

УДК 621.821:621.316

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА КОНТАКТНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ*

В. В. КОНЧИЦ + Ю. Е. КИРПИЧЕНКО, С. В. КОРОТКЕВИЧ

Рассмотрены возможности использования параметров контактной электропроводности для анализа режима граничной смазки металлов при температурных испытаниях. Проанализировано поведение основных типов контактной проводимости в диапазоне температур, реально наблюдаемых в смазанных трибосопряжениях. Описан специально разработанный микротрибометр, приведены экспериментальные данные по влиянию температуры на состояние поверхности раздела смазанного точечного контакта стальных поверхностей. Показана перспективность применения электрофизических методов в рассматриваемой области.

Ключевые слова: граничный слой, контактное электросопротивление, граничная смазка, температурные испытания.

1. Введение

Известно [1], что при трении в режиме граничной смазки свойства смазочной прослойки, определяющие в конечном счете фрикционные и износные характеристики сопряжения, исключительно чувствительны к изменению температуры поверхности раздела. Как следствие, решение многих проблем граничной смазки (изучение механизма смазочного действия масел и пластичных смазок, подбор смазочных материалов для узлов трения в зависимости от температурного режима эксплуатации и др.) связано с анализом поведения граничных смазочных слоев (ГСС) в зависимости от изменения температуры.

В данной области проведены многочисленные исследования, разработаны и используются стандартизированные методы и оборудование, например, температурный метод оценки смазочной способности масел [2–4]. Тем не менее интерпретация получаемых результатов в ряде случаев сопряжена с определенными трудностями, поскольку в процессе эксперимента наряду с заданием требуемого температурного режима в контактной зоне и регистрацией параметров трения необходимо контролировать изменение состояния поверхности раздела, прежде всего толщину и сплошность смазочной прослойки. В случае очень тонких слоев (до 10 нм) последнее само по себе является сложной задачей.

Чаще всего температурные испытания ГСС проводят в условиях точечного или линейного контакта при низких скоростях скольжения и высоких нагрузках. Основным (и часто единственным) регистрируемым в процессе эксперимента параметром, призванным характеризовать трансформацию ГСС при изменении температуры, является коэффициент трения f . Типичный пример — испытания по оценке температурной стойкости смазочных материалов при трении [3], осуществляющиеся на четырех шариковой машине трения при ступенчатом повышении объемной температуры и регистрации критических (переходных)

* Исследования проводились при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант N0 Т8-060).

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого АН Беларуси. 246652, Гомель, Кирова, 32а.

+ Автор, с которым следует вести переписку.

температур T_{cr} по изменению f . Дополнительная информация об имевших место процессах в зоне трения может быть получена только по окончании эксперимента из данных измерений износа и/или исследований химического состава сформированных слоев на поверхностях трения.

Анализ поведения коэффициента трения в сочетании с данными по износу дает надежные результаты в случае достижения критической температуры и изменения механизма изнашивания [4]. Однако в температурных диапазонах, не включающих T_{cr} , величина f зачастую оказывается малочувствительной характеристикой, слабо зависящей от T . При этом интенсивность изнашивания может существенно изменяться [5], свидетельствуя об изменении условий в зоне трения. Естественно, судить о процессах, обуславливающих данные изменения, основываясь на измерениях только f , затруднительно.

В отдельных работах дополнительную информацию о состоянии поверхности раздела при температурных испытаниях получали, измеряя электрическое контактное сопротивление R_c [6]. Однако данный метод использовался только для качественных оценок без попыток количественного анализа данных. В то же время согласно данным работ [7–9], параметры контактной проводимости могут служить чувствительным инструментом контроля за состоянием смазанного контакта. Было показано, что при условиях работы точечного контакта, когда экспериментально или аналитически определена контурная площадка касания, исключено действие температурного, химического и гидродинамического факторов, применение расчетных соотношений теории туннельной проводимости и теории стягивания к анализу экспериментально полученных значений R_c позволяет сделать заключение о толщине и сплошности промежуточных пленок нанометрового диапазона толщин. Анализ зависимости контактной проводимости от нагрузочно-скоростных параметров контакта при нормальном нагружении и скольжении открывает возможность оценивать механические и фрикционные свойства испытываемых сред в данном диапазоне толщин [8].

Очевидно, что изменения состояния поверхности раздела под действием температурного фактора также будут отражаться на параметрах контактной проводимости. Однако правильная интерпретация результатов затрудняется тем обстоятельством, что основные типы контактной проводимости в общем случае являются температурнозависимыми. Поэтому регистрируемые изменения R_c в зависимости от T могут носить обратимый характер и быть не связаны с трансформацией граничных слоев. Кроме того, при изменении T может меняться соотношение между вкладом, вносимыми разными типами проводимости в интегральную проводимость контакта.

Учитывая вышеизложенное, в настоящей работе рассмотрены возможности использования параметров контактной электропроводности при температурных испытаниях граничных смазочных слоев. В частности, проанализировано поведение основных типов контактной проводимости в диапазоне температур, реально наблюдаемых в смазанных трибосопряжениях, описан специально разработанный микротрибометр для температурных испытаний, приведены экспериментальные данные, показывающие перспективность применения электрофизических методов

2. Температурные зависимости основных типов контактной электропроводности

В общем случае проводимость через контактный зазор молекулярного масштаба, заполненный диэлектриком или полупроводником, может осуществляться посредством туннельного эффекта, термоэлектронной, а также собственной проводимости вещества промежуточного слоя. При низких напряжениях между поверхностями (до $\approx 0,1$ В), криогенных и комнатных температурах в условиях сохранения неразрывности промежуточного слоя преобладающий вклад в общую проводимость вносит туннельная проводимость [10]. В случае нарушения сплошности промежуточной прослойки преобладающей, как правило, становится металлическая проводимость или сочетание металлической и туннельной [7, 10]. В различных температурных диапазонах роль упомянутых типов проводимости может меняться, в связи с чем необходимо рассматривать их температурные зависимости.

2.1. Металлическая проводимость. Как известно, электрическое сопротивление металлов при нагревании возрастает, причем в относительно небольших интервалах температур и

при отсутствии фазовых превращений температурная зависимость их удельного электро-сопротивления близка к линейной

$$\rho(T) = \rho(T_0)[1 + \alpha(T - T_0)] \quad (1)$$

Контактное сопротивление R_c металлического пятна радиусом a определяется т.н. сопротивлением стягивания, равным $\rho/2a$ [10]. Следовательно

$$R_c(T) \approx R_c(T_0)[1 + \alpha(T - T_0)] \quad (2)$$

Положительный температурный коэффициент сопротивления $\approx 0,002...0,005$ °C⁻¹ в сочетании с низким абсолютным значением R_c указывает на преобладание металлической проводимости. Различие в абсолютных значениях R_c , но прямолинейность и сходимость зависимостей $R_c(T)$ к нулю при $T \rightarrow 0$ свидетельствуют о разной площади металлического контакта.

2.2. Туннельная проводимость. Теория квантово-механического туннельного эффекта в системе металл—диэлектрик—металл, впервые рассмотренная Зоммерфельдом и Бете [11] применительно к идеализированному прямоугольному потенциальному барьеру, получила дальнейшее развитие в ряде работ [12–14], в которых выведены уравнения туннельной проводимости для всей области напряжений между электродами. При анализе экспериментальных данных по туннельному эффекту для области низких напряжений (до 0,1 В) чаще используют выражение, полученное Д. Симмонсом [13, 14] для потенциального барьера реальной формы при учете сил изображения

$$R_{*t} = Ld(\varphi)^{-1/2} \exp [Md(\varphi)^{1/2}] \quad (3)$$

При d и φ , выраженных соответственно в нм и эВ, $L = 3,175 \cdot 10^{-14}$, $M = 10,25$. Средние высота и ширина d потенциального барьера выражаются через работу выхода электрона из металла в диэлектрик φ_0 и толщину прослойки диэлектрика d_0 :

$$d = d_0 - 1,2 / \varepsilon\varphi_0, \quad (4)$$

$$\varphi = \varphi_0 - 1,15 \varphi_0 \ln(1,67 \varepsilon \varphi_0 d_0 - 1) / (\varepsilon \varphi_0 d_0 - 1,2). \quad (5)$$

При применении формул (3–5) необходимо учитывать, что работа выхода электрона из металла в диэлектрик φ_0 зависит от природы диэлектрика и величины зазора d_0 [10]. При $d_0 < 1,5$ нм высота потенциального барьера определяется работой выхода из металла в вакуум F , а влияние среды учитывается только величиной относительной диэлектрической проницаемости вещества в зазоре ε . При $d_0 > 3,5$ нм высота барьера снижается на величину электронного сродства диэлектрика K , а в области 1,53–,5 нм в первом приближении можно использовать формулу

$$\varphi_0 = F - K(d_0 - 1,5)/2.$$

Температурная зависимость туннельных характеристик была получена Д. Симмонсом [15]. Связь туннельного тока $I_t(T)$ с туннельным током $I_t(0)$ при температуре абсолютного нуля дается соотношением

$$I_t(T) / I_t(0) = Bk / \sin(\pi BkT), \quad (6)$$

где $B = 4 \pi d (2m)^{1/2} / 2h (\varphi)^{1/2}$.

Переходя к удельному сопротивлению и общепринятым единицам: d (нм), φ (эВ), можно получить

$$R_{*t}(T) = R_{*t}(0) / (1 + 3 \cdot 10^{-7} d^2 T^2 / \varphi). \quad (7)$$

Анализ выражения (7) показывает (табл. 1), что температурная зависимость туннельной проводимости в широком диапазоне значений T слабая. При низких и комнатных температурах (а в ряде случаев и значительно выше) можно пользоваться уравнениями (3–5). Экспериментально данное положение подтверждено в ряде работ.

Таблица 1. Температурная зависимость туннельной проводимости для поверхностей раздела разного типа

T, К	$R_{*}(0)/R_{*}(T)$		
	$d = 1$ нм, $\varphi = 4$ эВ	$d = 2$ нм, $\varphi = 3$ эВ	$d = 3$ нм, $\varphi = 1$ эВ
200	1,003	1,016	1,108
300	1,007	1,036	1,242
400	1,012	1,064	1,432
500	1,019	1,100	1,675
600	1,027	1,144	1,972

В частности, Е. Полимеропулос [16] установил, что туннельное сопротивление монослоев жирных кислот мало изменяется в диапазоне температур 20–100°С.

В работе Р.Хольма [17] показано, что рост R_t незначителен до некоторой критической температуры T_{cr} , определяемой отношением

$$T_{cr} = C(\varphi)^{1/2} / d, \quad (8)$$

($C = 1130$ при $d(\text{нм})$, $\varphi(\text{эВ})$). При $T = T_{cr}/3$ снижение R_{*t} не превышает 5%, при $T = T_{cr}$ уменьшается в 2 раза, дальнейший же рост температуры приводит к быстрому снижению R_{*t} . Значения T_{cr} для контактных зазоров с межповерхностными слоями разной толщины и природы представлены в табл. 2. Видно, что при зазорах $d < 2$ нм (промежуток для туннелирующих электронов является по сути вакуумным и для технических металлов φ , равное F , не может быть ниже 4 эВ) независимо от природы вещества в зазоре $T_{cr} > 1000$ К.

Таблица 2. Критическая температура T_{cr} (К) туннельного сопротивления контактного зазора при разных толщине d и работе выхода φ

φ , эВ	d , нм								
	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
1	1130	753	565	452	377	323	282	251	226
1,5	1384	923	692	554	461	395	346	308	277
2	1598	1065	800	639	533	456	400	355	320
2,5	1787	1191	893	714	596	510	447	397	357
3	1957	1305	978	782	652	559	489	435	391
3,5	2114	1409	1057	846	705	604	529	470	423
4	2260	1507	1030	904	753	645	565	502	452
4,5	2397	1598	1198	956	800	685	600	533	479
5	2526	1685	1263	1011	842	722	632	562	505

При $d > 3,5$ нм $\varphi = F - K$ в случае диэлектрических прослоек типа граничных смазочных значения $K = 2,0...2,3$ эВ [18]. Это означает, что, например, при $d = 3,5$ нм независимость туннельной проводимости от температуры сохраняется до $T_{cr} \sim 450...550$ К. По мере увеличения d значение T_{cr} еще более снижается. Таким образом, для относительно толстых смазочных прослоек в области реально достижимых температур могут наблюдаться перегибы на зависимости $R_{*t}(T)$. Однако при таких d абсолютные значения туннельного сопротивления R_t чрезвычайно велики.

При зазорах 2,0–3,5 нм для смазочных прослоек значения $\varphi < 3$ эВ маловероятны. Поэтому T_{cr} может лежать в области 600–800К, что несколько выше температурной области их использования.

2.3. Термоэлектронная проводимость. В общем случае при приложении к двум электродам разности потенциалов U возникает термоток плотностью

$$j = AT^2 \exp(-\varphi_m / kT) [1 - \exp(-eU / kT)]. \quad (9)$$

Согласно работе [19] для максимальной высоты барьера при любых напряжениях

$$\varphi_m = \varphi_0 - \Delta\varphi, \quad (10)$$

где $\Delta\phi$ (эВ) = $0,38 (7 + 10 e U \epsilon d)^{1/2} / \epsilon d$ при d (нм). Используя (9) и (10), можно получить выражение для удельного сопротивления термотоку:

$$R_{*T} = U / j = \frac{U \exp[(\phi_0 - \Delta\phi) / kT]}{AT^2 [1 - \exp(-eU / kT)]} \quad (11)$$

Анализ и результаты расчета по этой формуле показывают, что в области напряжений до 1 В определяющее влияние на R_{*T} оказывают температура T и работа выхода ϕ_0 . При комнатных температурах независимо от параметров контактного зазора (величины ϕ_0 , d_0 , ϵ , K) значения R_{*T} чрезвычайно велики, величина термотока значительно меньше даже собственной проводимости диэлектрика (рис. 1). При возрастании T величина R_{*T} быстро снижается, однако в широком диапазоне температур по абсолютному значению R_T намного превосходит туннельное сопротивление R_t . В частности, при малых зазорах ($d < 2$ нм) для диэлектрических прослоек, имеющих $\epsilon = 3 \dots 10$, термоэлектронная проводимость начинает доминировать лишь при температурах $\rightarrow 1000$ К.

Из анализа проведенного в работах [17, 19] также следует, что при $d < 4$ нм туннельная проводимость преобладает при комнатных температурах. Однако чем толще промежуточная пленка, тем больший вклад может вносить термоэлектронная составляющая. При $d > 4$ нм туннельный или термоток могут доминировать в зависимости от U и ϕ . В случае диэлектрических прослоек типа смазочных при температурах до ~ 700 К значение R_{*T} остается более высоким, чем R_{*t} , на несколько порядков.

Следовательно, термоэлектронная эмиссия не играет решающей роли в контактной проводимости, особенно при малых толщинах смазочной прослойки. Если же обнаруживается сильная обратная зависимость R_c от T , то необходимо рассматривать собственную (примесную) проводимость.

2.4. Собственная проводимость. Любое вещество в зазоре, в том числе изолятор, характеризуется собственным удельным объемным сопротивлением ρ_v , значение которого не зависит от d . Удельное сопротивление зазора, обусловленное собственной проводимостью среды в контактом зазоре, определяется соотношением

$$R_{*v} = \rho_v d_0. \quad (12)$$

Специальные эксперименты показали [18], что при низких и комнатных температурах для полимолекулярных слоев жирных кислот толщиной > 10 нм типичными являются значения $\approx 10^{12} - 10^{13}$ Ом м. Тогда при величинах зазора $d \approx 10$ нм и менее (до тех пор пока понятие объемного сопротивления имеет физический смысл) значение R_{*v} для граничных слоев, сформированных смазочными материалами с компонентами типа жирных кислот, составляют $10^7 - 10^9$ Ом м². При зазорах до 4–5 нм это намного порядков превышает значения R_{*t} .

Термически активируемый компонент проводимости, обусловленный примесями и несовершенством пленки (пустоты, проводящие загрязнения), обнаруживается уже при комнатной температуре. С ростом T роль этого компонента должна возрасти. Однако чрезвычайно высокие контактные давления в зазоре (обычно $\approx 10^7 - 10^9$ Па) напротив снижают подвижность примесей. Учитывая это обстоятельство, а также очень высокие абсолютные

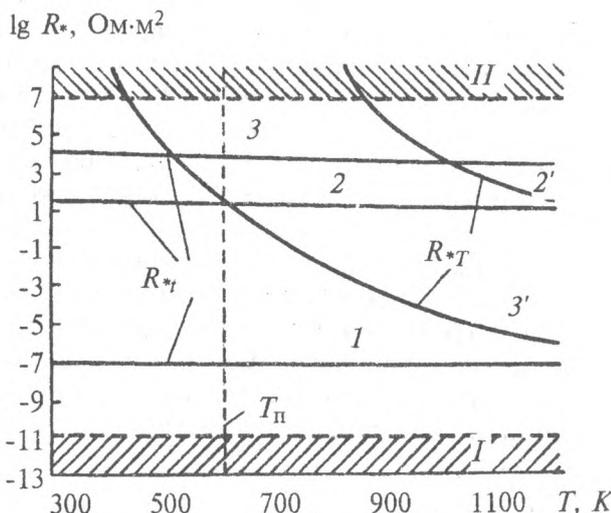


Рис. 1. Температурные зависимости основных типов электропроводности контактного зазора со смазочной прослойкой ($\epsilon = 3$, $F = 4,1$ эВ, $K = 2,3$ эВ): 1 — $d = 1$ нм, 2, 2' — 2 нм, 3, 3' — 3,5 нм; 1 — металлическая проводимость; II — собственная проводимость; T_{II} — условная температурная граница использования смазочных материалов на практике.

значения R_{*v} , по сравнению с R_{*r} , можно утверждать, что в диапазоне температур, реально реализуемых в смазанных узлах трения, собственная проводимость не может стать преобладающей.

Таким образом, при температурных испытаниях в режиме граничной смазки термоэлектронной и собственной проводимостью можно пренебречь во многих случаях, прежде всего, при толщинах смазочной прослойки до 2–3 нм. При $d_0 > 4$ нм в диапазоне температур, развивающихся в реальных смазанных узлах трения, вклад термоэлектронной проводимости может быть существенным (и даже решающим). Однако при таких толщинах смазочной прослойки в точечном контакте проводимость чрезвычайно низка [7], и использование метода контактного сопротивления во многом теряет смысл. В тех же ситуациях, когда данный метод особенно чувствителен к изменению состояния поверхности раздела (кластер металлических пятен в пределах контурной площадки или неразрывная смазочная прослойка толщиной до ≈ 3 нм) анализ экспериментальных данных можно осуществлять, используя теорию туннельной проводимости и теорию стягивания [10]. При этом во многих случаях возможно пользоваться формулами (3)–(5) без учета влияния температуры.

Отметим, что ситуация может кардинально меняться, если контактный зазор заполнен не смазочной прослойкой, а веществом другой природы, например, полупроводником. Так, для окисных пленок при $d_0 > 3,5$ нм значения ϕ могут составлять 1 эВ и менее [10], а $T_{cr} = 200...300$ К (табл. 2). Это означает, что туннельная проводимость будет температурно чувствительна уже при комнатных температурах и ниже. При толщинах окисной пленки 2–3,5 нм значения $\phi = 2...3$ эВ и T_{cr} также легко достижимо. К тому же туннельная проводимость перестает быть определяющей. Например, в работе [20] экспериментально доказано, что сульфидная пленка на серебре проводит преимущественно за счет туннельного эффекта при температурах до 200 К, однако при более высоких T эта пленка проявляет себя как n -полупроводник. В этой же работе показано, что в случае пленок покрывающие большую температурную область. В противном случае экспериментальные данные (полученные, например, при комнатных температурах) могут быть подогнаны к любой модели (механизму) проводимости.

3. Методика эксперимента

3.1. Экспериментальное оборудование. Для проведения температурных испытаний в режиме граничной смазки разработан микротрибометр МТТ, обеспечивающий возможность реализации низких скоростей скольжения, высоких контактных давлений и регулируемый объемный нагрев образцов (рис. 2).

Испытательный блок микротрибометра обеспечивает возможность одновременной регистрации электрических и фрикционных характеристик при скольжении сферического образца диаметром 1–5 мм по плоскости (прямоугольная пластина 10x35 мм). Блок включает: термокамеру 3; механизм нагружения 4 с держателем 2 сферического образца, систему измерения силы трения 7; механизм перемещения 15 держателя плоского образца 1. Термокамера обеспечивает нагрев зоны трения образцов в диапазоне 293–493 К с помощью нагревательного элемента 12.

Регулирование температуры осуществляется задающим прибором типа Ш4531. В качестве термодатчиков используются хромель-копелевые термодатчики, рабочие спаи которых заделаны на поверхности держателя плоского образца. Нагрузка на сферический образец (0,1–10 Н) задается установкой соответствующих калиброванных грузов 5. Регистрация силы трения (0,1 мН–1 Н) основана на измерении деформации упругих элементов 6 связанных с держателем сферического образца с помощью прибора для измерения малых перемещений типа 275-01 Московского завода "Калибр" 8. Механизм перемещения на базе реверсивного двигателя 13 типа ДПМ-25-Н1-04 через кинематическую цепь, включающую редуктор 14, зубчато-ременную передачу 16, пару винт-гайка 17, обеспечивает возвратно-поступательное перемещение держателя плоского образца с возможностью плавного регулирования скорости скольжения в диапазоне 5–45 мкм/с. Электронные блоки регулирования скорости перемещения 10, подвижного образца, задания и регистрации температуры, измерения контактного сопротивления 11, вмонтированы в пульт управления 9.

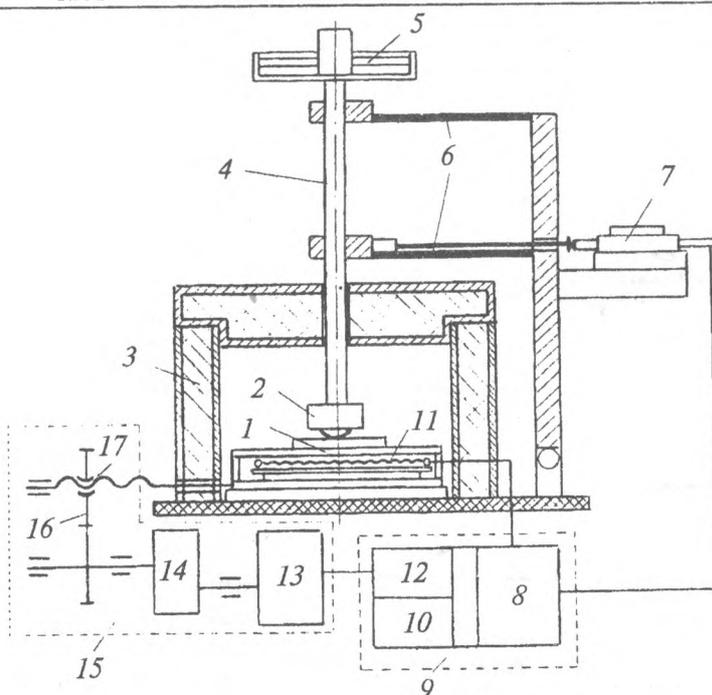


Рис. 2 Схема микротрибометра МТТ

3.2. Материалы и методы измерения. Использовались полированные ($R_a \approx 0,04$ мкм) плоские образцы 10×40 мм (сталь 65Г) и шарики (сталь ШХ-15) диаметром 4 мм. Температурным испытаниям подвергались граничные слои, формируемые на стальной пластине смазочными средами различной природы: инактивное вазелиновое масло (ВМ), дипроксамин (Д157), литиевая смазка, загущенная 12-оксистеаратом лития (10 масс. %), стеариновая кислота. Все среды кроме последней наносились "в избытке" — в виде капли или слоя с последующим легким втиранием в поверхность. Слой стеариновой кислоты получали из раствора в бензоле после испарения растворителя.

Для измерений контактного сопротивления применялась традиционная четырехпроводная схема [22] при напряжении на разомкнутом контакте 50 мВ. Испытания осуществлялись как при статическом положении нагруженных образцов, так и при их скольжении.

4. Результаты эксперимента

4.1. Неподвижный контакт. Контакт формировался путем плавного опускания сферического образца на плоскость при нагрузке $N = 15$ сН. При этом сохранялся упругий характер деформирования, а параметры контакта, рассчитанные по известным формулам, приведенным в работе [7] составляли: радиус контурной площадки $a \approx 13$ мкм, ее площадь $S \approx 5 \cdot 10^{-10}$ м², среднее контурное давление $p \approx 300$ МПа, сопротивление стягивания $R_s(a) \approx 0,01$ Ом.

Измеренные значения контактного сопротивления R_c для технически чистых поверхностей (после обезжиривания органическими и неорганическими растворителями) изменялись от 2 до 4 Ом. Соответственно удельное сопротивление R_{*0} составляло $(1...2) \cdot 10^{-9}$ Ом·м². В предположении сплошного контакта поверхностей по всему контуру касания и преимущественно туннельной проводимости через неразрывные окисные пленки в соответствии с выражением (3) суммарная толщина d_0 составляет не более 0,9 нм. Значение d_0 должно быть еще ниже, если учесть, что площадь реального контакта всегда меньше контурной площадки.

Нагрев камеры с неподвижными образцами до 493 К приводит к плавному уменьшению R_c в несколько раз (рис. 3). Данный эффект имел обратимый характер — при охлаждении камеры R_c возрастает до значений близких или несколько превышающих (по види-

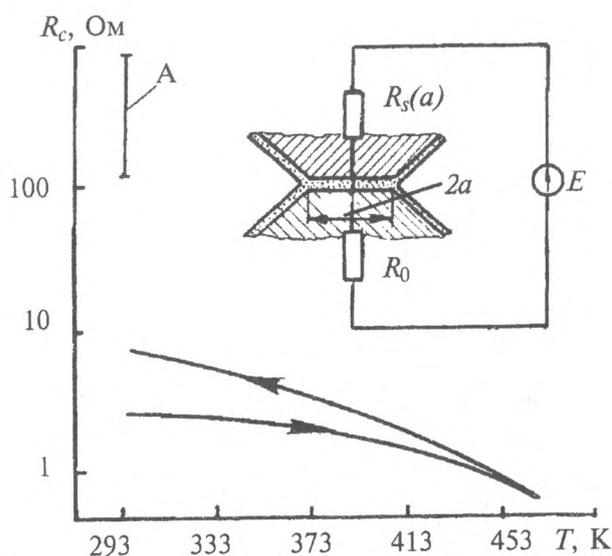


Рис. 3. Схема замещения и температурная зависимость электрического сопротивления R_c неподвижного контакта обезжиренных стальных поверхностей (сфера–плоскость): А – диапазон изменения R_c при помещении сферы на участки внеконтактной поверхности пластины после температурных испытаний

регистрируемое R_c . Расчет показывает, что при комнатной температуре сопротивление термоэлектронному току R_T также значительно выше, чем полученные в эксперименте значения R_c .

Исходя только из абсолютного значения R_c в данной ситуации (без точного знания толщины окисной прослойки, определенной независимыми методами) трудно разделить вклад возможных механизмов проводимости. Однако учитывая вышеизложенные факты, можно предполагать определяющий вклад собственной проводимости окисной прослойки. Данное заключение важно с точки зрения интерпретации результатов, получаемых для контакта со смазочной прослойкой. В этом случае можно рассматривать туннелирование электронов из окисла через зазор со смазочной прослойкой (но не из металла через окисел и смазочную прослойку) с учетом экспериментально найденного значения R_0 . Поскольку сопротивление пленки R_0 и туннельное сопротивление граничного смазочного слоя R_f при этом включены последовательно (рис. 4, схема замещения), то система становится чувствительной к наличию ГСС с удельным туннельным сопротивлением $R_* > R_0$ и, соответственно, толщиной не менее 0,8–0,9 нм согласно выражению (3). Контактное сопротивление $\approx 10^7$ Ом (верхний предел по сопротивлению использованной измерительной схемы) соответствует толщине смазочной прослойки ≈ 2 нм.

При использовании жидких сред для смазывания контакта уровень регистрируемых значений R_c при комнатной температуре мало отличался от случая обезжиренных образцов. Это означает, что в условиях эксперимента средняя величина контактного зазора была $< 0,8$ нм. Поэтому температурные зависимости $R_c(T)$ были также малоинформативны. В случае литевой смазки, формирующей более прочные граничные слои [22], при опускании зонда наблюдались экспериментальные точки (участки) как с низким, так и высоким (10^3 – 10^6 Ом, иногда выше) уровнем контактного сопротивления. Поведение последних при повышении температуры представляло особый интерес. Можно было ожидать, что при некоторой характерной для данной смазочной среды температуре будет происходить разрушение и выдавливание граничного слоя из контактной зоны, сопровождающееся резким снижением R_c . Тогда данный эффект можно было бы использовать для определения критических температур смазочных сред.

тому, вследствие окисления в контактной зоне) исходные. Отрицательный температурный коэффициент сопротивления подтверждает предположение о неразрывности окисных пленок, поскольку наличие металлических микроконтактов давало бы противоположный результат. С другой стороны, чисто туннельное сопротивление при столь малой толщине окисной прослойки не должно было бы проявлять заметную зависимость от температуры в использованном в эксперименте диапазоне.

Согласно данным [10, 21] толщина пленок потускнения на нержавеющей стали в свободном состоянии при комнатной температуре обычно составляет 1,0–1,5 нм. Если предположить это справедливым в рассматриваемом случае, то суммарная толщина окисной прослойки 2–3 нм в соответствии с выражением (3) давала бы туннельное сопротивление на несколько порядков выше, чем

Действительно, для отмеченных участков наблюдалось необратимое снижение R_c с ростом температуры (рис. 4), свидетельствующее о снижении несущей способности и вытеснении смазочной прослойки из контактного зазора. Однако характер зависимостей $R_c(T)$ несколько отличался от ожидаемого. Резкое падение R_c сразу до низкого уровня как правило, не регистрируется. Снижение R_c до минимального значения (1...10 Ом) происходит в достаточно широком температурном диапазоне. При этом на кривой $R_c(T)$ имеются как участки быстрого снижения R_c , так и участки с плавно уменьшающимся или неизменным уровнем R_c . Отметим, что сходное поведение контактного сопротивления наблюдалось нами ранее [22] на кривых $R_c(N)$ при плавном нагружении точечного контакта.

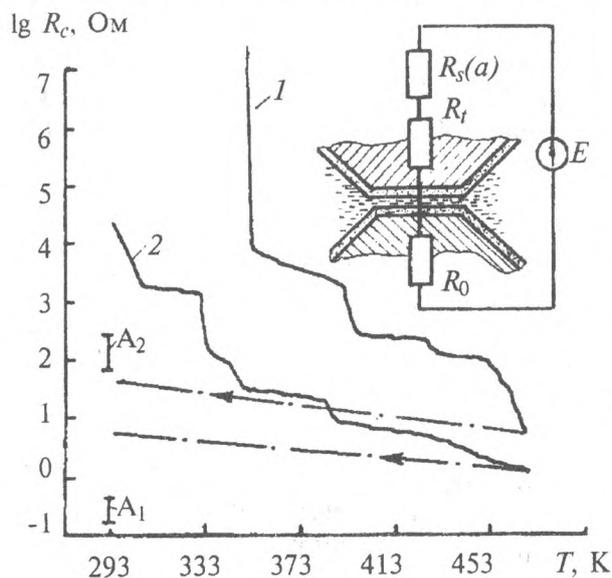


Рис. 4. Схема замещения и типичный вид температурных зависимостей электрического сопротивления R_c неподвижного контакта смазанных стальных поверхностей: 1 — стеариновая кислота; 2 — литиевая смазка; A_1 , A_2 — диапазоны изменения R_c при помещении сферы на обезжиренные участки внеконтактной поверхности пластины после температурных испытаний со стеариновой кислотой и литиевой смазкой

няется от точки к точке в достаточно широких пределах (320–360 К). Как и в случае литиевой смазки, процесс сближения поверхностей при нагревании происходит неравномерно, о чем свидетельствует наличие "полочек", участков быстрого и медленного снижения R_c на кривых $R_c(T)$ (рис. 4).

Одной из причин отсутствия узкого диапазона температуры разрушения ГСС, по-видимому, является неоднородность свойств ГСС по поверхности. Известно, что плотно упакованные монослои жирных кислот на поверхности металла можно получить, только применив специальные методы нанесения, например, метод Лангмюра-Блоджет [23]. Из раствора же получают ГСС имеющие островковый характер. В случае пластичных смазок получение правильно ориентированных плотно упакованных ГСС еще более затруднительно. При высокой степени локализации контакта в примененном методе указанная неоднородность должна, естественно, приводить к большому разбросу экспериментальных данных. Кроме того, на процесс разрушения ГСС помимо температуры, по-видимому, могут оказывать влияние и такие факторы, как некоторое различие в микрогеометрии различных участков, а также возможные микросмещения вследствие расширения образцов при нагревании.

Как уже отмечалось выше, при охлаждении технически чистых поверхностей от 493 К до комнатной температуры контактное сопротивление возрастает до значений, несколько превышающих исходный уровень (2–4 Ом). Это означает, что за время эксперимента (≈ 1 ч) стальные поверхности в зоне соприкосновения могут дополнительно окисляться. Однако интенсивность окисления в контактной зоне намного ниже, чем на поверхности

Подобная картина имела место также для стеариновой кислоты. Различие состоит в значительно большей механической прочности ГСС последней при комнатной температуре — в большинстве точек исходные значения R_c превышали 10^7 Ом. Это согласуется с известными представлениями о высокой прочности монослоев жирных кислот с нормально ориентированными молекулами на поверхности металла [23]. При длине молекул стеариновой кислоты 2,58 нм даже один ее неразрушенный монослой должен иметь туннельное сопротивление на несколько порядков превышающее возможности примененной системы измерения.

При нагревании ГСС разрушается и контактное сопротивление снижается до значений, характерных для контакта обезжиренных поверхностей. Однако температура начала разрушения ГСС (точнее температура, при которой R_c снизится до 10^7 Ом, а средняя толщина контактного промежутка — до ≈ 2 нм) изме-

пластины вне зоны контактирования. Об этом свидетельствует повышенный уровень R_c (10^2 – 10^3 Ом) при помещении зонда на участки поверхности не находившейся в контакте (рис. 3, А). Хотя и в меньшей степени, но также подвергаются окислению в процессе эксперимента участки внеконтактной поверхности пластины под слоем жидких и пластичных смазочных материалов (рис. 4, А₂).

Противоположный эффект обнаруживается в случае использования стеариновой кислоты. Смывание кислоты бензолом после проведенного эксперимента, и помещение зонда на внеконтактную часть поверхности давало R_c в диапазоне 0,2–0,6 Ом (рис. 4, А₁), свидетельствуя об уменьшении толщины окисла. Объяснение данному эффекту, по-видимому, следует искать в возможности химического взаимодействия жирных кислот с окислами металлов с образованием соответствующих металлических мыл [1].

4.2. Скользящий контакт. При трении контактных пар по схеме сфера–плоскость были проведены две серии экспериментов: с предварительно сформированной площадкой на вершине сферы и без формирования площадки (первоначально Герцевский контакт).

В первом случае площадка на вершине сферы ($D = 85..90$ мкм) формировалась при $N=2$ Н в течение 200 циклов скольжения с использованием литиевой смазки. Испытания каждой смазочной среды проводились на отдельной дорожке после кратковременной дополнительной приработки при нагрузочно-скоростных параметрах, соответствующих режиму основных испытаний ($N = 0,15$ Н, $v = 20$ мкм/с, $l = 5$ мм). На каждой ступени температуры (через 10 К) осуществлялось скольжение в течение двух циклов с регистрацией силы трения и контактного сопротивления. Поскольку путь трения и нагрузка в процессе экспериментов были намного меньше, чем при формировании площадки на сфере, то это обеспечивало практически неизменность контурной площадки ($S \approx 6,10^{-9}$ м²) и, соответственно, контурного давления ($p \approx 25$ МПа).

При комнатной температуре для испытывавшихся жидких и пластичных смазочных материалов регистрировались типичные для режима граничной смазки значения коэффициента трения (0,18–0,23) и невысокий уровень контактного сопротивления (0,15–0,3 Ома) на основной части трассы. Последнее означает, что условия эксперимента были достаточно жесткими не только для формирования неразрывной смазочной прослойки, но и сохранения сплошной окисной пленки. Смазочная прослойка воспринимает лишь часть механической нагрузки, а на участках непосредственного физического контакта поверхностей имеют место процессы изнашивания и разрушения окисных пленок (после экспериментов на поверхности пластины наблюдались следы изнашивания в виде мелких царапин).

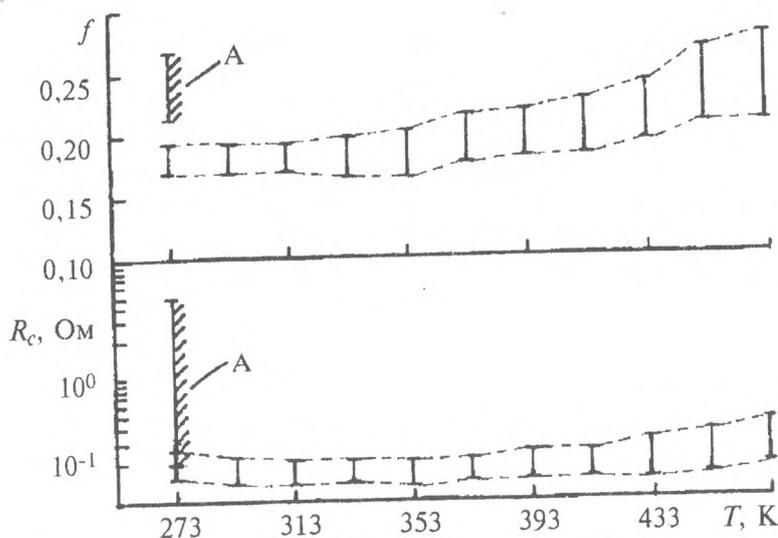


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения f и контактного сопротивления R_c стальных поверхностей с предварительно сформированной площадкой на вершине сферы от температуры T при использовании литиевой смазки; А - после охлаждения на той же трассе

На рис. 5 представлены результаты обработки типичных потенциограмм силы трения и контактного сопротивления после температурных испытаний литиевой смазки. Как видно, на температурных зависимостях регистрируемых параметров отсутствуют резкие изломы, которые свидетельствовали бы о кардинальном изменении режима трения. С ростом температуры проявляется тенденция к увеличению коэффициента трения и его нестабильности, особенно при $T > 413^\circ\text{C}$. Характерно, что при T до 373 – 393°C сред-

ний уровень R_c несколько снижается, как это чаще всего и наблюдается в режиме граничной смазки при увеличении силы трения. Однако при более высоких температурах контактное сопротивление начинает возрастать, изменяется качественная картина потенциограмм — увеличиваются амплитуда и частота флуктуаций R_c . При повышенных температурах на трассе скольжения наряду с высокопроводящими участками ($R_c = 0,15 \dots 0,25$ Ом) регистрируется значительное число участков с повышенным сопротивлением ($R_c = 0,5 - 1,0$ Ом). После завершения температурных испытаний и охлаждения камеры на той же трассе средний уровень R_c возрастает в 2–3 раза в сравнении с данными при максимальной температуре при относительно небольшом изменении f .

Полученные температурные зависимости отражают характер основных процессов в зоне трения. Известно [24], что с ростом температуры уменьшается прочность на сдвиг молекулярных связей, способствуя снижению трения. Однако в рассматриваемом случае более значимым является то, что при повышении T несущая способность смазочной прослойки падает, увеличивается доля металлических (квазиметаллических) микроконтактов на контурной площадке. В результате растут интенсивность изнашивания, коэффициент трения и его нестабильность. Поскольку контактное сопротивление в условиях эксперимента определяется преимущественно состоянием (толщина и сплошность) окисной пленки, то данные обстоятельства, а также снижение удельного сопротивления окисной пленки при повышении температуры должны способствовать увеличению проводимости контакта. Это и наблюдается при T до 373–393° С. Возрастание же уровня R_c при дальнейшем увеличении температуры связано с интенсификацией идущего параллельно процесса окисления дорожки трения.

В рассмотренном выше случае трение достаточно грубых поверхностей сопровождается процессами изнашивания и образования продуктов износа. В серии экспериментов без предварительного формирования площадки износа на сфере имело место трение более гладких смазанных поверхностей без явных признаков износа, но при более высоком контактном давлении (≈ 300 МПа). В ходе экспериментов с каждой смазкой (не более 20 циклов скольжения по одной трассе) размер контурной площадки и контурное давление изменялись незначительно. Несмотря на различие условий трения полученные результаты для жидких и пластичных смазочных сред принципиально не отличались от описанных выше. Очевидно, что основные факторы, прежде всего тип поверхности раздела в виде кластера металлических микропятен контакта в пределах контурной площадки, определяющие трение и токопрохождение, в обоих случаях были сходными. В этой связи особый интерес представляло поведение исследуемой пары при наличии в контактной зоне неразрывной смазочной прослойки, исключающей непосредственный контакт поверхностей.

Как было показано выше в экспериментах со стационарным контактом, такие условия для используемых режимов нагружения могут быть получены в случае граничных слоев, формируемых стеариновой кислотой. Эксперименты на трение при комнатной температуре подтвердили это. Начало скольжения характеризуется низким коэффициентом трения (0,05–0,10) и высоким контактным сопротивлением ($> 10^6$ Ом) практически на всей трассе. Дальнейшая работа пары в условиях возвратно-поступательного движения сопровождается механическим изнашиванием отложенного слоя, о чем свидетельствует появление и постепенное увеличение числа участков с более низким R_c и высоким f . По видимому, прежде всего, вследствие неоднородности слоя, его износ вдоль трассы скольжения неравномерен. Так, на потенциограммах, полученных в одном из экспериментов (данные их обработки представлены на рис. 6) после 5 циклов скольжения при комнатной температуре можно было выделить две группы участков: с высоким (20–80 Ом) и низким (0,2–1,0 Ом) значениями R_c . При этом коэффициент трения в первом случае равен 0,05–0,08, а во втором — 0,10–0,12.

Для полного износа слоя при выбранном режиме обычно требуется 15–20 циклов (значения R_c и f достигали уровня, характерного для начального периода трения исходных несмазанных поверхностей), после чего нескольких циклов было достаточно для разрушения окисных слоев и перехода к "жесткому" режиму изнашивания, характеризующемуся схватыванием, высокими и нестабильными значениями f и R_c . Повышение температуры до значений, не превышающих температуру плавления стеариновой кислоты ($T_{пл} = 342$ К)

заметно снижает число циклов до момента изнашивания граничного слоя. В то же время при $T > T_{пл}$ при прочих равных условиях скольжения режим граничной смазки сохраняется намного дольше, чем в случае твердого граничного слоя при $T < T_{пл}$. Очевидно это связано с миграцией молекул кислоты с соседних с трассой участков и "залечиванием" изношенных участков на дорожке трения.

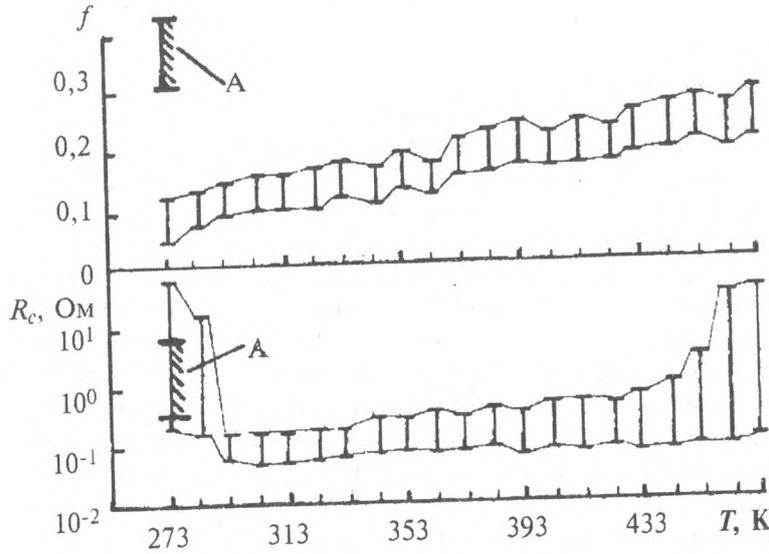


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения f и контактного сопротивления R_c стальных поверхностей с нанесенным слоем стеариновой кислоты; А - после охлаждения на той же трассе.

противление, появляются участки со значениями $R_c = 2...50$ Ом. Это указывает на интенсивное окисление и разрушение окислов при повышенных T .

Помимо указанных выше процессов на трение в условиях эксперимента, по видимому, оказывает влияние испарение молекул кислоты из граничного слоя, приводящее к истощению последнего. На это указывает поведение фрикционных и электрических характеристик контакта после охлаждения (рис. 6): высокие значения f (0,3–0,4) и нестабильность R_c вдоль трассы (0,2–5,0 Ом). Нескольких циклов при этом достаточно для перехода к "жесткому" режиму изнашивания.

5. Заключение

Проведенный анализ поведения основных типов контактной электропроводности и приведенные примеры экспериментальных исследований влияния температуры на состояние поверхности раздела смазанного точечного контакта стальных поверхностей показывают перспективность применения метода контактного электросопротивления при температурных испытаниях граничных смазочных слоев. Регистрация и анализ параметров контактной электропроводности могут дать важную информацию об основных процессах в зоне трения и трансформации граничных слоев не только при достижении критических температур, но и в диапазонах температур, где имеют место "эволюционные" изменения состояния поверхности раздела, а фрикционные характеристики относительно стабильны.

Метод контактного электросопротивления особенно эффективен при температурных испытаниях поверхностей раздела в виде кластера металлических микропятен в пределах контурной площадки или при неразрывной смазочной прослойке толщиной до 2–3 нм. В этом случае в диапазоне температур обычно развивающихся в реальных смазанных узлах трения, вкладом термоэлектронной и собственной проводимости во многих ситуациях можно пренебречь, а анализ экспериментальных данных необходимо осуществлять используя теорию туннельной проводимости и теорию стягивания.

Предварительные исследования неподвижного номинально точечного контакта стальных поверхностей выявили некоторые особенности поведения граничного смазочного слоя при нагревании. Разрушение граничного слоя, непосредственно прилегающего к по-

Данные на рис. 6 отражают влияние температуры в "чистом" виде. На каждой ступени температуры, кроме 1-й, осуществлялся лишь один цикл скольжения. В области температур близких к $T_{пл}$ (342 К) скольжение характеризуется высоким и достаточно стабильным уровнем контактной проводимости при невысоком и также относительно стабильном трении. При дальнейшем увеличении T значения f возрастают от 0,1–0,15 до 0,2–0,28, трение становится более нестабильным. Высокой нестабильностью отличается и контактное со-

верхности металла (нанометровый диапазон толщин), и вытеснение его из контактного зазора происходит неравномерно ("квантовано") в достаточно широком температурном диапазоне. Для стеариновой кислоты и литиевой смазки не обнаружено также критических температур начала разрушения таких граничных слоев, что могло быть связано с действием внешних факторов. Дальнейшие исследования более гладких поверхностей при изменении контактного давления, материала, формы и размера образца-зонда покажут, возможно ли использовать метод контактного сопротивления для определения критических температур смазочных сред при фиксированной нагрузке в статике.

Синхронная регистрация фрикционных и электрических характеристик в процессе скольжения позволяет точно определять моменты переходов от одного типа поверхности раздела к другому, а также процессы, оказывающие преобладающее воздействие на трение при изменении температуры в контактной зоне.

Обозначения

T — температура; T_0 — начальная температура; T_{tr} — переходная температура; T_{cr} — критическая температура; f — коэффициент трения; $R_c, R_s(a)$ — контактное сопротивление; R_c, R_t, R_T, R_o — сопротивления: контактное, стягивания, туннельное, термоэлектронное, окисного слоя, соответственно; R_{*t}, R_{*T}, R_{*v} — удельные сопротивления, обусловленные туннельной, термоэлектронной и собственной проводимостью, соответственно; $R_{*t}(T), R_{*t}(0)$ — удельное туннельное сопротивление при температурах T, K и $0, K$ соответственно; R_{*o} — удельное сопротивление контакта технически чистых металлов с окисными пленками, U — электрическое напряжение; $\rho(T), \rho(T_0)$ — удельное электрическое сопротивление металла при температурах T и T_0 , соответственно; ρ_v — удельное объемное сопротивление среды в зазоре; α — термический коэффициент электрического сопротивления; $R_c(T), R_c(T_0)$ — контактное сопротивление при температурах T и T_0 , соответственно; $I_t(T), I_t(0)$ — туннельный ток при температуре T, K и $0, K$, соответственно; e, m — заряд и масса электрона; k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; ϕ, d — средняя высота и ширина потенциального барьера; ϕ_0, F — работа выхода из металла в диэлектрик и вакуум соответственно; K — электронное сродство диэлектрика; d_0 — толщина прослойки диэлектрика; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость вещества; A — эмиссионная постоянная; ϕ_m — максимальная высота барьера выше уровня Ферми отрицательного электрода. N — нагрузка, D — диаметр площадки на вершине сферы; l — путь трения; n — число циклов скольжения; S — площадь; p — контурное давление.

Литература

1. Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. /Под ред. И. В. Крагельского. Москва: Машиностроение (1968)
2. Буяновский И. А. Развитие исследований переходных температур при граничной смазке // Трение и износ, **16** (1995), №2, 345–366
3. Матвеевский Р. М. Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий. Москва: Наука (1971)
4. Матвеевский Р. М., Буяновский И. Я., Лазовская О. В. Противозадирная стойкость смазочных сред при трении в режиме граничной смазки. Москва: Наука (1978)
5. Nades W., Zum Einfluß von Prufubedingungen auf die Ergebnisse thermotribometrischer Untersuchungen // Schmierungstechnik, **20** (1989), N 9, 271–273
6. Jamamoto Y., Gondo S. Effect of magnetic field on boundary lubrication // Tribology international, **20** (1987), N 6, 3412–346
7. Кончиц В. В. Электропроводность точечного контакта при граничной смазке // Ч.1— Трение и износ, **12** (1991), № 2, 267–277; Ч.2— Трение и износ, **12** (1991), № 3, 465–475
8. Кончиц В. В., Маркова Л. В. Применение зондовых методов для исследования граничных смазочных слоев // Трение и износ, **12** (1991), № 6, 1003–1015
9. Myshkin N. K., Konchits V. V. Evaluation of the interface using the measurement of electric conductivity // Wear **172** (1994) N 6, 29–40
10. Holm R. Electrical contacts. New York: Springer (1979)

11. Sommerfeld A., Bethe H. Handbuch der Physik., **2412**, Ed. by H. Geiger K. Shell, Berlin (1933)
12. Holm R. The electrical tunnel effect across thin insulator films in contacts // J. Appl. Phys., **22** (1951), 569-574
13. Simmons J. G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film // J. Appl. Phys. **34** (1963), N 6, 1793-1801
14. Simmons J. G. Electrical tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film // J. Appl. Phys., **34** (1963), 2581-1590
15. Simmons J. G. Generalized thermal J-U characteristic for the electric tunnel effect// J. Appl. Phys. **35** (1964), N 9, 2655-2658
16. Polymeropoulos E. E. Electron tunneling through fatty-acid monolayers // J. Appl. Phys., **48** (1977), N 6, 2404-2407
17. Holm R. Thermoionic and tunnel currents in Film-covered symmetric contact // J. Appl. Phys., **39** (1968), N 7, 3294-3297
18. Mann B., Kuhn H., Szentplay L. Tunneling through fatty acid monolayers and its relevance to photographic sensitization // Chem. Phys. Letters **8** (1971), N 1, 82-84
19. Simmons J.G. Potential barriers and emission-limited current flow between closely spaced parallel metal electrodes // J. Appl. Phys., **35** (1964), N 8, 2472-2481
20. Tripp J.H., Snowball R.F., Williamson J.B.P. Nature of electrical contact between tarnished surfaces // J. Appl. Phys., **38** (1967), N 6, 2439-2441
21. Klaudy V.P. Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Flüssigkeitskontakten // ETZ-A **76** (1955), N 15, 1-8
22. Кончиц В.В., Короткевич С.В. Исследование прочности граничных смазочных слоев в зазорах молекулярного масштаба // Трение и износ, **13** (1992), № 6, 1010-1020
23. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. Москва: Физматгиз (1963)
24. Михин Н.М., Амосов Н.И. Исследование зависимости коэффициента внешнего трения от температуры // Проблемы трения и изнашивания, (1974), вып. 5, 75-82

Поступила в редакцию 12.03.96

Konchits V.V., Kirpichenko Yu.E. and Korotkevich S.V. **Temperature investigations of boundary layers by electrical contact resistance method.**

Possibility of using the contact electrical conductivity parameters to analyze the boundary lubrication regime depending on temperature are considered. Behavior of the contact conductivity in temperature range, which is typical for lubricated tribo-systems, is analyzed. The microtribometer for temperature investigations is described. The experimental data on the temperature influence on interface state of lubricated point contact of steel surfaces are presented. The electrophysical methods use at boundary lubrication is examined.