду протилежного знаку; із зовні воно залишається некомпенсованим. Таким чином, поверхня кристалу виявляється місцем розташування зв'язаних зарядів, концентрація яких визначається концентрацією поверхневих атомів, тобто становить $\approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$. До такого ж висновку приводить і модель Шоклі, де поява поверхневих станів пов'язується з наявністю некомпенсованих зв'язків атомів поверхневого шару [3].

Аналогічною є поведінка електронної системи кристалу у приповерхневому шарі металу. Для вивчення цього питання слід знайти розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера, яке у одноелектронному наближенні має вигляд:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + u_{\text{eff}}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}). \quad (1)$$

Потенціальну енергію електрона у наближенні ефективного поля можна подати у вигляді суми

$$u_{\text{eff}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + u_{\text{xc}}(\vec{r}) \left(n(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \right), \quad (2)$$

члени якої враховують взаємодії електрона, що знаходиться у стані $\varphi_i(\vec{r})$, відповідно, з іонами ґратки та кулонівську і обмінну, – з рештою електронів кристалу.

Аналіз поведінки u_{eff} , як функції відстані Z від поверхні металу, показує, що електрони можуть тунелювати з об'єму кристалу назовні. Внаслідок цього при поверхні виникає подвійний електричний шар із густиною заряду

$$\rho(z) = e[n(z) - \bar{n}(z)\theta(-z)] = en_D(z), \quad (3)$$

значення якої визначається щільностями електронів n і позитивних іонів \bar{n} (тут $\theta(z)$ - функція Хевісайда). Потенціал такого шару

$$V_D(z) = \frac{e^2}{\varepsilon_0} \left\{ z \int_z^\infty dz' n_D(z') - \int_z^\infty dz' z' n_D(z') \right\}, \quad (4)$$

визначений у дипольному наближенні,

перешкоджає подальшій емісії електронів. Висота D потенціального бар'єру визначається величиною потенціалу дипольного шару. За умови $V_D(\infty) = 0$,

$$D \equiv V_D(\infty) - V_D(-\infty) = \frac{e^2}{\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} dz' z' n_D(z'). \quad (5)$$

Обмінно-кореляційний потенціал $u_{xc}(\vec{r})$ у наближенні локальної густини приводиться до вигляду:

$$u_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{d}{dn} (n \epsilon_{xc}(n)), \quad (6)$$

де, $\epsilon_{xc}(n)$ - кореляційна енергія електронного газу. Тоді

$$V_D = -\frac{e^2 \bar{n}}{\epsilon_0 \beta^2} \left[\frac{1}{2} e^{-\beta z} \theta(z) + \bar{n} \left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} \right) \theta(-z) \right], \quad D = \frac{e^2 \bar{n}}{\epsilon_0 \beta^2} \quad (8)$$

(β - параметр затухання електронної щільності). Схематичні залежності цих величин від z подано на рис. 1.

$u_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_D(\vec{r}) + u_{xc}(\vec{r})$ також стає функцією n . Зважаючи на те, що $u_{xc}(\vec{r}) \sim -\sqrt[3]{n(\vec{r})}$ над поверхнею кристалу ($z > 0$) рівний нулю, а поблизу поверхні ($z \leq 0$) стрибком змінюється до деякого скінченного негативного значення, розв'язок рівняння (1) можна шукати відносно n . Показано [6], що у випадку простих металів щільність електронів поблизу поверхні змінюється приблизно наступним чином:

$$n(z) = \frac{\bar{n}}{2} e^{-\beta z} \theta(z) + \bar{n} \left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} \right) \theta(-z), \quad (7)$$

а відповідно і

узгоджується з результатом напівемпіричного розрахунку [8] - 1...3 eV

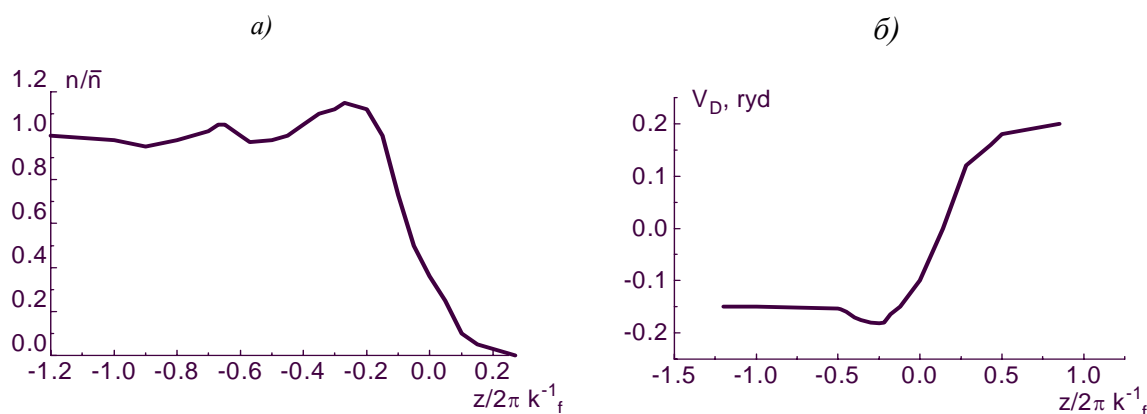


Рис. 1. Розподіл а) відношення концентрацій n/\bar{n} носіїв та б) потенціалу дипольного шару V_D у напрямку нормалі до поверхні (за даними [7,8]).

Самоузгоджений розрахунок [7] величини $n(z)$ з використанням інтерполяційної формули

$$\epsilon_{xc}(n) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left[-\frac{0,458}{r_s} - \frac{0,44}{r_s + 7,8} \right] \quad (9)$$

дозволив обчислити величини електростатичного $V_D(z)$ і загального $u_{\text{eff}}(z)$ потенціалів (рис. 2), а також висоту D потенціального бар'єру: при зміні r_s від 2 до 5, ця величина становить 7...0,5 eV, що

при $r_s = 2...3$.

Обмеження простими металами не носить принципового характеру з точки зору питання, що розглядається. Воно пов'язане виключно з складностями пошуку розв'язків рівняння (1) для перехідних металів, зокрема, з непридатністю наближення локальної густини. Проте якісно поведінка електронної системи у приповерхневих шарах залишається такою ж, як і у простих металах. Підставою для

такого висновку можуть бути результати, одержані у моделі ренормованого псевдоатома [9], де запропоновано альтернативний метод розрахунку електронної щільності n , придатний для будь-яких, у тому числі і для перехідних, металів. Зокрема, для $3d$ - і $4d$ -металів розраховано величини дипольних бар'єрів, значення яких, у випадку групи заліза, змінюються у межах 2,5...6 еВ, що співпадає з даними напівемпіричних розрахунків [9].

Аналіз поведінки електронної системи у приповерхневих шарах дозволяє стверджувати, що відповідальним за утворення граничних молекулярних шарів мастильної рідини є електричне поле, яке утворюється поверхневими станами. Негативно заряджена до потенціалу у декілька вольт поверхня на відстанях порядку розмірів молекули створює сильне електричне поле, здатне притягувати навіть електронейтральні неполярні молекули, поляризуючи їх. У результаті цього поверхня металу завжди вкрита шаром адсорбованих молекул, хімічно активні з числа яких вступають у реакцію, наприклад, окислюючи її. У цьому шарі відбувається падіння потенціалу, так що над ним поле відсутнє. Товщина шару визначається значенням його діелектричної проникності.

Оскільки молекули органічних кислот, що входять до складу технічних мастил, володіють власним дипольним моментом $\sim 1...2 D$ [2], то вони зазнають орієнтуючого впливу нескомпенсованого поля кристалічної поверхні. Якщо молекули речовини володіють дипольним моментом \vec{P} , то величина вектора поляризації \vec{P} , що визначає її діелектричні властивості, залежить від напруженості орієнтуючого поля \vec{E} за законом

$$P = NpL \left(\frac{pE}{kT} \right), \quad (10)$$

де N - кількість молекул, $L(x) = \text{cth}(x) - 1/x$ - функція Ланжевена.

У початковий період взаємодії пари тертя їх поверхні вкриті плівками оксидів, товщина і антифрикційні властивості яких надзвичайно малі. Мастильна рідина, яка не змочує окислені поверхні, не розділяє, а

тому і не захищає їх при малих швидкостях відносного руху. Відбувається майже сухе тертя, яке руйнує поверхню, у тому числі і оксидну плівку. Поява ювенільних частин металічної поверхні супроводжується зростанням напруженості нескомпенсованого електричного поля \vec{E} , що спричиняє адсорбцію молекул мастильної рідини, тобто появу захисного шару, який "розводить" поверхні. Поки дія поля на полярні молекули недостатня для їх орієнтування (при малих x $L(x) \approx x/3$), адсорбують, створюючи захисну плівку, переважно неполярні молекули з наведеним

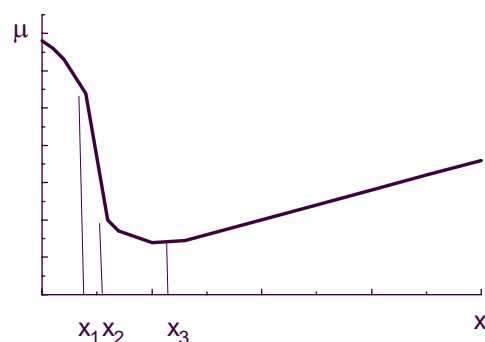


Рис. 2. Схематичний хід залежності коефіцієнту тертя μ від приведеної швидкості $x = \eta v / \rho$ (η - в'язкість, ρ - густина) [2].

дипольними моментами, оскільки для них витрати енергії на переорієнтацію не потрібні. Утворення таких плівок, що характеризуються наявністю легкого тангенціального ковзання вздовж площини розділу, полегшує відносний рух поверхонь пар тертя. Проте, внаслідок слабких несучих властивостей їх товщина, а отже і антифрикційна здатність мала. Руйнуванню таких плівок сприяє процес окислення поверхні, що протікає паралельно з їх утворенням. При зростанні швидкості відносного руху пар тертя його вплив зменшується, оскільки істотно зростає площа ювенільної поверхні за рахунок, наприклад, механічного руйнування або випаровування оксидних плівок. При цьому збільшується товщина захисного шару, утвореного молекулами мастила, внаслідок зростання нескомпенсованого поля \vec{E} , що приводить до подальшого зменшення тертя

(ділянка $0 \dots x_1$ рис. 2.).

Одночасно інтенсифікуються процеси створення граничних шарів з участю полярних молекул, оскільки подальше збільшення швидкості спричиняє посилення поляризації \vec{P} мастила за рахунок переважаючого орієнтування полярних молекул вздовж зростаючого поля \vec{E} . Оскільки граничні шари володіють високими антифрікційними властивостями, це пояснює подальше зменшення тертя на ділянці $x_1 \dots x_2$ рис. 2. У точці x_2 досягається або повне падіння поверхневого потенціалу у граничному шарі, або насичення орієнтаційної поляризації (при великих x $L(x) = 1$), яка тепер визначається тільки концентрацією N полярних молекул та величиною їх дипольного моменту \vec{p} :

$$P = Np \quad (11)$$

У першому випадку подальше збільшення швидкості супроводжується виразним гідродинамічним (за законом Ньютона) зростанням тертя (ділянка правіше точки x_3).

У другому випадку подальше збільшення швидкості може мати (як результат зростання некомпенсованого поля \vec{E}) один із двох наслідків: 1) адсорбцію на поверхні граничного шару неполярних молекул, або 2) руйнування сильним полем зв'язків карбоксильних груп молекул типу карбонової чи метиленових груп молекул

типу масляної кислот.

Перше значно покращить змащувальні властивості покриття, оскільки плівка з неполярних молекул характеризується малим коефіцієнтом тертя ковзання (спадна ділянка правіше x_2) з подальшим зростанням ролі гідродинамічного тертя. При другому варіанті деструкція карбоксильних чи метиленових ланцюгів органічних молекул з подальшим насиченням розірваних зв'язків розчиненим у мастилi киснем приводить до появи молекул менших розмірів, які можуть мати власний дипольний момент \vec{p} , більший, ніж у материнської молекули. Наприклад, для молекул масляної ($C_4H_8O_2$) і оцтової ($C_2H_4O_2$) кислот ці величини становлять, відповідно, 0,93 і 1,73 D. У цьому випадку, згідно (10), ступінь орієнтаційної поляризації, здатної повністю компенсувати поле \vec{E} , досягається при меншій кількості молекул, що еквівалентне зменшенню товщини граничного шару, тобто спричинить погіршення антифрікційних властивостей мастила. Очевидно, тривалість терміну експлуатації технічних мастил лімітуються інтенсивністю незворотних процесів саме такого типу, про що свідчать дані про наявність кореляції між величиною граничного тертя і вмістом атомів вуглецю у молекулах мастила [2].

- [1] С.Н. Постников, *Электрические явления при резании и трении*. Волго-Вятское кн. издательство, Горький. 280 с. (1975).
- [2] А.С. Ахматов, *Молекулярная физика граничного трения*. Физматгиз, М. 472 с. (1963).
- [3] *Электронные явления на поверхности полупроводников.* Под ред. В.И. Ляшенко. Наук. думка, К. 400 с. (1968).
- [4] В.Ф. Киселев, *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках*. Наука, М. 399 с. (1970).
- [5] С. Дэвисон, Дж. Левин, *Поверхностные (таммовские) состояния*. Мир, М. 231 с. (1973).
- [6] N.D. Lang, W. Kohn, Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy // *Phys. Rev. B*, 1(12), pp. 4555-4568 (1970)
- [7] N.D. Lang, W. Kohn, Theory of Metal Surfaces: Work Function // *Phys. Rev. B*. 3(4), pp. 1215-1223 (1971).
- [8] V. Heine, C.H. Hodges, Theory of the surface dipole on nontransition metals // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5(2), pp. 2845-2852 (1972).
- [9] M. Taut, H. Eschrig, M. Schubert, Surface Dipole Barrier of Metals // *Phys. Stat. Sol. (b)* 100(1), pp. 243-250 (1980).

Role of surface states during formation of limiting seams of antifriction liquids

P.I. Melnyk*, A.V. Kramar**, V.M. Kramar**

**Precarpathian University named by V.Stefanyk, 76025, Ivano-Frankivsc, Shevchenko str., 57*

***Chernivtsi State university named by Yu. Fedckovych, Chernivtsy, Ukraine*

On the basis of performances about existence of surface states in chips is given interpretation of the gear of formation of a limiting seam in lubricating liquids, which one will be used for elimination of dry friction between surfaces of parts of gears.