

ВЫБОР ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ

ТОПОЛЯНСКИЙ П.А., ЕРМАКОВ С.А., ТОПОЛЯНСКИЙ А.П.

Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,
НПФ «Плазмацентр», Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрены отдельные принципы выбора тонкопленочных износостойких покрытий, наносимых на финишной стадии изготовления деталей и инструмента методами физического и химического осаждения из паровой фазы, в том числе с использованием финишного плазменного упрочнения.

Ключевые слова: модификация, PVD-процесс, CVD-процесс, финишное плазменное упрочнение, износостойкое нанопокрытие.

Examination of several principles of thin-film wear-resistant coating selection for finishing stages of equipment parts and tools production by the methods of physical and chemical deposition from the vapor phase, including the usage of finishing plasma hardening.

Key words: modification, PVD, CVD, PECVD by cold atmospheric plasma, finish plasma strengthening, wear-resistant nanocoatings.

На протяжении почти всей истории развития трибологии основной тенденцией повышения долговечности большинства используемых предметов материального мира, работающих в условиях трения и износа, являлось увеличение твердости одного или двух сопрягаемых материалов и обеспечение минимальной площади контактирования при взаимодействии твердого тела с другим твердым телом или жидкостью, газом, плазмой. Исследования микромеханизмов и нанотрибологических аспектов изнашивания выявило ограниченность такого подхода. Принципиально минимизация площади контактирования поверхностей связана с проявлением одного из общих законов природы – стремления любой системы к минимуму свободной энергии, обеспечивающей её устойчивость против воздействия окружающей среды. В связи с этим целесообразно исследовать минимизацию площади контактирования, например, по взаимосвязанным трибологическим характеристикам - коэффициенту трения, длительности приработки, тепловыделению, параметрам износа.

Свойства поверхности, образующиеся на деталях с использованием традиционных инструментов и финишных методов обработки, вследствие неоднородной пластической деформации и теплового воздействия, нерегулярны и хаотичны с точки зрения как микрогеометрии и наклепа, так и наведенных технологических остаточных напряжений. С целью уменьшения негативных факторов финишной механической обработки применяются различные методы модификации поверхности, в том числе за счет нанесения различных покрытий. При этом, после нанесения тонкопленочных (менее 2-3 мкм) покрытий детали, минуя любую традиционную механическую или термическую обработку, могут передаваться на сборку или в эксплуатацию.

Известны различные механизмы действия тонкопленочных покрытий - повышение несущей способности поверхности, изменение ее адгезионных и адсорбционных свойств, локализация деформаций в тонком поверхностном слое, переход от преимущественно пластической к упругой деформации, минимизация микронеровностей поверхности, создание барьера для перемещения дислокаций и вакансий, увеличение плотности дислокаций и др. При этом даже покрытие толщиной 10-100 нм может оказаться достаточным для существенного повышения износостойкости, так как уже такой слой может служить, например, препятствием для перемещения дислокаций в

направлении, нормальном поверхности. Преобладание того или иного механизма определяется условиями эксплуатации, толщиной покрытия, соотношением прочностных и пластических свойств, свойствами подложки. При этом важно отметить, что твердость покрытия не является определяющим фактором, а на первый план выступает снижение коэффициента трения и упрочнение нижележащих слоев материала (залечивание микродефектов, создание препятствий для выхода и торможение дислокаций и др.).

Важно отметить, что пленки, покрытия, модифицированные слои на поверхностях твердых тел издавна привлекали внимание исследователей [1, 2]. Так А.Ф. Иоффе еще в 20-х годах прошлого столетия наблюдал влияние адсорбированных пленок воды и влажного воздуха на резкое снижение хрупкости и увеличение прочности кристаллов хлористого натрия (каменной соли). Данное явление им было объяснено залечиванием поверхностных дефектов (как тех, что уже были до испытаний, так и образующихся во время деформации), вследствие растворения в воде поверхностного дефектного слоя. При этом эффект в целом проявлялся как изменение твердости материала или рост пластичности не только галоидных кристаллов в присутствии образующихся пленок, но и, например, других твердых тел - оксидов магния и алюминия (эффект Иоффе).

Roscoe R. в 1926 году обнаружил, что оксидные пленки на некоторых металлах, например, кадмии, цинке, алюминии вызывают увеличение микротвердости этих металлов (эффект Роско). Это упрочняющее явление обосновывалось наличием пленки с иным модулем сдвига, изменяющим условия выхода дислокаций на поверхность. Эффект Роско может проявляться при наличии и других покрытий на кристаллических поверхностях.

П.А. Ребиндером было открыто явление адсорбционного понижения прочности под влиянием поверхностно-активных веществ и доказано, что твердые тела (металлы и неметаллы), смазанные некоторыми органическими кислотами, увеличивают пластичность и снижают твердость их поверхностных слоев. Особенно это явление проявляется в контакте твердых тел, находящихся в напряженном состоянии с жидкой (или газовой) адсорбционно-активной средой (эффект Ребиндера). Механизм пластифицирующего действия среды П.А. Ребиндер связывал либо с облегчением выхода дислокаций на поверхность образца, либо с активным зарождением приповерхностных источников дислокаций, вследствие понижения поверхностного потенциального барьера в результате адсорбции молекул поверхностно-активных веществ. Для уменьшения адсорбционного понижения прочности твердых тел (последствий эффекта Ребиндера) предлагалось на поверхности, участвующие в процессах трения, наносить защитные покрытия, которые препятствовали бы проникновению среды (и вместе с ней поверхностно-активных веществ) в поверхностные слои металла.

Kramer I.R. при исследовании поверхностных слоев кристаллов алюминия и меди, испытываемых в минеральных маслах с добавками стеариновой кислоты, наблюдал изменение их степени наклепа. Им было выдвинуто предположение об образовании нового химического соединения, инициатором которого являются электроны, испускаемые с поверхности при деформации за счет низкотемпературной эмиссии электронов - экзоелектронной эмиссии (эффект Крамера). В последствие Ferrante J. установил, что природой экзоелектронной эмиссии являются химические процессы, а не деформация. Kramer I.R. также выдвинул гипотезу о

преимущественном пластическом течении поверхностных слоев кристалла на начальных стадиях деформации, ввел понятие debris - слоя, имеющего повышенную плотность дислокаций и препятствующего выходу дислокаций на поверхность.

G.T. Veilbi [3] в 1921 году обратил внимание, что полированные металлические поверхности выглядят аморфными и в целом напоминают пленки вязких жидкостей, которые равномерно покрывают поверхность и затекают в неровности, трещины и царапины. При этом поверхностный слой имеет высокодисперсное кристаллическое строение с интерференционной картиной близкой к аморфному материалу. Этот аморфизированный слой, получивший название слоя Бейльби, достигает толщины до 100 нм, имеет повышенную твердость, химическую стойкость и адсорбционную способность. Образование этого аморфизированного слоя Бейльби связывал с интенсивным нагревом и резким охлаждением поверхностного слоя металла.

Д.Н. Гаркуновым и И.В. Крагельским в 1957 году был открыт эффект самопроизвольного образования пленки меди толщиной 1-2 мкм на поверхностях трибосопряжения сталь - бронза, смазываемого спиртоглицериновой смесью. Этот эффект избирательного переноса объяснялся авторами в восстановлении оксида меди до чистой меди, дисперсные частицы которой переносились на поверхности трибосопряжения и снижали интенсивность изнашивания.

Еще в 1930-х годах для уменьшения длительности приработки и снижения износа на чугунные и алюминиевые автомобильные поршни, на вкладыши авиамоторов наносилось тонкое покрытие из олова или свинца [37].

Общемировая тенденция миниатюризации изготавливаемых изделий привела к разработке и созданию функциональных покрытий микронной толщины, наносимых на финишной стадии изготовления изделий с использованием PVD и CVD процессов, которые способны заменять покрытия толщиной один и более миллиметров (получаемые методами наплавки и напыления), по эффекту повышения долговечности. Это подтверждается публикациями последних лет, в которых приводятся исследования по использованию тонкопленочных покрытий применительно к деталям и инструменту, работающему в условиях даже наиболее агрессивного абразивного изнашивания [4, 5].

В России технологии нанесения нанопокровтий также активно разрабатываются в связи с проведением фундаментальных научных исследований в области нанотехнологий [6-8]. Изучение свойств нанопокровтий представляет собой важное направление развития материаловедения, отличающееся междисциплинарным характером. В последнее время активизируются исследования, связанные с аттестацией, сравнительным анализом и коммерциализацией нанопокровтий.

Выбор покрытий с учетом моделей изнашивания

Первая в России подробная классификация видов изнашивания была разработана профессором Санкт-Петербургского политехнического университета А.К. Зайцевым [9], который разделил их по природе сопутствующих ему явлений на следующие четыре вида: механический, физико-механический, химико-механический и комплексный. Классифицировав изнашивание по природе явлений, А.К. Зайцевым предложены 12 подвидов изнашивания, в которых эксплуатируются конкретные пары трения.

Рассмотрим некоторые аналитические аспекты природы изнашивания с точки зрения эффективности использования тонкопленочных трибологических покрытий.

Сила трения и коэффициент трения зависят от различных факторов. На основании разработанных механических и физико-механических моделей трения и износа [10] в общем случае, при относительном движении твердых тел, сила трения определяется адгезионным и деформационным взаимодействиями (рис. 1).

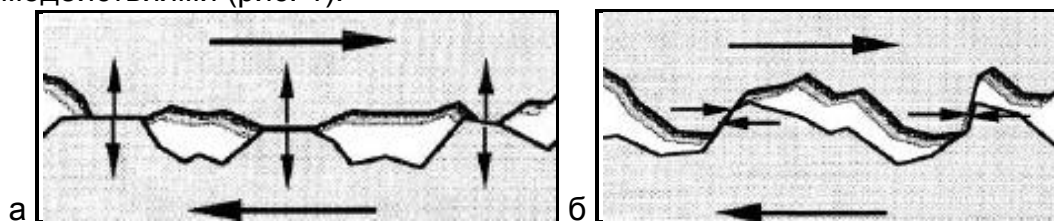


Рис. 1. Адгезионное (а) и деформационное взаимодействие (б) в трибосопряжении

При адгезионном взаимодействии (рис. 1, а) в области физического контакта трущихся тел за счет создания ювенильных поверхностей и действия молекулярных сил образуются «мостики сварки» (welding bridges) [11] или обеспечивается холодная сварка (cold welding) [12]. Сопротивление разрушению этих микроконтактов при движении определяет адгезионную составляющую силы трения ($F_{адг}$). Критерием адгезионного взаимодействия при трибоиспытаниях может являться коэффициент трения.

Для минимизации адгезионной составляющей необходимо в трибосопряжении в зоне контакта иметь материалы (в виде покрытий), которые обеспечивают отсутствие процесса сваривания (схватывания). С этой точки зрения наибольший интерес представляют неметаллические материалы.

К известным неметаллическим материалам с низким коэффициентом трения относятся, например, графит и дисульфид молибдена. Важно отметить, что графит имеет слоистую кристаллическую структуру, между слоями которого присутствуют молекулы воды и кислорода, проникающие из атмосферы и обеспечивающие облегченный сдвиг слоев, подобно колоде карт. Сдвиговая прочность вдоль кристаллических слоев графита и, следовательно, его коэффициент трения минимален. В вакууме графит наоборот имеет повышенный коэффициент трения, из-за отсутствия указанных адсорбированных слоев. Дисульфид молибдена, слоистая структура которого подобна структуре графита, также характеризуется низким коэффициентом трения, при этом в вакууме его коэффициент трения не увеличивается. Недостатком дисульфида молибдена является его окисляемость при температурах порядка 400°C. В последнее время в качестве добавок в масла и смазки применяются гидросиликаты - серпентиниты и кварциты (геомодификаторы трения), которые также имеют слоистое строение.

Для обеспечения слоистости структуры при использовании трибологических покрытий принципиальным является осаждение мультислойных покрытий с заданной толщиной монослоев. При этом повышенный взаимный сдвиг может осуществляться за счет образования оксидных прослоек между слоями или также как в графите вследствие адсорбирования молекул воды и кислорода из атмосферы.

При деформационном взаимодействии (рис. 1, б) происходит взаимное зацепление неровностей трущихся поверхностей, которые упруго или

пластически деформируются и оттесняются. В результате возникает деформационная составляющая силы трения ($F_{\text{деф}}$).

Для уменьшения деформационной составляющей необходимо на стадии конструкторской разработки деталей и инструмента закладывать в чертежи минимальные параметры шероховатости изнашиваемых поверхностей (что и делается для наиболее ответственных пар трения). При нанесении тонкопленочных покрытий знание исходных параметров шероховатости поверхностей, на которые будет осаждаться покрытие, является принципиальным [13].

Критерием деформационной составляющей при трибоиспытаниях может являться длительность приработки трибосопряжений.

Таким образом, сила трения может быть определена, как сумма двух слагаемых: $F = F_{\text{адг}} + F_{\text{деф}}$

Согласно исследованиям Bowden F.P. и Tabor D. [14] из трех вариантов контактного взаимодействия самый низкий коэффициент трения реализуется при использовании пластичного тонкопленочного покрытия на твердой подложке (рис. 2). По их мнению, сила трения между несмазанными поверхностями может быть выражена как: $F = F_{\text{адг}} + F_{\text{деф}} = A \cdot s + F_{\text{деф}} = N \cdot s / \rho + F_{\text{деф}}$, где $A = N/\rho$ - фактическая площадь контакта [м^2]; N - нормальная нагрузка [Н]; ρ - предел текучести (напряжение, при котором начинает развиваться пластическая деформация) более мягкого материала [Па]; s - предел прочности срезу адгезионной связи более мягкого металла [Па]. На основании статистических исследований в среднем от общей силы трения адгезионная составляющая составляет примерно 75%, а деформационная - 25%. Поэтому, если принять, что адгезионная составляющая силы трения $F_{\text{адг}}$ является более важным фактором, то можно пренебречь деформационной составляющей силы трения $F_{\text{деф}}$. При этом коэффициент трения будет определяться: $\mu = F/N = s/\rho$

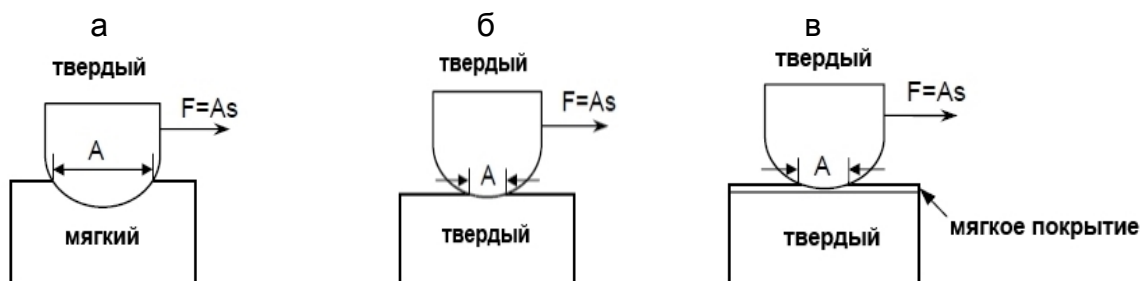


Рис. 2. Варианты фрикционного контакта при скольжении твердого стального ползуна: а - по мягкому материалу; б - по твердому материалу; в - по твердому материалу, имеющему пластичное тонкопленочное покрытие [14]

Исходя из этого выражения, для уменьшения коэффициента трения, необходимо понижать предел прочности на срез адгезионной связи - s и повышать предел текучести более мягкого материала - ρ (табл. 1). Именно поэтому коэффициент трения варианта на рис. 2, в должен обеспечивать самое низкое значение по сравнению с остальными двумя вариантами. Нормальная нагрузка в этом случае в основном осуществляется на твердую подложку, которая ограничивает погружение стального ползуна в тонкое пластичное покрытие. Этим объясняется антифрикционность тонкопленочных пластичных покрытий, нанесенных на твердую подложку. Эффективность тонкопленочного покрытия зависит от его пластичности, свойств (твердости и параметров шероховатости) материала подложки, адгезии покрытия и его толщины.

Таблица 1. Качественный анализ обеспечения низкого коэффициента трения при различных фрикционных контактах

Вариант	Прочность на срез адгезионной связи, s	Предел текучести материала, p	Фактическая площадь контакта, A	Коэффициент трения, μ
Рис. 2,а	низкая	низкий	большая	высокий
Рис. 2,б	высокая	высокий	низкая	высокий
Рис. 2,в	низкая	высокий	промежуточная	низкий

Минимизация коэффициента трения может быть также обеспечена и при нанесении твердого тонкопленочного покрытия на твердый материал, если покрытие имеет низкую прочность на срез адгезионной связи.

На основании анализа трех вариантов трибосопряжений, рассмотренных Bowden F.P. и Tabor D., на современном этапе развития под «пластичным» тонкопленочным покрытием понимается трибологическое покрытие с оптимальными пластическими и прочностными свойствами. При этом выбор «пластичного» покрытия, обеспечивающего минимальный коэффициент трения, может быть произведен на основе минимального индекса пластичности - отношения нанотвердости покрытия к его модулю упругости.

Таким образом, с учетом адгезионного и деформационного взаимодействия критериями уменьшения сопротивления сдвигу являются более низкий коэффициент трения и минимальное время приработки, получаемые в условиях трибоиспытаний.

В соответствии с классификацией процессов изнашивания, представленной в 1947 году проф. А.К. Зайцевым, особое место занимают химико-механические процессы [9].

При исследованиях трения между твердыми телами Bowden F.P. и Tabor D. было зафиксировано повышение температуры выше 1000°C в точках контакта, проявляющееся локально на небольших участках. Ими было также отмечена кратковременность данных очагов температур, например, на участке $10^{-3}-10^{-5}$ см² продолжительность существования высокотемпературных состояний составляло всего 10^{-4} с [14]. Данные эксперименты и многолетние собственные исследования трибомеханических и трибохимических процессов, позволили еще в шестидесятые годы Thiessen P.A. с сотрудниками предположить, что в условиях трения при деформации и разрушении твердых тел в зоне фактического контакта в течение $10^{-10}-10^{-7}$ с локализуется значительная энергия, способствующая отрыву электронов и образованию ионизированного газового промежутка - плазмы [15]. Этот эффект по мнению Thiessen P.A. связан не только с мгновенным соударением выступов трущихся поверхностей, но и с ударным взаимодействием продуктов износа, вовлекаемых в процесс трения. Эту модель механохимического процесса изнашивания Thiessen P.A. назвал магма – плазменной (рис. 3).

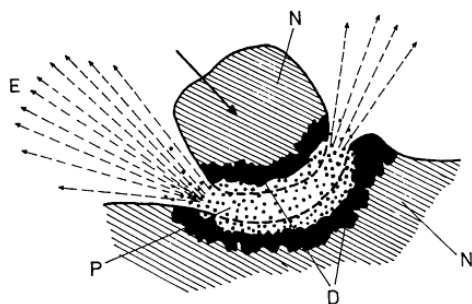


Рис. 3. Модель магма-плазменного изнашивания в процессе соударения частицы износа, где E - экзоэлектронная эмиссия, N - исходная неискаженная структура материалов, P - плазма, D - неупорядоченная (разупорядоченная, измененная) структура материалов трибосопряжения [15]

На основании магма-плазменной модели при трении за счет мгновенной локализации энергии и ее воздействия на элементы структуры от атома может быть оторван один или несколько электронов с возникновением двух заряженных частиц - оторвавшегося электрона и остаточного иона (процесс ионизации). Энергия необходимая для отрыва электрона (энергия ионизации) определяется энергией связи электрона в атоме. Она может иметь различные значения в зависимости от оболочки, в которой находится электрон, степени ее заполнения, а также положения атома в Периодической системе элементов.

Плазменное состояние вещества в зоне трения Thiessen P.A. назвал трибоплазмой. Последствием контакта трибоплазмы с сопрягаемыми материалами является образование искажений решетки - смещение атомов, линий скольжения и дислокаций, а также активизация химических реакций контактирующих материалов с окружающей средой [15]. Образование так называемых «вторичных структур» в процессе трения подтверждалось многочисленными исследованиями Б.И. Костецкого [16] и Л.С. Палатника [17]. Вновь образованные приповерхностные слои И.В. Крагельским были названы «третьим телом» [10]. В последние годы теория магма-плазменного изнашивания развивается Накаюма К. [18, 19] при исследовании оптического излучения вокруг скользящего контакта, а также Ивасышиным Г.С. [20].

Следует отметить, что близкая к магма-плазменной модели изнашивания, энергетическая теория трения, была предложена А.Д. Дубининым еще в 50-е годы прошлого столетия [21, 22]. Им было подтверждено образование в процессах трения плазменных искровых разрядов и доказано, что в условиях трения в трибосопряжениях изменяется контактная разность потенциалов, связанная с термоэлектронной и термоионной эмиссией. В качестве минимизации износа А.Д. Дубининым предлагалось обеспечивать на поверхности трущихся деталей слой или среду с высокими акустическими, тепловыми и электрическими сопротивлениями, препятствующими образованию металлических связей.

Исходя из модели магма-плазменного состояния вещества при трении или энергетической теории трения, для уменьшения процессов разрушения и износа целесообразно использовать в поверхностных слоях материалов трибосопряжений тонкопленочные покрытия с повышенными энергиями связи электронов с атомами или максимальной энергией ионизации. В табл. 2 приведены значения энергии ионизации в эВ в расчете на один атом для различных элементов [23]. Исходя из анализа значений энергий ионизации, можно оценить эффективность элементного состава тонкопленочных покрытий.

Общеизвестно, что материалы, применяемые в качестве тонкопленочных покрытий, характеризуются разным видом химической связи между атомами (рис. 5) - металлической, ковалентной и ионной. Бориды, карбиды и нитриды переходных металлов, например TiN, CrN, ZrN, TiC, ZrC, WC, TiB₂, имеют преимущественно металлическую связь; B₄C, BN, SiC, Si₃N₄, AlB₂, AlN, алмаз представляют собой материалы с ковалентной связью; оксиды Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂ имеют ионную связь. Величина энергии связи зависит от природы вещества и типа кристаллической решетки твердого тела (табл. 3). Материалы с ионной и ковалентной связью ввиду их высокой стабильности и слабой склонности к взаимодействию с другими материалами лучше всего подходят в качестве материалов покрытия для финишной обработки поверхности [24]. Большинство материалов наносимых покрытий с использованием вакуумных PVD методов, имеют металлическую связь (например, покрытия TiN, ZrN, TiAlN

и др.). Покрытие, наносимое с использованием финишного плазменного упрочнения, например, на основе оксикарбонитрида кремния, имеет ковалентную связь, характеризующуюся более высокой энергией межмолекулярного взаимодействия по сравнению с другими видами связи. При этом известно, что чем больше энергия связи, тем выше когезионная прочность, жаростойкость, химическая инертность покрытия и, соответственно, тем более износостойким является данный материал [25].

Таблица 2. Энергии ионизации различных элементов

Элемент	Энергия ионизации		Элемент	Энергия ионизации	
	1	2		1	2
Алюминий	5,984	18,823	Азот	14,54	29,605
Аргон	15,755	27,62	Кислород	13,614	35,146
Кальций	6,111	11,87	Платина	(8,9)	18,5
Углерод	11,264	24,376	Калий	4,339	31,81
Церий	3,893	25,1	Кремний	8,149	16,34
Гелий	24,580	54,400	Серебро	7,574	21,48
Водород	13,595	—	Натрий	5,138	47,29
Железо	7,90	16,18	Стронций	5,692	11,027
Криптон	13,99	24,56	Титан	6,83	13,63
Магний	7,644	15,03	Вольфрам	7,94	—
Ртуть	10,44	18,8	Ксенон	12,13	21,2
Ниобий	6,77	14			

Примечание. В графе 1 приведены значения энергии, необходимой для отрыва одного электрона, в графе 2 — для отрыва двух электронов.

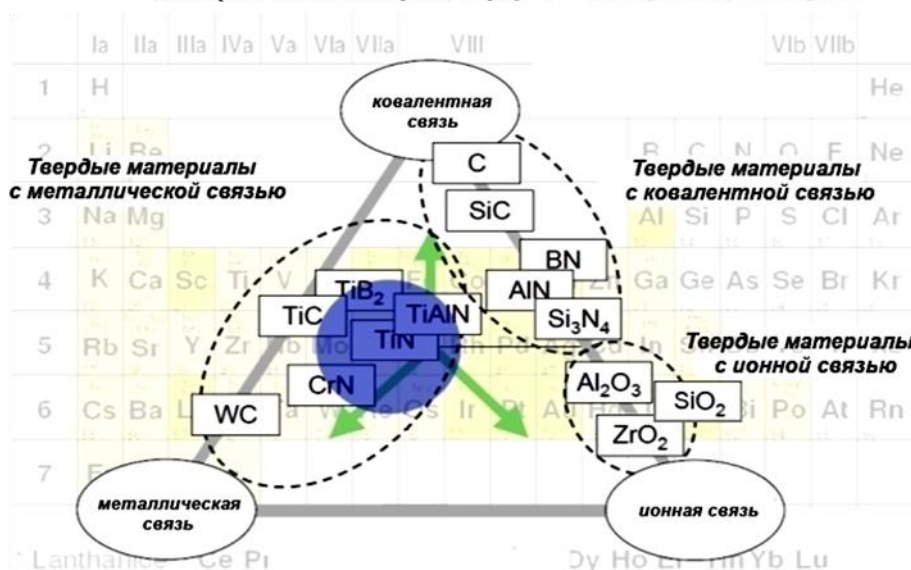


Рис. 5. Соединения и материалы тонкопленочных покрытий в зависимости от вида химической связи

Таблица 3. Энергия связи для разных видов химической связи соединений [25]

Вид химической связи	Энергия связи, кДж/моль
Ковалентная	418-628
Ионная и металлическая	209-418
Водородная	29,9-33,49
Ван-дер-Ваальсовы силы:	
дисперсионные	4,18-8,37
электростатические	0,837-8,37
индукционные	до 8,37
	до 2,00

Минимальным адгезионным взаимодействием с конструкционными сталями и сплавами на железной и медной основах обладают неметаллические материалы (карбиды, нитриды, бориды, силициды, оксиды, алмаз), которые являются химически инертными, температуроустойчивыми, твердыми и диэлектрическими. Бориды и карбиды являются более твердыми и менее хрупкими, чем нитриды, они имеют более высокую температуру плавления, но менее стабильны (материалы с высокими значениями свободной энергии Гиббса), обладают более низкими значениями коэффициента термического расширения, большей адгезией к металлическим подложкам и способностью к взаимодействию с другими материалами [26, 27].

Таким образом, при выборе покрытий, контактирующих с конструкционными материалами, с целью их минимального адгезионного взаимодействия наиболее целесообразно использовать соединения с ковалентной и ионной связью, отдавая предпочтение боридам и карбидам.

Одной из важнейших энергетических характеристик состояния вещества, зависящей от состава поверхностного слоя (или наличия конкретного тонкопленочного покрытия) и качества обработки поверхности, является работа выхода электронов (энергия, необходимая для удаления электрона из среды действия атомов и ионов твердого тела), которая может быть измерена методом контактной разности потенциалов (КРП) [28]. О важнейшей роли работы выхода электрона упоминается еще Я.И. Френкелем в его первой научной статье «Об электрическом двойном слое на поверхности твердых и жидких тел», опубликованной в двух томах «Журнала Русского физико-химического общества» (49, 100 (1917); 50, 5 (1918)). Эта статья, в которой Я.И. Френкель впервые развил теорию контактных потенциалов и поверхностного натяжения металлов, начинается словами: «Существование на поверхности металлов электрических двойных слоев было в последнее время окончательно установлено рядом исследований, относящихся к испусканию металлами свободных электронов под влиянием нагревания (эффект Ричардсона, открытый в 1900 г.) или освещения (фотоэлектрический эффект)».

Измерения работы выхода электрона в процессах трения показали, что разрушение поверхностного слоя и удаление оксидных пленок сопровождается ее **уменьшением по абсолютной величине** по сравнению с исходным состоянием металла в атмосферных условиях. Образование и наличие хемосорбционных покрытий и оксидных пленок возвращают работу выхода электрона к исходному значению. С термодинамической точки зрения уменьшение работы выхода электрона, например, при механическом воздействии на поверхность металла означает увеличение свободной поверхностной энергии, обуславливающее повышение физико-химической активности таких поверхностей к окружающей среде, что в свою очередь вызывает переход металла в более стабильное энергетическое состояние. Связь между работой выхода электрона и поверхностной энергией вытекает из теории поверхностного натяжения жидких металлов Я.И. Френкеля. Износостойкость выше у тех металлов, которые имеют большую величину поверхностной энергии [28]. Исследования взаимодействия металлов с жидкими смазочными материалами посредством измерения работы выхода электрона показали, что различные масла и смазки в разной степени влияют на энергетические свойства металла. Например, при разной длительности выдержки в масле или топливе материалов трибосопряжений, оказалось, что физико-химическое сродство к поверхностям конструкционных материалов

(адсорбционные свойства смазочных жидкостей) неодинаковы и зависят от природы масла, смазки, топлива и металла. Установлено, что лучшими смазочными свойствами обладают те масла, которые изменяют работу выхода электрона конкретного металла в большей мере [29]. Оценка смазочных свойств наиболее рационально осуществляется путем построения кривых изменения КРП от времени, которые имеют два характерных параметра - максимальную величину КРП [мВ] и тангенс угла наклона этой кривой - $\text{tg}\alpha = \text{КРП}/t$. У масла с лучшими смазочными свойствами оба показателя обычно по величине больше. При этом максимальные значения КРП характеризуют величину прочности сцепления молекул смазки с поверхностью металла (дифференциальную теплоту адсорбции), а тангенс угла наклона кривой, выражающей зависимость КРП от времени - интенсивность адсорбции. Следовательно, чем больше $\text{tg}\alpha$, тем быстрее будут восстанавливаться разрушенные в процессе трения адсорбционные слои смазочных веществ. При этом такие вещества обладают и лучшим смазочным эффектом, то есть повышенной маслянистостью (понятие впервые ввели Петров Н.П. (липкость) и R.M. Deeley). Маслянистость - это комплекс свойств, характеризующих поведение тонкого граничного слоя смазки при трении, которая оценивается коэффициентом трения (чем он меньше, тем лучше и маслянистость смазки). W. Hardy указывал, что на процесс трения влияет не только свойства смазки, но и свойства материала, на который она нанесена.

Исследование причин изменения работы выхода электрона в процессе трения [30] выявили зависимость данной характеристики от электроотрицательности элементов материалов трибосопряжений. Данное свойство было введено американским химиком Л. Полингом, как способность атома притягивать валентные электроны других атомов. Чем выше электроотрицательность элементов, тем труднее отделить его электрон от атома.

С точки зрения использования тонкопленочных покрытий измерение работы выхода электрона методом КРП позволяет количественно производить сравнительный анализ и аттестацию различных тонкопленочных покрытий и оценивать характеристики прочности связи конкретного смазочного вещества с покрытием. При этом важным фактором изменения работы выхода электрона является возможность использования тонкопленочных покрытий на обеих трибосопряженных деталях.

На основании рассмотренных выше явлений, приводящих к износу сопряженных материалов, появление электрических токов является доказанным фактором. Их источниками являются термоэлектронная эмиссия - вырывание электронов с поверхности нагретого металла, экзоелектронная эмиссия - испускание электронов в результате деформационного возбуждения металла, и три известных термоэлектрических эффекта: Зеебека, Пельтье и Томсона [31].

Исследование влияния электроизоляции, например, режущего инструмента с целью минимизации влияния электрических токов, генерируемых в трущихся парах металлорежущих станков, показали повышение стойкости инструмента практически на 40% [32], поэтому использование для материалов трибосопряжений диэлектрических или полупроводниковых покрытий является перспективным направлением минимизации износа. Известно, что диэлектрические материалы обладают электрическим сопротивлением,

которое находится в пределах $10^6 \dots 10^{11}$ Ом·м, а чистые полупроводники - 10^{-5} - 10^8 Ом·м.

Известное тонкопленочное покрытие TiN, наносимое с использованием вакуумного PVD процесса, имеет в среднем удельное электрическое сопротивление, равное 10^{-7} Ом·м [33, 34]. Реализуемое в процессе финишного плазменного упрочнения покрытие системы SiOCN имеет удельное электрическое сопротивление 10^{-6} Ом·м, то есть на целый порядок больше относительно покрытия TiN [35, 36].

Выводы

Изучение отдельных методологических аспектов повышения износостойкости деталей машин, механизмов и инструмента выявило перспективность применения неметаллических, химически инертных и диэлектрических материалов в качестве тонкопленочных покрытий (толщиной менее 2-3 мкм), наносимых на финишной стадии изготовления деталей без последующей обработки.

Литература

1. Харламов Ю.А., Будагьянц Н.А. Физика, химия и механика поверхностей твердого тела. Луганск. - 2000. - 624 с.
2. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. - М.: Машиностроение. - 1986. - 360 с.
3. G.T. Beilby. Aggregation and Flow of Solids. London, Macmillan, 1921
4. Mahmood Aliofkhaezaei. Anti-abrasive nanocoatings. Current and future applications. Elsevier. - 2015. - p. 582
5. Christophe Donnet, Ali Erdemir. Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Fundamentals and Applications. Springer. - 2011. - p. 665
6. Блинков И.В., Волхонский А.О. Мультислойные наноструктурные покрытия для режущего инструмента. Lambert Academic Publishing. -2012.-124 с.
7. Каменева А.Л., Клочков А.Ю. Особенности получения наноструктурированных ионно-плазменных пленок с заданными свойствами. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. - 126 с.
8. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2008. - 286 с.
9. Зайцев А.К. Основы учения о трении, износе и смазке машин. Часть 2. Износ материалов. Классификация видов износа, методов и машин для лабораторного испытания материалов на износ машины и производственные на них исследования. Машгиз. М.-Л. - 1947. - 220 с.
10. Крагельский И.В. Трение и износ. - М.: Машиностроение, 1968. - 480 с.
11. Bowden F.P., Tabor D. The Friction and Lubrification of Solid. - Oxford and Clarendon Press. - 1964. - 374 p.
12. Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials. New York. - 1965. - 244 p.
13. Тополянский П.А., Тополянский А.П., Соснин Н.А., Ермаков С.А. Выбор оптимальной толщины покрытия при финишном плазменном упрочнении. Металлообработка. - 2010. - №3. - С. 44-50
14. Bowden F.P., Tabor D. The friction and lubrication of solids, Clarendon Press, Oxford, 1950
15. Thiessen P.A., Meyer K., Heinicke G. Grundlagen der Tribochemie. - Berlin: Akademie-Verlag, - 1967. - 267 p.
16. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. К.: Техн. -1970. - 396 с.

17. Любарский И.М., Палатник Л.С. Металлофизика трения. М.: Металлургия. - 1976. - 176 с.
18. Nakayama K. Microplasma generated in a gap of sliding contact. Shinku. Vol. 49 (2006). - №10 - p. 618-623
19. Nakayama K. Triboemission and triboplasma generation with DLC films. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications. C. Donnet & A. Erdemir, Ed.: Springer, 2008, pp. 291-310
20. Ивасышин Г.С. Научные открытия в микро- и нанотрибологии. Феноменологические основы квантовой теории трения и сверхпластичности / Материалы XIV Всероссийской конференции «Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах». - СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2010. - С. 264–267
21. Дубинин А.Д. Трение и износ в деталях машин. Машгиз. М. -1952. -136 с.
22. Дубинин А.Д. Энергетика трения и износа деталей машин. Машгиз. М. К. - 1963. - 138 с.
23. Condon E.U., Odishaw H. Handbook of Physics. -New York, 1958
24. Holleck H. Material selection for hard coatings. Journal of Vacuum Science & Technology A. - 1986. - vol. 4. - № 6. - p. 2661-2669
25. Справочник по триботехнике. Под общей ред. М. Хебды. В 3 т. Т.1. Теоретические основы. - М.: Машиностроение, 1989. - 400 с.
26. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). - Металлургия, 1976.- 560 с.
27. Борисова А.Л. Совместимость тугоплавких соединений с металлами и графитом. К.: Наукова Думка. 1985. - 248 с.
28. Марков А.А. Работа выхода электрона и антифрикционные материалы. МИРЭА. - 2004. - 207 с.
29. Марков А.А. Изменение работы выхода электрона при трении. Электрические явления при трении, резании и смазке твердых тел. М.: - 1973. - С. 28-34
30. Современные аспекты электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса, Б. Конуэя. Пер. с англ. М., Мир. - 1967. - 510 с.
31. Александров В.И., Глинкин Е.И. Электрический износ и контроль состояния металлорежущего инструмента. Тамбов. - Изд-во ТГТУ -2004. - 104 с.
32. Бобровский В.А. Электродиффузионный износ инструмента. М. Машиностроение. - 1970. - 202 с.
33. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. М., «Металлургия», 1973. - 400 с.
34. Ерофеев Е.В., Федин И.В., Казимиров А.И. Исследование электрофизических параметров тонких плёнок нитрида титана, полученных методом магнетронного распыления. Вестник СибГУТИ. - 2015. - № 3. - С. 29-34
35. Калмыков А.В., Тополянский П.А. Исследование электрических характеристик тонких кремнийуглеродосодержащих покрытий. Дефектоскопия. 2003. - №10. - С. 38-44
36. Калмыков А.В., Ермаков С.А., Тополянский П.А., Бодров С.Г. Контроль электрических характеристик тонкопленочных покрытий, осаждаемых в процессе финишного плазменного упрочнения. Контроль. Диагностика. 2015. - № 7. - С. 41-46
37. Bowden F.P. The physics of rubbing surfaces. J. Proc. Roy. Soc. of New South Wales. Sydney. - 1945, vol. 78, p. 187-195