

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование технологических процессов производства машин и механизмов, современные достижения в областях механики и инженерии поверхностей приводят к тому, что свойства рабочих поверхностей деталей машин и механизмов становятся одним из основных факторов, определяющих эксплуатационные свойства продукции. Содержание настоящего учебного пособия удовлетворит интересы различных групп студентов, изучающих такие дисциплины, как «Материаловедение», «Технология металлов», «Метрология и стандартизация».

В первой главе освещены физико-химические характеристики поверхности деталей машин и механизмов, включая атомную структуру поверхности, физические модели строения поверхностей, дефекты кристаллического строения и др.

Во второй главе изложены основные положения физико-химической механики поверхностей с учетом условий эксплуатации (поверхностная диффузия, микропластическая деформация, коррозия, износ поверхностей деталей машин и механизмов).

В третьей главе уделено внимание инженерии поверхности деталей машин, включая получение наноструктурированных материалов и пленок, а также трибомеханическое модифицирование поверхности трения, деформационное плакирование, применение интерметаллидных сплавов и др.

В четвертой и пятой главах приведены геометрические характеристики структуры поверхности (реальный профиль, шероховатость и волнистость поверхности). Рассмотрена оценка структуры поверхности с использованием профильного и пространственного методов.

В библиографическом списке приведены использованные материалы в алфавитном порядке.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ

Роль поверхностных явлений в технологических процессах чрезвычайно велика. Поверхностные явления в значительной мере определяют пути получения и долговечность важнейших материалов, используемых для производства различных деталей машин и механизмов. Энергия свободной поверхности превосходит энергию внутренней части кристалла. Свободная поверхность кристалла (материала, детали, заготовки или изделия) принимает на себя внешние нагрузки, а также разные воздействия, связанные с условиями эксплуатации (циклические температуры, высокие давления, атмосфера и активные среды, физические поля — электромагнитные, электрические и др.), поэтому важны ее реакции на эти воздействия и способность передавать их в объем материала. Поверхность имеет свои особенности атомно-электронной структуры, динамики решетки и термодинамических параметров, мезо- и микроструктуры. Вклад этих особенностей в развитие деформации, износа и других процессов максимально проявляется для систем, имеющих большую удельную долю поверхности и малые поперечные размеры (тонкие пленки и ленты, дисперсные системы и порошки).

Поверхности деталей машин и механизмов могут рассматриваться как технические объекты, в которых вследствие технологической наследственности при изготовлении детали и релаксационных процессов при эксплуатации происходят химические, структурные и фазовые изменения, приводящие к изменению физико-механических свойств материала поверхностного слоя.

Под *поверхностью* понимают несколько самых верхних атомных слоев твердого тела. Свободная поверхность может иметь свойства, отличные от свойств объемного материала, либо имеет свойства, соответствующие таковым у объемного материала, но со своими особенностями и закономерностями. Обычно поверхность металлов описывают с учетом структуры двух ближайших к ней атомных слоев толщиной несколько *нм*, где атомы вследствие нарушения связей находятся в неустойчивом равновесии. Физические и химические характеристики внешней поверхности зависят от типа кристаллической решетки, а также от характера расположения атомов на поверхности. *Поверхностный слой* изделия включает не только свободную внешнюю поверхность и область из двух ближайших к ней атомных слоев, но и прилегающую к ней тонкую зону материала, мезо- и микроструктура которой зависит от таковых в его объеме, но имеет свои особенности.

1.1. АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Атомная модель в объеме металла схематически может быть изображена в виде упорядоченно расположенных положительно заряженных ионов, окруженных коллективизированными свободными электронами (рис. 1.1а). Взаимодействие между положительными ионами и коллективизированными электронами является основным фактором, определяющим *металлическую*

связь. Следует отметить, что чисто металлический тип межатомной связи характерен для ГЦК-металлов, в ОЦК-металлах присутствует доля ковалентной связи, а в металлических сплавах — еще и доля ионной связи.

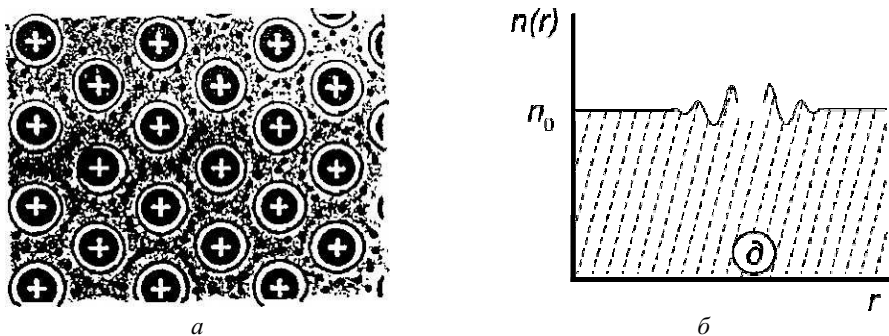


Рис. 1.1

Схема металлической межатомной связи (а) и осцилляции электронной плотности вблизи дефекта на поверхности (б)

Электронные процессы на поверхности кристаллов и на внешней поверхности изделия связаны с нарушением трехмерной периодичности электронных состояний, а также трехмерной трансляционной симметрии в расположении атомов, возникновением дефектов кристаллического строения и различных макро- и микроскопических дефектов. Эти изменения сопровождаются *трансформацией энергетического и пространственного распределения электронов*, что приводит к изменению физико-химических свойств поверхности. Появление каких-либо дефектов на поверхности, например, заряженного примесного или адсорбированного атома, вызывает определенные *сгущения или разрежения электронной плотности*, связанные с волновой природой электронов и различием длин волн электронов (*осцилляции Фриделя*, рис. 1.1б). Атомная структура внешней поверхности и поверхностного слоя определяется электронным состоянием. Появление дефектов кристаллического строения, многие из которых обладают собственным зарядом, влияет на электронную структуру, что отражается на физико-химических свойствах поверхности.

Известно, что объемная атомная структура материала описывается с помощью кристаллических решеток. Из известных 14 типов *кристаллических решеток Браве* в металлах наиболее часто встречаются: *гранецентрированная кубическая (ГЦК)* — у меди, железа, алюминия, золота, свинца; *объемноцентрированная кубическая (ОЦК)* — у лития, железа, калия, натрия; *гексагональная плотноупакованная (ГПУ)* — у цинка, магния, кадмия (рис. 1.2). Кроме того, у металлов могут быть простая кубическая, ромбическая, тетрагональная, тригональная, моноклинная и другие кристаллические решетки. На рисунке 1.2 обозначены кристаллографические плоскости решеток (*hkl*) (указаны индексы Миллера).

Кристаллическая решетка *поверхностного слоя* соответствует таковой в объеме металла, в случае *внешней поверхности* она имеет существенные отличия, связанные с нарушением трехмерной периодичности в расположении атомов.

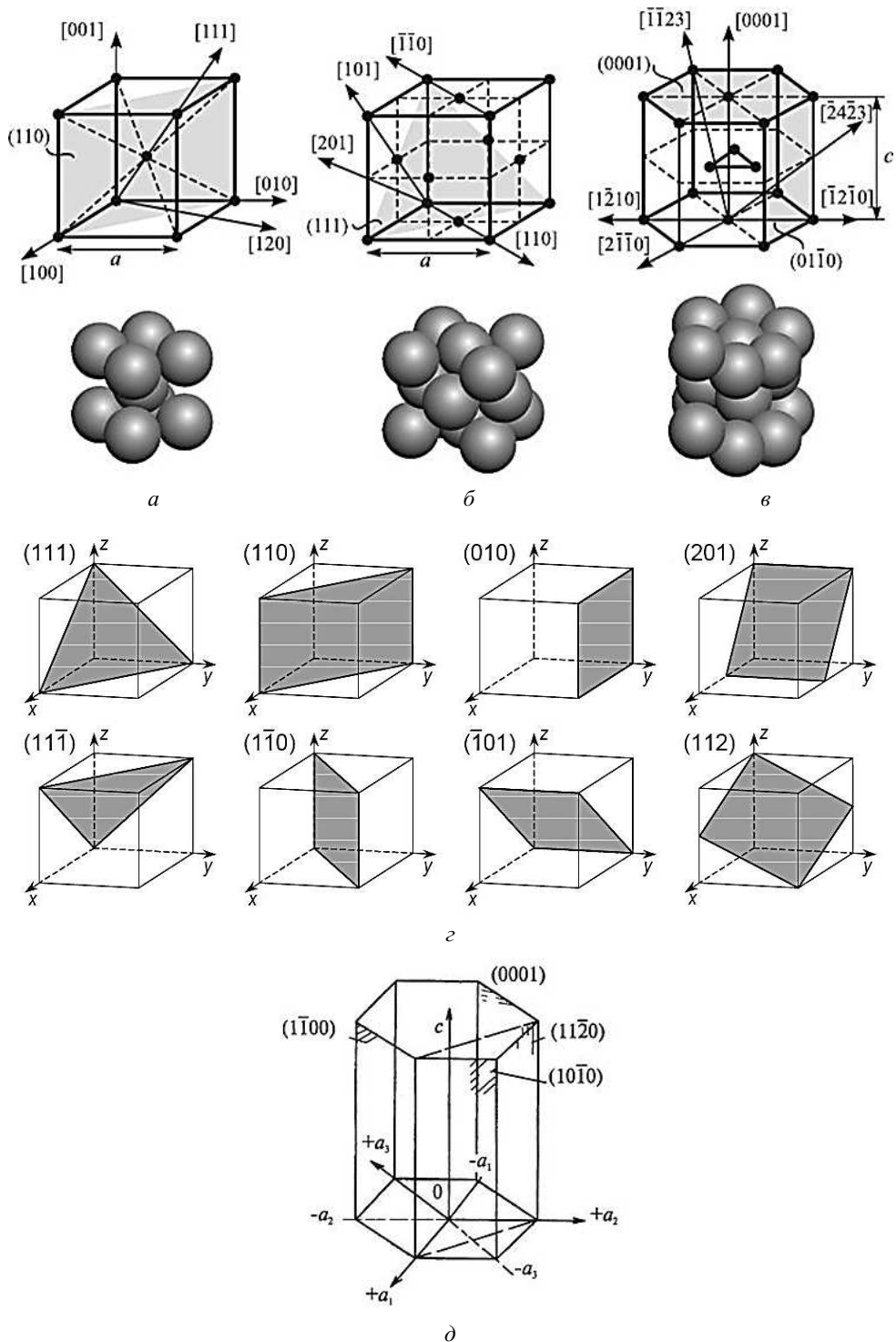


Рис. 1.2
 Элементарные ячейки, кристаллографические плоскости
 и направления ОЦК- (*а*, *з*), ГЦК- (*б*, *з*) и ГПУ- (*в*, *д*) решеток

Реальные металлы и сплавы состоят из множества кристаллов (зерен), поэтому они являются *поликристаллическими телами*. Размеры зерен в металлах колеблются от нескольких *мкм* до нескольких *мм*, в нанокристаллических металлах они имеют размеры менее *100 нм*. В поверхностном слое кристаллическая решетка зерен по-разному ориентирована в пространстве (рис. 1.3), поэтому непосредственно на внешней поверхности могут оказаться разные *сечения решетки* (ОЦК-, ГЦК-, ГПУ-). Эти сечения соответствуют определенным кристаллографическим плоскостям решетки, имеющим разные индексы Миллера (hkl) (см. рис. 1.2), которые характеризуются разными расстояниями между атомами и поэтому они имеют различное количество атомов, приходящихся на единицу площади, т. е. различную *ретикулярную плотность*. ОЦК-решетка не является плотноупакованной, каждый атом в ней имеет 8 ближайших соседей (*координационное число* $KЧ = 8$), ГЦК- и ГП-решетки являются плотноупакованными ($KЧ = 12$). Эти характеристики кристаллических решеток важны для понимания возможных атомных структур их сечений, выходящих на внешнюю поверхность поликристаллического металла.



Рис. 1.3

*Пространственная ориентировка кристаллической решетки зерен металла
близки внешней поверхности*

Интерес к расположению атомов на внешней поверхности обусловлен большой информативностью этой характеристики, которая отражает систему межатомных связей, влияющих на поведение поверхностного слоя и всего кристалла (изделия) в целом. В идеальном случае атомы на поверхности должны располагаться в местах, соответствующих объемной кристаллической структуре. Для многих материалов показано, что поверхности кристаллических тел имеют упорядоченное расположение атомов — это *двумерная периодическая структура плотноупакованных граней*. Атомную структуру поверхности можно представить, если она возникла в результате воображаемого «раскалывания» решетки параллельно выбранной атомной плоскости. Такое «раскалывание» приведет к разрыву межатомных (химических) связей и ослаблению физических взаимодействий между атомами или ионами, в результате чего их физическое состояние на поверхности изменится. Если при этом атомы не смещены относительно их равновесного положения, но возникают изменения, связанные с *нарушением трехмерной периодичности электронных состояний*, а также *количества ближайших соседних атомов ($KЧ$) и межатомных связей*, приводящим к возникновению химических связей, такая поверхность имеет минимальные нарушения. Более вероятным является *смещение атомов относительно их равновесного положения в решетке*. Тогда возникают возмущения, вызванные *обрывом межатомных связей*, а расстояние поверхностной атомной плоскости от следующего атомного ряда будет больше, чем в объеме решетки (*наруша-*

ются межплоскостные расстояния). В подавляющем большинстве случаев на поверхности наблюдается *смещение атомов* от идеального положения. Оно возможно как вдоль поверхности, так по нормали к поверхности (рис. 1.4). Дефекты появляются также в результате *обрыва кристаллической решетки* на поверхности, что приводит к появлению незавершенных межатомных связей. В результате появляются *различия динамических свойств атомов*: атомы на свободной поверхности имеют существенно более высокие амплитуды колебания по сравнению с таковыми у атомов, находящихся в глубине кристалла. Наблюдается также различие температур Дебая (температура, при которой возбуждаются все моды колебаний в данном твердом теле) у атомов на свободной поверхности и на глубине кристалла. Эта разница составляет для разных веществ 90–130 К. Этот важный показатель характеризует такие свойства материала, как теплоемкость, электропроводность, теплопроводность, уширение линий рентгеновских спектров, упругие свойства и т. д. Изменения динамических параметров решетки на внешней поверхности кристалла существенно влияют на их термодинамические и химические характеристики.

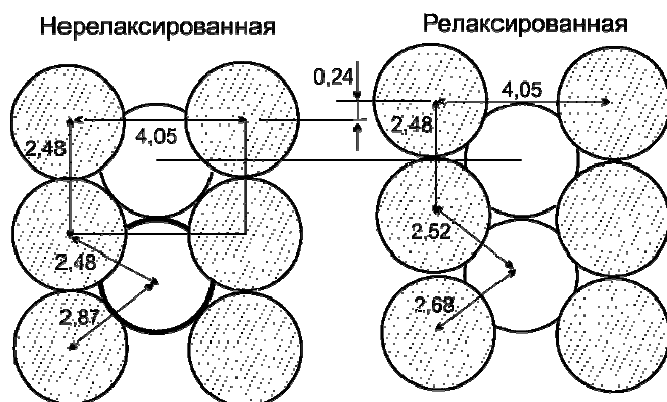


Рис. 1.4

Схемы расположения атомов на поверхности Fe (211) в идеальном случае (нерелаксированная поверхность) и после образования поверхности (справа) (Г. Г. Владимиров)

Атомная структура разных зерен ОЦК, ГЦК или ГПУ металла, выходящих на внешнюю поверхность, может иметь различную структуру и атомную плотность.

В *ОЦК* металле поверхность (100) возникает в результате сечения кристалла параллельно передней поверхности элементарной ячейки, ее структура обладает симметрией 4-го порядка (рис. 1.5, а). Поверхность (110) возникает в результате сечения кристаллической решетки в плоскости, проходящей через оси x и y , параллельно z -оси (рис. 1.5, б). По сравнению с атомной плоскостью (100), поверхность (110) имеет более высокую плотность упаковки атомов. Поверхность (111) имеет симметрию 3-го порядка (рис. 1.5, в).

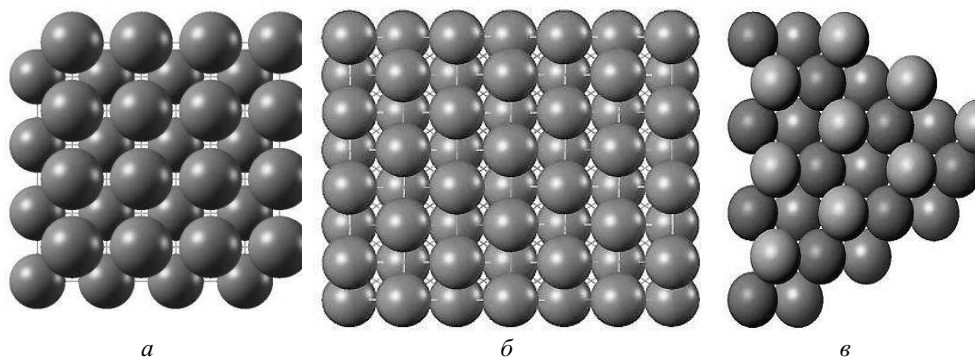


Рис. 1.5

Размещение атомов в различных плоскостях решетки ОЦК-металла:

(100) (а), (110) (б), (111) (в).

В случае *ГЦК-металла* поверхность (100) возникает в результате сечения кристалла параллельно передней поверхности элементарной ячейки (рис. 1.6а), получается атомная плоскость с поверхностной симметрией 4-го порядка. Поверхность (110) возникает в результате сечения ГЦК элементарной ячейки, проходящим через оси x и y , ось z остается параллельной секущей плоскости; поверхностные атомы располагаются в соответствии с симметрией 2-го порядка (рис. 1.6б). Координационное число (КЧ) атомов в объеме ГЦК-структуры равно 12, поверхностные атомы на поверхности (110) имеют более низкое КЧ. Поверхность (110) является атомарно грубой и высокоанизотропной. Поверхность (111) образуется при сечении элементарной ячейки плоскостью, пересекающей x -, y - и z -оси с одним значением, что приводит к образованию поверхности с атомной упаковкой с симметрией 3-го порядка и 6-го порядка (гексагональной). Слой поверхностных атомов соответствует одному из плотноупакованных слоев, на которых базируется ГЦК-структура (рис. 1.6в); все поверхностные атомы эквивалентны и имеют $\text{КЧ} = 9$, в атомном масштабе поверхность является гладкой.

В *ГПУ-металле* поверхность (0001) состоит из плотноупакованной плоскости с гексагональным расположением атомов, которые формируют базисную (основание) структуру (рис. 1.7а). Все поверхностные атомы эквивалентны и имеют $\text{КЧ} = 9$, в атомном масштабе поверхность является гладкой. Поверхность (1001) является атомно грубой, более плотная упаковка в ней достигается за счет второго базисного атома. Поверхность (1101) (рис. 1.7б): атомы образуют ромбическую структуру, которая смещена относительно подповерхностного слоя таким образом, что в формировании поверхности участвуют атомы второго слоя и частично третьего слоя, в результате появляется атомарно грубая структура.

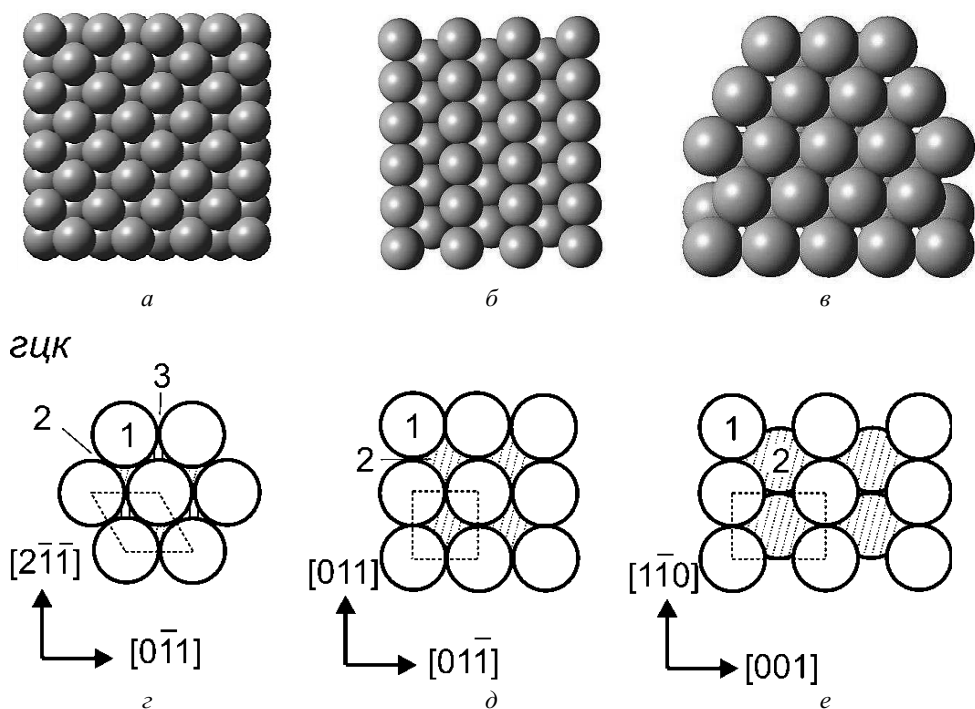


Рис. 1.6

Размещение атомов в различных плоскостях решетки ГЦК-металла:

(100) (а, д), (110) (б, е), (111) (в, г); г-е: 1, 2, 3 — атомы соответственно первого, второго и третьего слоя; штриховыми линиями выделена элементарная ячейка (г-е — Г. Г. Владимиров).

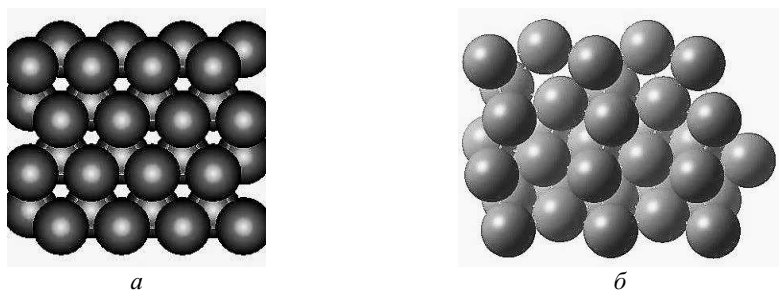


Рис. 1.7

Размещение атомов в различных плоскостях решетки ГПУ металла:

(0001) (а), (1101) (б).

Таким образом, на поверхности разных зерен металла, выходящих на внешнюю поверхность, формируются атомные структуры с разными индексами Миллера (hkl), которые отличаются друг от друга поверхностной симметрией и поверхностной координацией атомов. Для описания поверхностных кристаллических структур используют *двумерные решетки Браве* (рис. 1.8), которые обладают *трансляционной симметрией*. К основным их характеристикам отно-

сятся: единичная ячейка, ее параметры и оси, а также точечная группа симметрии (табл. 1.1).

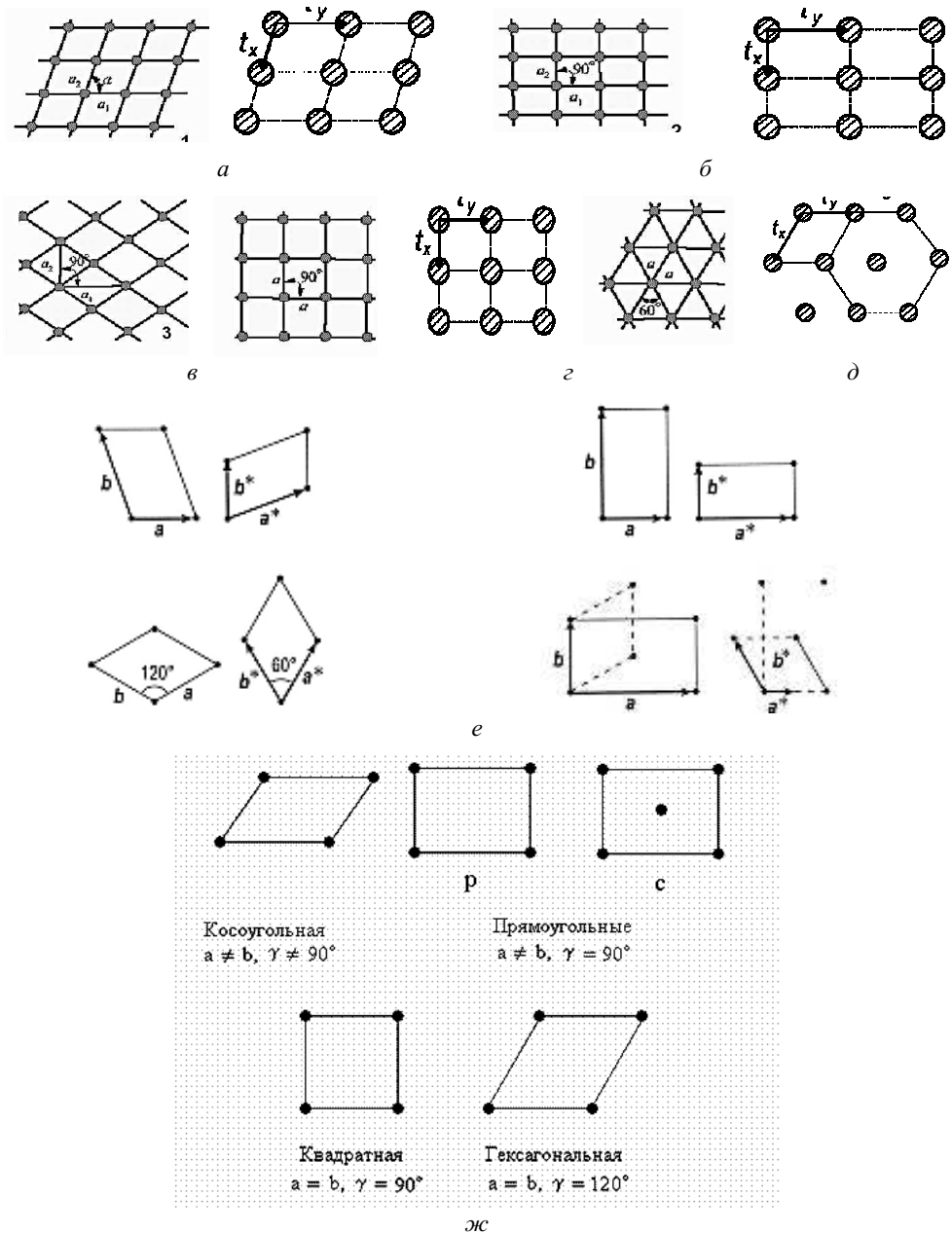


Рис. 1.8

Двумерные решетки Браве:

a — косоугольная; $б$ — прямоугольная; $в$ — ромбическая; $г$ — квадратная; $д$ — гексагональная; $е, ж$ — векторы основных трансляций и элементарные ячейки.

Свойства двумерных решеток Браве

Тип решетки	Элементарная ячейка	Оси ячейки		Точечная группа симметрии ячейки относительно решетки
Косоугольная	Параллелограмм	$a \neq b$	$\alpha \neq 90^\circ$	2 мм
Квадрат	Квадрат	$a = b$	$\alpha = 90^\circ$	4 мм
Гексагональная примитивная	60° ромб	$a = b$	$\alpha = 120^\circ$	6 мм
Прямоугольная	Прямоугольник	$a \neq b$	$\alpha = 90^\circ$	2 мм
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник	$a \neq b$	$\alpha = 90^\circ$	2 мм

Двумерные периодические структуры могут удовлетворять операциям симметрии, например, операции чистой трансляции, вращательной и инверсионной трансляции. В двумерной решетке добавляется набор параллельных сдвигов/отражений (плоскость превращается в линию в случае двумерной системы). В двумерных решетках разрешаются только несимморфные операции, которые включают сдвиг с отражением вдоль линии в плоскости ab , и далее возникают еще 4 несимморфные группы.

Можно определить структуру свободной поверхности, если известно атомное строение металла. На рисунке 1.9 показано расположение атомов на поверхности, а также представлены варианты выбора элементарной ячейки.

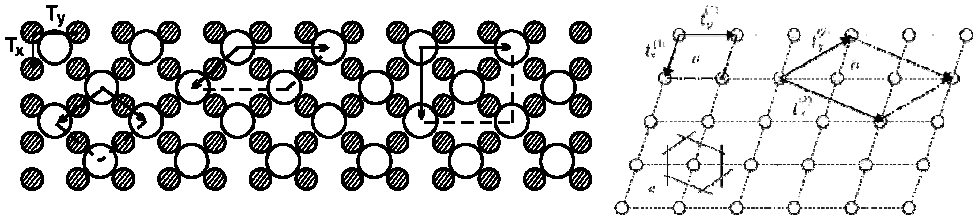


Рис. 1.9

*Варианты элементарной ячейки и основных трансляционных векторов
(большие кружки — атомы на поверхности)*

Существуют сложные типы поверхностей кристаллов, в том числе металлов, имеющие высокие индексы Миллера (hkl). У таких поверхностей один или несколько индексов Миллера (hkl) являются относительно большими числами, например (977), (755) или (533). Поверхности этого типа расположены под малым углом относительно одной из низкоиндексных плоскостей. Тогда на высокоиндексной поверхности возникают террасы, имеющие атомную упаковку, которая идентична таковой у низкоиндексной плоскости поверхности, т. е. на ней через определенные расстояния формируются моноатомные ступени, которые отделяют по высоте одну низкоиндексную поверхность от другой (рис. 1.10). Терраса и ступеньки состоят из низкоиндексных плоскостей.

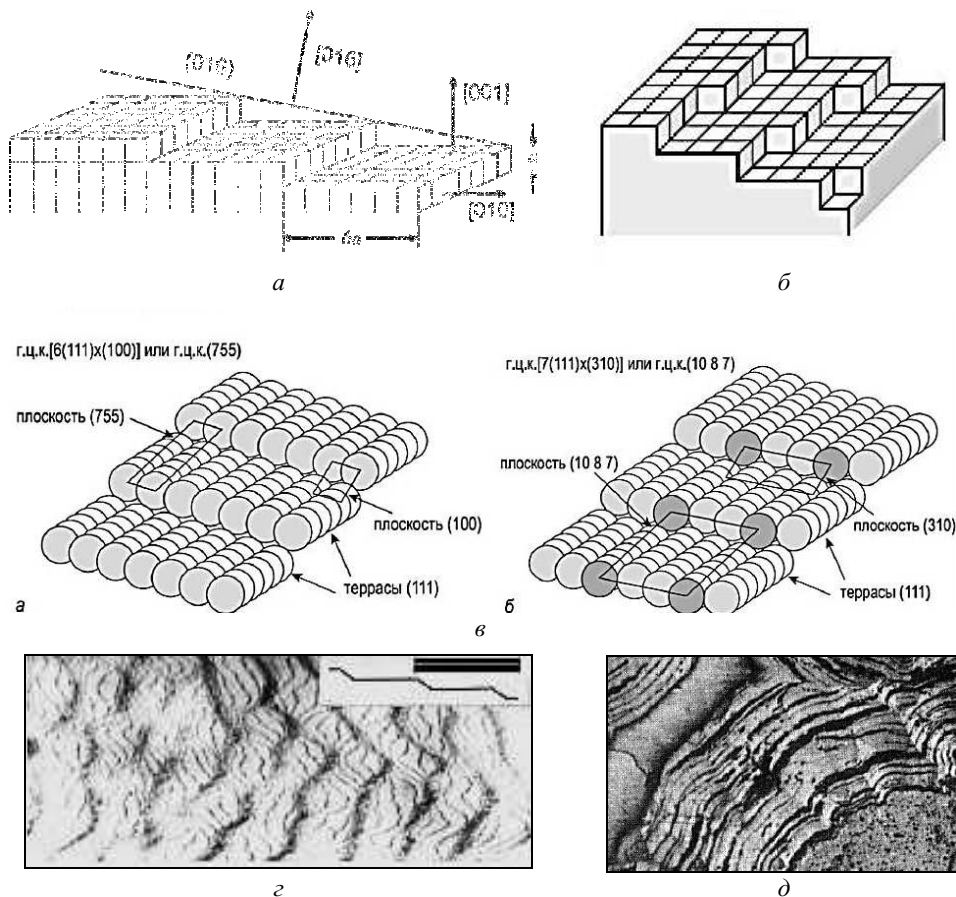


Рис. 1.10

Последовательность террас и ступенек на поверхности граней кристаллов

Грани кристаллов (зерен) на поверхности представляют собой последовательность террас с определенной ориентацией и моноатомных ступенек, имеющих высоту, которая соответствует параметру решетки в соответствующей кристаллографической плоскости (рис. тот же, что выше). Чаще моноатомные ступеньки образованы участками плотноупакованных плоскостей. Пример ступенчатой плоскости с индексами Миллера (544) ГЦК-решетки (рис. 1.11). С увеличением индексов Миллера (hkl) возрастает ширина ступеней на поверхности.

Реальные поверхности содержат множество ступенек и имеют морфологию террас. Разработана модель *террас-ступенек-изломов (ТСИ)*, позволяющая представить типичные положения атомов и структуру атомно-шероховатой поверхности кристаллов.

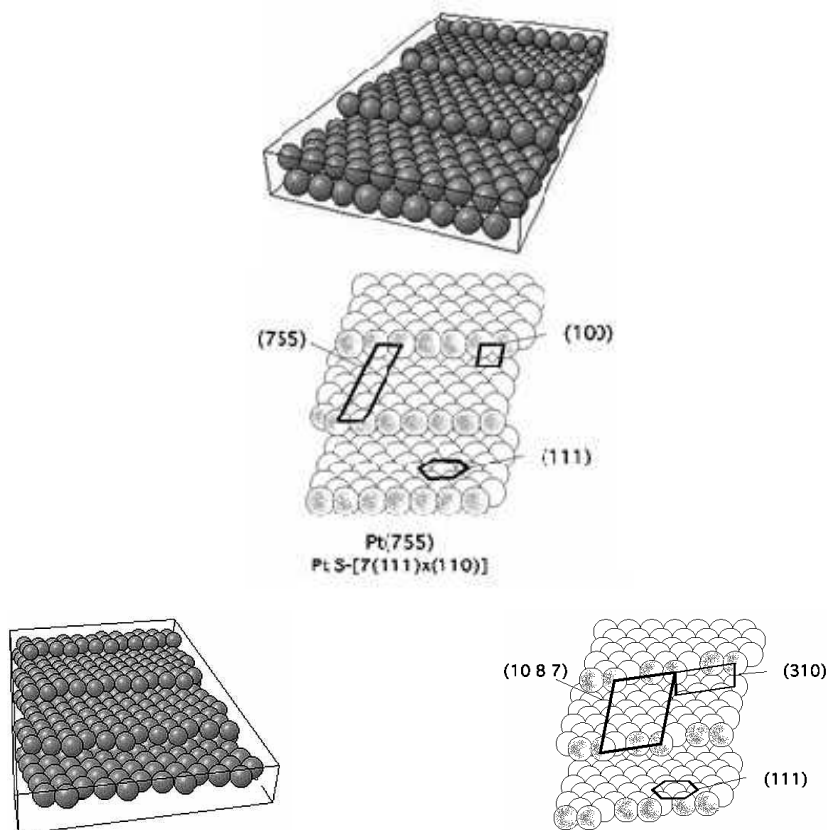


Рис. 1.11
Ступенчатая поверхность ГЦК-кристалла (А. Л. Зайцев)

1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Для поверхности характерны обрывы трансляционной симметрии кристаллической решетки, что нарушает порядок расположения атомов и ионов, а также уровень их подвижности по сравнению с внутренним объемом кристалла. Атомы на поверхности из-за обрыва атомных связей с одной стороны значительно смещены относительно своих нормальных положений в решетке. Это способствует изменению координационного числа, появлению химических кластеров (в сплавах или соединениях сложного состава), а также возникновению напряжений, связанных с наличием точечных и линейных дефектов. С монокопической точки зрения поверхность кристалла представляет собой резкий переход от его объемной структуры к идеальному вакууму. Идеального вакуума, как и идеальных поверхностей кристаллов, не существует, поэтому используют понятия *атомарно-чистой* и *атомарно-гладкой поверхности*. Для них характерен определенный масштаб неровностей в пределах одного атомного диаметра.

Для описания поверхности различных кристаллов применяют различные модели. *Геометрическая модель* основана на анализе геометрических характеристик поверхности. Она учитывает строение кристаллов на основе модели,

когда атомы представляют в виде сфер определенного радиуса, причем меж-атомные расстояния полагают аддитивно складывающимися из атомных, ионных и ковалентных радиусов. Кроме того, она учитывает для разных кристаллических структур ориентировку кристаллографических плоскостей и направлений по отношению к поверхности кристалла (см. п. 1.1).

Статистическая модель использует понятия поверхностных центров, представляющих собой атомы или их группы, принадлежащих поверхности. Поверхностными центрами являются атомы основной решетки с «оборванными» связями, а также различные ступеньки (рис. 1.12а–в), которые появляются в местах присутствия вакансий, выхода на поверхность дислокаций (рис. 1.12г–е), наличия атомов примеси и т. д. Фактически можно говорить об атомно-шероховатой поверхности кристалла.

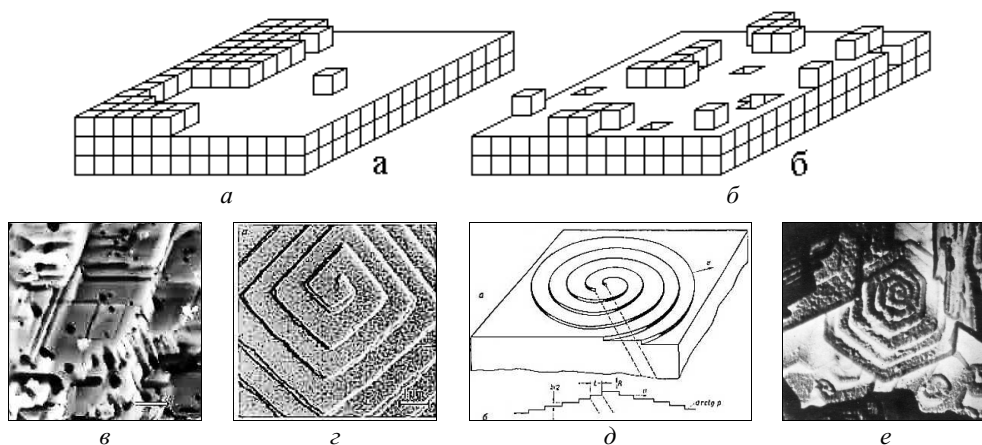


Рис. 1.12

Особенности строения свободной поверхности кристалла

В результате анализа роли различных ступенек на атомно-шероховатой поверхности кристалла предложена *модель террас-ступеней-изломов (ТСИ)*, которая описывает различные атомные положения и дефекты поверхности. На рисунке 1.13 показан пример этой модели для поверхности (100) кристалла с простой кубической решеткой (атомы обозначены в виде кубиков).

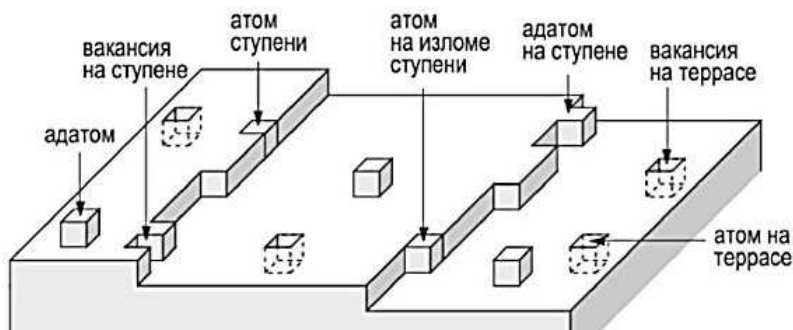


Рис. 1.13

Модель террас-ступенек-изломов (ТСИ) на примере поверхности (100) кристалла с простой кубической решеткой

При описании поверхности используют *модель ненасыщенных связей*. Возможно снижение координационного числа поверхностных атомов в результате нарушения межатомных химических связей и появления оборванных или ненасыщенных связей.

Для кристаллов используют также *зонную модель* описания поверхности, которая основана на электронном или энергетическом подходе и использует термины поверхностных состояний, которым отвечают электронные энергетические уровни. Эти положения позволяют делить кристаллы на проводники (в основном это металлы), полупроводники и диэлектрики. В зонной модели под поверхностным состоянием понимают *электронные состояния*, которые пространственно локализованы на границе раздела кристалла с какой-либо средой (воздух, вакуум, газ и т. д.).

Так называемые *поверхностные центры* обладают определенной химической активностью. Поверхностные центры бывают двух типов: *донорные* и *акцепторные*. Донорные — заряжены положительно, если расположены выше уровня Ферми, или нейтральны, если расположены ниже уровня Ферми. Акцепторные — нейтральны, если расположены выше уровня Ферми, или отрицательны, если расположены ниже уровня Ферми. Поверхностные центры вызывают приток электронов и дырок к поверхности кристалла, где возникает электрический заряд, в то же время под поверхностью появляется равный по величине и противоположный по знаку заряд в объеме кристалла. Таким образом, появляются обогащенные и обедненные электронами слои, что приводит к искривлению вблизи поверхности кристалла энергетических зон.

Для восстановления насыщенного характера связей поверхностных атомов необходимо создать условия для адсорбции атомов из внешней среды либо для изменения структуры поверхности. Прочность связей атомов первого слоя поверхности кристалла можно восстановить в вакууме путем создания отсутствующих связей либо путем упрочнения их связи между собой или с атомами второго слоя. В связи с этим различают *релаксацию* и *реконструкцию* поверхности кристалла. Релаксация происходит при смещении плоскости поверхности по нормали к ней, при этом усиливается взаимодействие поверхностных атомов с атомами подложки. В случае реконструкции поверхности кристалла происходит изменение параметров решетки.

Атомы поверхностных и внутренних слоев кристалла имеют различные динамические свойства вследствие того, что поверхностные атомы имеют существенно большие амплитуды колебаний, кроме того, колебания атомов на поверхности существенно анизотропны. Например, у монокристалла вольфрама средний квадрат амплитуды колебания для поверхностных атомов почти в два раза больше, чем для атомов в объеме кристалла, а разница эффективной дебаевской температуры для атомов на поверхности и в объеме монокристалла платины составила 130 К. При анализе температур Дебая обнаружено, что отношение между среднеквадратичным смещением атома на поверхности к аналогичной величине в объеме составляет $1,3 \pm 0,2$ вдоль нормали к поверхности и $2,5 \pm 0,3$ — параллельно поверхности. Таким образом, атомы в поверхностных слоях из-за отсутствия сил межатомной связи с одной стороны существенно смещены от своих нормальных положений в кристаллической решетке, причем если среднеквадратичные смещения для поверхностных атомов всегда больше,

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru