

А. С. АХМАТОВ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ
ФИЗИКА
ГРАНИЧНОГО
ТРЕНИЯ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1963

АННОТАЦИЯ

На поверхностях твердых тел (металлов) обычно всегда присутствуют тонкие пленки и слои различной природы и различного происхождения (слои окислов, адсорбционные слои газов и жидкостей, смазочные слои, искусственные покрытия и т. д.). Исследование того особого «граничного состояния», в котором находятся эти «граничные слои», составляет одну из интересных задач современной физики. Проблема представляет и большой практический интерес: граничные слои в значительной мере определяют течение многих технических процессов (смазка, износ, холодная обработка металлов). Граничные слои оказывают глубокое влияние на механические и оптические свойства поверхностей твердых тел, на величину контактных потенциалов и электропроводность, силы трения и другие физические свойства твердых поверхностей. Книга может служить введением в учение о граничном состоянии вещества. Она подводит итоги современного состояния науки в области граничного трения и является первой монографией такого рода в отечественной и зарубежной литературе.

Книга рассчитана на научных работников, инженеров, аспирантов и студентов многих специальностей: металлوفизиков, физиков-теоретиков, физико-химиков и др.

Александр Герасевич Ахматов

Молекулярная физика граничного трения

М., Физматгиз, 1963 г., 472 стр. с илл.

Редактор В. А. Григорова.

Техв. редактор Л. В. Лихачева.

Корректор Т. С. Плещина.

Сдано в набор 9/IV 1963 г. Подписано к печати 15/VII 1963 г. Бумага 70×108^{1/16}.
Физ. печ. л. 29,5. Условн. печ. л. 40,42. Уч.-изд. л. 39,42. Тираж 7000 экз.
Т-08841. Цева квини 2 р. 17 к. Заказ № 744.

Государственное издательство физико-математической литературы
Москва, В-71. Ленинский проспект, 15.

Московская типография №5 Мосгорсоввархоза.
Москва, Трехпрудный пер., 9.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7

Г Л А В А I

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

§ 1. Взаимодействие двух изолированных частиц	11
§ 2. Взаимодействие двух систем частиц (конденсированных фаз)	19
§ 3. Электромагнитная теория молекулярных сил	22
§ 4. Измерение молекулярных сил	27

Г Л А В А II

МЕТАЛЛ И ЕГО ПОВЕРХНОСТЬ

§ 1. Металлическое состояние	34
§ 2. Идеальный и реальный кристалл	38
§ 3. Дефекты строения реальных твердых тел	41
3.1. Микротрещины	42
3.2. Субмикроскопические трещины	45
3.3. Мозаичное строение кристаллов	47
3.4. Трещины Цвикки	48
3.5. Пустоты Смекала	49
3.6. Слоистые структуры	50
3.7. Инородные включения	51
§ 4. Фазовые поверхности реального металла	54
4.1. «Внешняя» и «внутренняя» поверхности	56
4.2. Техническая чистота и качество поверхности	56
4.3. Кристаллическая структура	59
4.4. Связь между микрокристаллическим и микрогеометрическим строением	61
4.5. Микростереометрия поверхностей	61
4.6. Физическое состояние поверхностных слоев	63
4.7. Физическая чистота поверхности. «Ювенильная» поверхность	65
4.8. Силовое поле поверхности твердой фазы	66
4.9. Основные виды адсорбционных слоев	67
4.10. Внутренние поверхности металла	68

Г Л А В А III

СТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

§ 1. Структура метиленовых цепей	72
§ 2. Деформации метиленовых цепей. Модели идеальной цепи	79
§ 3. Образование поворотных изомеров	80
3.1. Свободное внутримолекулярное вращение	80
3.2. Торможение внутримолекулярных вращений	82
3.3. Эффективная длина поворотного изомера. Изомерный анализ	85
3.4. Влияние температуры. Эффект вымораживания поворотных изомеров	86
§ 4. Деформации тетраэдрических углов	88
§ 5. Метиленовая цепь как упругая система. Модуль Юнга метиленовой цепи	80
§ 6. Осевые квазиупругие натяжения в метиленовых цепях	93
§ 7. Гусеничный механизм движения метиленовой цепи	93
§ 8. Теории упругости линейных макромолекул	94

ГЛАВА IV

КРИСТАЛЛЫ УГЛЕВОДОРОДОВ

§ 1. Силы взаимодействия	97
1.1. Межмолекулярные (когезионные) и адсорбционные силы	97
1.2. Водородная связь	98
§ 2. Структура монокристаллов парафинов	101
§ 3. Теория плотнейшей упаковки	106
3.1. Алифатические (метиленовые) цепи	107
3.2. Нормальные парафины	108
3.3. Ближайшие производные нормальных парафинов. Насыщенные жирные кислоты	110
§ 4. Слоистые молекулярные структуры	114
§ 5. Поллиморфизм кристаллов углеводородов и подвижность молекул	115
§ 6. Энергия кристаллической решетки	118
§ 7. Энергия притяжения метиленовых (CH_2) и метильных (CH_3) групп	120
7.1. Формула Лондона — Кирквуда	120
7.2. Поляризуемость и диэлектрическая восприимчивость атомных групп CH , CH_2 , CH_3	121
7.3. Аппроксимация атомных систем на основе представления о точечных центрах сил	122
7.4. Энергия притяжения двух изолированных атомных групп $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ и $\text{CH}_3\text{—CH}_3$	123
7.5. Энергия притяжения CH_2 -групп в кристаллах парафинов	123
§ 8. Энергия отталкивания метиленовых (CH_2) и метильных (CH_3) групп	127
8.1. Измерения сжимаемости парафинов	127
8.2. Теоретический расчет линейной упругости метиленовых цепей в кристаллах парафинов	128
8.3. Осевые модули упругости метиленовых цепей	130
§ 9. Структура граничных слоев	131
§ 10. Энергия граничных слоев	134
10.1. Модель граничного слоя	134
10.2. Энергия кристаллической решетки граничного слоя	136
10.3. Энергия взаимодействия граничных слоев	137

ГЛАВА V

КЛАССИЧЕСКОЕ УЧЕНИЕ О ПЕРЕХОДНОМ СЛОЕ

§ 1. Переходный слой термодинамической фазы	139
§ 2. Поверхностное натяжение и молекулярное давление	139
§ 3. Свободная энергия поверхности	143
§ 4. Идеальный цикл изменений состояния поверхности	144
§ 5. Граничный слой как термодинамическая фаза	146
§ 6. Термодинамическое равновесие между граничным слоем и объемной фазой	149
§ 7. Переходный слой конденсированной твердой фазы	149
§ 8. Адгезия между конденсированными фазами. Явления смачивания твердых тел и растекания жидкостей	150

ГЛАВА VI

ГРАНИЧНЫЕ СЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

§ 1. Экспериментальные доказательства существования мономолекулярного слоя	154
§ 2. Линейное (двумерное) давление	159
§ 3. Работа Ленгмюра	160
§ 4. Точные методы измерения линейного давления	161
§ 5. Изотермы состояния, фазовые превращения и механические свойства мономолекулярного слоя	164
§ 6. Кинетическая теория мономолекулярного слоя	170

ГЛАВА VII

ГРАНИЧНЫЕ СЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

§ 1. Первые сведения и развитие исследований	178
§ 2. Методы исследования	179
2.1. Дифракционные методы	179

2.2. Электрические методы	181
2.3. Исследование детекторного эффекта	183
2.4. Оптические методы	184
2.5. Метод колебаний	184
2.6. Радиометрические методы	191
2.7. Метод «стопы слоев»	192
§ 3. Адсорбция	193
4. Ориентация асимметрических цепных молекул при адсорбции	195
5. Адаптация молекул при адсорбции	209
6. Формирование граничного слоя	211
7. Структура граничных слоев	222
8. Силы атомно-молекулярных взаимодействий	228
§ 9. Физическое состояние граничных слоев	231
§ 10. Миграция молекул по поверхности твердых тел	232

ГЛАВА VIII

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ СЛОЕВ

§ 1. Состояние вопроса	243
§ 2. Критическая толщина граничного слоя, определяющая появление первичных актов скольжения (ламинарного течения)	246
§ 3. Измерение предела текучести граничного смазочного слоя критической толщины методом колебаний	251
§ 4. Зависимость напряжения текучести граничного слоя от его толщины и поперечного давления	252
§ 5. Механические и антифрикционные свойства тонких слоев твердой стеариновой кислоты при больших давлениях	255
§ 6. Сдвиг и скольжение	258
§ 7. Об упругом сжатии неограниченно большого слоя	259
§ 8. Получение диаграмм упругости одностороннего сжатия граничных слоев методом «стопы слоев»	261
§ 9. Упругость одностороннего сжатия граничных слоев стеариновой кислоты	264
§ 10. О молекулярном механизме одностороннего сжатия граничных слоев	269
§ 11. Раздавливание при сжатии (сосредоточенная нагрузка)	273
§ 12. Вытеснение под давлением (распределенная нагрузка)	273
§ 13. Упругая деформация растяжения, разрыв (адгезия)	276
§ 14. Соотношение сил граничного трения и адгезии	281
§ 15. Молекулярный механизм упругости граничных смазочных слоев	282
§ 16. Механические свойства граничных слоев неполярных углеводородов	291
§ 17. Процессы сольватации граничных слоев	294
§ 18. Граничная вязкость и структура молекул	295
§ 19. Электрические свойства граничных слоев	303
§ 20. Механо-химические явления	310

ГЛАВА IX

ГРАНИЧНОЕ ТРЕНИЕ

§ 1. Основные виды трения. Функциональные зависимости граничного трения	313
§ 2. Закон аддитивности сил граничного трения. Зависимость от площади соприкосновения	316
§ 3. Закон Амонтона — Кулона	319
§ 4. Обзор теоретических представлений о трении	326
§ 5. Теория трения Б. В. Дерягина	329
§ 6. Теория Г. И. Епифанова	333
§ 7. Теория граничного трения А. Камерона	336
§ 8. Зависимость сил трения от скорости	340
8.1. Состояние вопроса	340
8.2. Зависимость сил граничного трения от скорости	342
8.3. Влияние микрогеометрического строения поверхностей на вид зависимости сил трения от скорости	343
8.4. Теория трения Э. И. Адировича и Д. П. Блохищевой	347
8.5. Явления удара в процессах трения	350
8.6. О факторах, определяющих вид зависимости сил трения от скорости	353
§ 9. Зависимость граничного трения от структуры молекул смазки	355
9.1. Исследования В. Гарди	356

9.2. Исследования Боудена, Тейбора и Сисмана	358
9.3. Анализ экспериментальных результатов	360
§ 10. Рубежный режим граничного трения	365
10.1. Первичные явления граничной смазки	365
10.2. Латентный период граничного трения	366
§ 11. Молекулярный механизм граничного трения	371
11.1. Состояние вопроса	371
11.2. Молекулярный механизм граничного трения по В. Гарди	373
11.3. Химическая теория граничного трения Ф. Боудена	374
11.4. Учет взаимодействия конденсированных твердых фаз в процессах граничного трения	381
11.5. Нематический механизм скольжения граничных смазочных слоев	384
§ 12. Рубежный режим гидродинамического трения (первичные явления гидродинамического трения)	387

ГЛАВА X

ПРИЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ К ТЕХНИЧЕСКИМ ПРОБЛЕМАМ

§ 1. Общие свойства и основные виды смазок	391
§ 2. Смазки, применяемые в условиях высоких температур и высоких давлений	393
§ 3. Твердые ламеллярные смазки	395
§ 4. Полимеры как антифрикционные материалы	396
§ 5. Проблема прочности	401
§ 6. Процессы холодной обработки твердых тел	402
§ 7. Прочие технические задачи	403

ГЛАВА XI

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ

§ 1. Методы очистки твердых поверхностей	407
1.1. Методы растворения граничных слоев и химических воздействий на них	409
1.2. Механические и термические методы очистки	409
1.3. Адсорбционный метод	410
1.4. Очищение твердых поверхностей в газовом разряде	414
§ 2. Нанесение граничных слоев на поверхность твердого тела	416
2.1. Метод адсорбции паров	416
2.2. Метод титрованного раствора	416
2.3. Метод Блэдкет — Ленгмюра	420
2.4. Метод сливания растворов	426
§ 3. Определение толщины граничных слоев	428
§ 4. О применении маятников в трибометрии	432
§ 5. Методика измерения молекулярных сил	438
§ 6. Измерение малых деформаций методом их аддитивного сложения (стопа граничных слоев)	442
Литература	448

ПРИЛОЖЕНИЯ

Т а б л и ц а I. Физические свойства нормальных парафинов	459
Т а б л и ц а II. Свойства насыщенных жирных кислот	461
Т а б л и ц а III. Свойства первичных нормальных спиртов	462
Т а б л и ц а IV. Дипольные моменты молекул некоторых углеводов	463
Именной указатель	464
Предметный указатель	468

«Предмет же трения твердых тел труден... Необходимо много опытных исследований, чтобы узнать законы трения».

(Д. Менделеев)

«Явления трения в равной мере интересуют физика и инженера; исследование их относится к труднейшей области краевых задач физики».

(В. Гарди)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Что такое граничное трение? Что обозначает этот термин и каково его происхождение?

В физической и особенно технической литературе явления трения нередко классифицируются как «сухое», «полусухое» и «жидкостное» трение. Эта терминология, установленная более ста лет назад, совершенно не выражает современных представлений о трении.

В настоящее время следует говорить о «трении идеально чистых (ювенильных) поверхностей», вполне свободных от молекул, чуждых твердым телам, между которыми происходит трение как процесс прямого взаимодействия между ними, и о «гидродинамическом трении» в условиях, когда среда, разделяющая твердые поверхности, подчиняется при трении законам гидродинамики вязкой жидкости. Между этими двумя предельными состояниями фрикционной системы существует обширный класс практически важных явлений «граничного трения».

Сюда относятся все те процессы трения, когда твердые поверхности разделены весьма тонкими адсорбционными слоями любой природы и любого происхождения; физические свойства этих слоев определяются влиянием твердых фаз. Вещество, распределенное тонким слоем на поверхности (по границе) твердой фазы, приобретает совершенно иные свойства, отличные от тех, которыми оно обладает при прочих равных условиях в массе (объеме). Например, жидкость в тонком слое на поверхности твердого тела способна приобретать упругость формы и свойства твердого тела. Эти новые свойства вещества следует рассматривать как приобретенные им под действием поля твердой поверхности, что дает основание говорить об особом «граничном состоянии» вещества и об образованных им на поверхности твердой фазы «граничных слоях».

Граничное состояние вещества и свойства граничных слоев представляют значительный чисто физический интерес. Относящиеся сюда явления взаимодействия твердой фазы и ее поля с атомами и молекулами

различных веществ, свойства двумерного коллектива молекул, образующих граничный слой, изучены еще очень недостаточно. Это объясняется сложностью связанных с такими исследованиями задач, которые относятся к так называемым краевым задачам физики (см., например, гл. I).

Граничные слои, помимо теоретического, представляют и большой технический интерес, так как поверхности твердых тел, не подвергавшиеся специальной очистке, всегда несут на себе разнородные адсорбционные слои газов, паров и жидкостей. Эти слои в значительной мере определяют течение многих технических и технологических процессов.

Взаимодействие твердых тел (металлов) в присутствии граничного слоя при контакте и трении выражается совокупностью тесно связанных между собой явлений, протекающих в молекулярной структуре граничного слоя, на фазовых поверхностях металла и в самом металле — в поверхностных его слоях.

В настоящей книге рассматриваются главным образом первые две категории явлений. «Объемные процессы», выражаемые упруго-пластическими деформациями металла, излагаются весьма кратко, лишь в связи со свойствами граничных слоев. Сделано это не потому, что автор недооценивает их роль в процессах трения, которая нередко может быть ведущей, а главным образом из-за ограничений размеров настоящей монографии.

Кроме того, существенным мы считали также и то, что из перечисленных трех категорий явлений наименее разработаны и освещены в литературе первые две. Именно в этом следует, по-видимому, усматривать причину иногда наблюдающейся неправильной, с точки зрения автора, тенденции игнорировать роль граничных смазочных слоев в процессах, протекающих на поверхности твердых тел. Такую тенденцию, впрочем, нетрудно понять, если учесть крайнюю скудность того арсенала сведений о граничных слоях и образующих их молекулах, который до последнего времени использовался при теоретическом объяснении упомянутых выше явлений. Автором сделана попытка мобилизовать ряд рассеянных в литературе данных о структуре и свойствах молекул смазок, их молекулярных кристаллах и адсорбционных граничных слоях в интересах лучшего понимания молекулярного механизма граничного трения.

В связи с изложенным эту книгу, вероятно, можно было бы назвать «Введением в учение о граничном состоянии вещества и молекулярную физику граничных слоев, образованных на поверхности металла крупными цепными молекулами органических веществ». Из десяти глав книги восемь посвящены именно этим вопросам и только две — непосредственно граничному трению и смежным физико-техническим проблемам (гл. XI, дополнительная, трактует вопросы методики измерений).

Нетрудно убедиться в том, что первые восемь глав составляют фундамент, необходимый для изучения и понимания любого процесса взаимо-

действия двух твердых тел, разделенных тонким слоем третьего, чуждого им вещества.

Действительно, каков может быть путь к пониманию, например, граничного трения как физического процесса?

Располагая необходимыми сведениями о закономерностях взаимодействия отдельных атомов (молекул) и их систем — твердых тел (гл. I), прежде всего необходимо иметь ясное представление о поверхности твердого тела (гл. II), как той «арене», на которой разыгрываются процессы взаимодействия сложных молекул смазок с твердым телом (металлом).

Затем необходимо, конечно, возможно детальнее изучить эти молекулы в изолированном состоянии, их строение как атомных систем, изомерные вариации, физико-химические и структурно-механические свойства, т. е. способность к деформациям, а также основные свойства образуемых ими кристаллов (гл. III и IV).

Имея эти две предпосылки (твердая поверхность и молекула), можно приступить к рассмотрению большой группы вопросов образования и свойств двумерного молекулярного коллектива (граничного слоя) на поверхности конденсированной фазы, — сперва жидкой (гл. VI), где явления проще, а затем и твердой (гл. VII). Полезно при этом предварительно охарактеризовать эти явления безотносительно к структуре молекул и структуре поверхности с более общих точек зрения классической физики и термодинамики (гл. V).

После того как таким образом будет изучена двухфазная граничная система (металл — граничный слой), можно обратиться к изучению процесса образования и свойств трехфазной граничной системы (металл — граничный слой — металл), помня о том, что физические свойства граничного слоя как элемента трехфазной физической системы могут качественно отличаться от его свойств как элемента двухфазной системы. Из свойств граничных слоев, заключенных между двумя твердыми поверхностями, главный интерес представляют механические и электрические свойства (гл. VIII).

После того как и в этом последнем вопросе была бы достигнута максимально возможная степень ясности, открываются широкие возможности к изучению весьма многочисленных и сложных процессов, происходящих в граничном (смазочном) слое при относительном перемещении твердых тел в различных условиях давления, скорости, температуры и других переменных. Именно эти явления тесно связаны с технически важными процессами трения (гл. IX), резания, обработки металла давлением, отделочных операций, износа (гл. X) и т. д.

К приведенной характеристике содержания книги следует добавить, что автор стремился не только придать книге характер монографии, излагающей текущее состояние вопроса, но и сделать ее полезной в качестве руководства, например, для студентов, приступающих к исследовательской работе, что нашло отражение особенно в гл. XI.

Хотелось бы надеяться, что книга привлечет внимание не только физиков и физико-химиков, но также и инженеров, поскольку именно им приходится встречаться с проявлениями физических свойств граничных слоев в технических и технологических процессах. В связи с этим автор стремился сделать книгу доступной читателю, не располагающему специальными познаниями в области физики и химии, но все же владеющему соответственными курсами вуза.

В книге рассматриваются как классические работы, так и ряд работ последнего времени, затрагиваются многие нерешенные вопросы и проблемы молекулярной физики граничных слоев, а также высказывается ряд предположений, пока не имеющих экспериментального обоснования, но намечающих пути и тематику дальнейших исследований. Несомненно, что многие из этих вопросов имеют дискуссионный характер. Поэтому автор надеется, что предлагаемый труд может представить интерес и для специалистов, работающих в области поверхностных явлений.

Насколько известно автору, в отечественной и зарубежной литературе нет монографий и даже обзоров, по содержанию подобных настоящей монографии. Между тем необходимость такой работы давно стала очевидной. Этими соображениями оправдывается попытка, произведенная автором.

Несомненно, что книга имеет недостатки; их легче будет устранить, если читатели возьмут на себя труд указать на них.

А. С. Ахматов

ГЛАВА I

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

§ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ИЗОЛИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

Изучение свойств вещества в граничных слоях (на поверхности фазы невозможно без понимания законов взаимодействия атомов или молекул, образующих граничные слои.

В связи с этим обратимся к рассмотрению энергии и сил взаимодействия двух изолированных атомов [10—14] *). Процесс этот довольно сложен. Помимо чисто электростатических сил, между атомами действуют электродинамические, магнитные и валентные (обменные) силы. При наличии системы частиц явления еще более осложняются за счет взаимного влияния частиц (штарк-эффект, аддитивное наложение дисперсионных сил и т. д.). Однако Борн впервые показал, что, по крайней мере в применении к некоторым частным случаям, могут быть получены результаты, удовлетворяющие эксперименту, при учете одних только электростатических сил. При этом кривая, выражающая зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними, сохраняет неизменным свой вид независимо от характера предположений о физической природе действующих сил.

Поэтому рассмотрение законов взаимодействия изолированных частиц мы начнем с простейшего случая борновских электростатических сил, что будет соответствовать как исторической последовательности развития проблемы, так и получению фундаментальной зависимости $U = f(r)$.

Потенциал системы точечных электрических зарядов равен

$$V = \sum_{k=1}^n \frac{e_k}{r_k}, \quad (I, 1)$$

где n — число точечных зарядов, e_k — величина k -го заряда, r_k — расстояние от заряда e_k до точки с потенциалом V .

Рассматривая потенциальную энергию U данной системы зарядов (например, данного атома) в поле другой системы зарядов (например, другого атома), можно получить развернутое в ряд выражение функции $U = \psi\left(\frac{1}{r}\right)$ в очень простом виде:

$$U = \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^2} + \frac{c_3}{r^3} + \dots + \frac{c_n}{r^n}. \quad (I, 2)$$

Значения коэффициентов c_1, c_2 и т. д. зависят от величин зарядов, их моментов и координат, определяющих пространственное размещение зарядов.

*) В квадратных скобках даны ссылки на литературу. Список литературы приведен в конце книги, стр. 448—459.

Физический смысл первой производной энергии по координате, как известно, есть сила: $\frac{dU}{dr} = f$. Рассматривая формулу (1,2), мы видим, что все члены ее правой части однозначны; следовательно, в таком виде она не может удовлетворять элементарному повседневному опыту, который нас убеждает в том, что всегда, и притом одновременно, существуют силы взаимодействия двух знаков — притяжения и отталкивания.

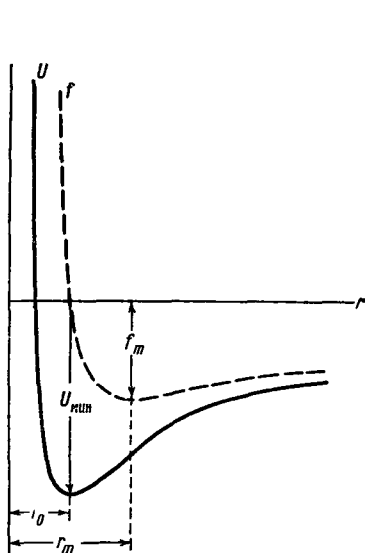


Рис. 1. Потенциальная энергия и сила взаимодействия двух частиц в зависимости от расстояния между частицами.

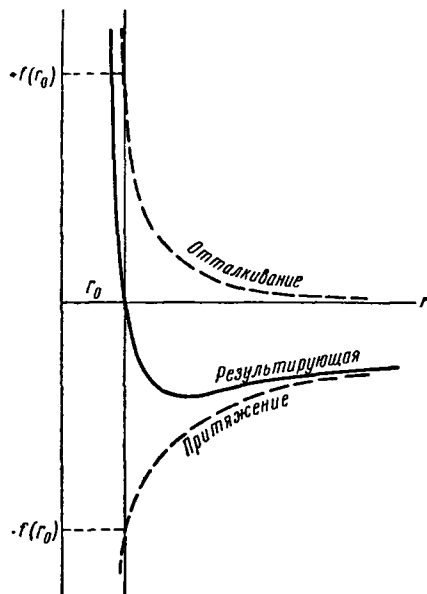


Рис. 2. Изменение сил взаимодействия между двумя атомными частицами в зависимости от расстояния между ними.

Действительно, обычно тела сопротивляются сжатию, значит, существуют силы отталкивания; но тела сопротивляются и растяжению, следовательно, имеются силы притяжения. Первым силам условно присваивается положительный знак, вторым — отрицательный.

Из этих априорных соображений также следует, что в отсутствие внешних сил, в состоянии, следовательно, равновесия, силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга — их равнодействующая равна нулю.

Весьма важно при этом учесть различие в скоростях изменения тех и других сил с расстоянием между атомами. Для выяснения этого различия допустим, что тело, находившееся вне действия внешних сил (равнодействующие сил притяжения и отталкивания равны нулю; расстояния между атомами $r = r_0$), подвергается сжатию. Если бы силы отталкивания и притяжения изменялись в функции расстояния с одинаковой скоростью, то тела не развивали бы сопротивления сжатию, наблюдаемого на опыте. Следовательно, при уменьшении расстояния между атомами ($r < r_0$) силы отталкивания должны возрастать быстрее, чем силы притяжения. Если тело, находившееся в равновесии ($r = r_0$), подвергается растяжению, то возникает сопротивление растяжению. Следовательно, при увеличении расстояния между атомами ($r > r_0$) силы отталкивания быстрее убывают с увеличением r , чем силы притяжения.

Из изложенного можно сделать следующие заключения, касающиеся формулы (1,2): 1) члены ряда должны иметь попеременно противоположные знаки; 2) члены ряда, выражающие притяжение, должны иметь меньшие показатели степени, чем члены, выражающие отталкивание.

Чтобы написать формулу (1,2) в окончательном виде, остается сделать еще одно существенное замечание. Как известно, чем большее число членов ряда может быть найдено, тем точнее будет приближение. К сожалению, экспериментальные данные о свойствах кристаллов, по отношению к которым и развита теория, не настолько точны, чтобы имело смысл учитывать высшие члены разложения. Приходится ограничиваться двумя членами, из которых один выражает притяжение, а другой — отталкивание. Формула (1,2), следовательно, примет вид:

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}. \quad (1,3)$$

Характер функции (1,3) для системы двух частиц показан на рис. 1.

Формула для силы взаимодействия может быть получена из (1,3):

$$f = \frac{dU}{dr} = \frac{d\left(-\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}\right)}{dr} = \frac{mA}{r^{m+1}} - \frac{nB}{r^{n+1}}. \quad (1,4)$$

Первый член выражает силу отталкивания, второй — силу притяжения. На рис. 2 приведена схема, выражающая закон изменения с расстоянием сил отталкивания, сил притяжения и их результирующей. На рис. 1 сопоставлены $U(r)$ и $f(r)$.

Кривая $f(r)$ при $r = r_m$ имеет максимум $|f_m|$. Очевидно, что это значение определяет и величину внешней силы, достаточной для разрушения системы. Работа же диссоциации измеряется глубиной «потенциальной ямы» $U_{\min}$.

Последнюю величину нетрудно найти. Так как для состояния равновесия (при $r = r_0$) $f = 0$, то из (1,4) следует:

$$nB = mA r_0^{n-m}. \quad (1,5)$$

Отсюда и из (1,3)

$$U = -\frac{A}{r^m} \left[1 - \frac{m}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-m} \right].$$

Следовательно, минимум энергии, соответствующий состоянию равновесия ($r = r_0$),

$$U_{\min} = -\frac{A}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n} \right).$$

Соответствующая $U_{\min}$ величина r_0 вытекает из (1,5):

$$r_0 = \left(\frac{nB}{mA} \right)^{\frac{1}{n-m}}.$$

r_0 имеет порядок величины нескольких ангстрем. Для H_2 , например, $r_0 \sim 1 \text{ \AA}$; постоянные кристаллических решеток металлов имеют, например, следующие значения: Fe (α)—2,8608 $\text{\AA}$; Cu —3,6080 $\text{\AA}$; Al —4,0421 $\text{\AA}$.

На основании экспериментальных данных (рентгенографических, пьезометрических, термохимических) могут быть получены все величины,

определяющие энергию и силу взаимодействия (уравнения (I,3) и (I,4)). Оказалось, что экспериментальные данные для весьма различных кристаллов подтверждают расчеты Борна.

Подводя итоги, можно сказать, что кривые, приведенные на рис. 1 и 2, выражают общий закон взаимодействия частиц.

Взаимодействие частиц может иметь, однако, весьма различный характер; связь между частицами в зависимости от их природы может быть ионной, атомной (гомо- и гетерополярной), молекулярной, металлической. Теория, учитывающая лишь электростатические силы, более всего пригодна для описания ионной связи.

Силы взаимодействия нейтральных в целом электрических систем (атомов и молекул), обычно называемые силами Ван-дер-Ваальса, имеют свои особенности: они универсальны среди таких систем, однозначны, выражая лишь притяжение, и действуют на относительно больших расстояниях. Именно этим аттракционным силам, определяющим, в частности, взаимодействия между крупными цепными молекулами углеводов, будет в дальнейшем уделено главное внимание, так как целый ряд важнейших свойств конденсированных молекулярных систем (например, смазочных слоев) находится в прямой зависимости от характера этих сил.

Можно указать три основные категории взаимодействия частиц, связанных силами Ван-дер-Ваальса:

1) Взаимодействие постоянных («жестких») диполей, нередко именуемое «ориентационным», которое было впервые рассмотрено Кеезом [11], не выходя за рамки классической теории, и результатом которого является взаимная ориентация двух диполей, соответствующая минимуму потенциальной энергии такой системы. Энергия взаимодействия в этом случае

$$U_{\text{оп}} = -\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kT} \frac{1}{r^6}. \quad (\text{I,6})$$

Здесь p_1 и p_2 — моменты диполей, T — температура, k — постоянная Больцмана. Силы ориентационного взаимодействия $\left(\frac{dU_{\text{оп}}}{dr}\right)$ обратно пропорциональны седьмой степени расстояния и могут быть как силами притяжения, так и отталкивания, в зависимости от расположения диполей друг относительно друга. Но ввиду того, что ориентация с меньшей энергией более вероятно и встречается согласно статистике Больцмана тем чаще, чем ниже температура, то результатом взаимодействия, как это показал Кеезом, должно быть притяжение диполей («эффект Кеезома»).

2) Дебаю [10] принадлежит заслуга открытия второго вида взаимодействия молекулярных диполей. Опыт не подтвердил температурной зависимости молекулярного притяжения, предписанной формулой Кеезома: в действительности оно уменьшается с повышением температуры значительно медленнее. В связи с этим Дебай сделал предположение, что молекула с постоянным электрическим моментом создает в другой молекуле наведенный момент. Следовательно, в выражении для энергии взаимодействия диполей должен быть второй член, не зависящий от температуры, что, по Дебаю, и объясняет вид температурной зависимости, наблюдаемый на опыте.

Взаимодействие наведенных диполей, нередко называемое *индукционным* или *поляризационным*, во всех отношениях аналогичное предыдущему виду взаимодействия, обязано, таким образом, своим происхождением смещению центров тяжести электрических зарядов частицы под действием внешнего, например молекулярного, поля. В последнем случае, ввиду сла-

бости молекулярных полей, величины наведенных электрических моментов относительно невелики. Энергия взаимодействия в этом случае зависит от величины момента системы и коэффициента поляризации α^*) и обратно пропорциональна шестой степени расстояния:

$$U_{\text{инд}} = -\alpha p^2 \frac{1}{r^6}. \quad (1,7)$$

3) Теория Кеезома — Дебая не пригодна, однако, для объяснения наблюдаемого на опыте взаимодействия молекул при отсутствии у них постоянных электрических моментов. Изучение этого вида взаимодействия показывает, что должны существовать особые силы ван-дер-ваальсового типа (обратно пропорциональные седьмой степени расстояния), механизм возникновения которых классическая физика указать не может.

Дебаем и Фалькенхагеном [10, 15] была, правда, сделана попытка развить теорию квадрупольных моментов для таких молекул, как водород, гелий, аргон, азот и т. д. Согласно теории, квадрупольный момент, например, молекулы водорода (H_2) индуцирует в соседней молекуле водорода дипольный момент; взаимодействие этих моментов и есть взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Квантовомеханический расчет показал, что это взаимодействие, однако, очень мало (например, для водорода составляет лишь $1/100$ от наблюдаемого на опыте взаимодействия Ван-дер-Ваальса) и, таким образом, не в состоянии объяснить происхождение сил притяжения.

Задачу о возникновении сил притяжения между двумя нейтральными частицами удалось решить лишь после того, как был установлен волновой характер движения частиц и были разработаны основы квантовой механики. Этот вид взаимодействия частиц, теоретически обоснованный Гейтлером и Лондоном [14], именуется *дисперсионным, волномеханическим или лондоновским*.

Потенциальную кривую двух смежных частиц в кристалле (т. е. зависимость потенциальной энергии частиц от расстояния между ними) можно характеризовать двумя энергетическими «ямами», разделенными энергетическим барьером. Когда частицы не возбуждены, электроны обеих частиц находятся в «своих» потенциальных ямах. В возбужденном состоянии имеется, однако, с точки зрения волновой механики вероятность перехода каждого из электронов через энергетический барьер в «чужую» яму.

Из всех возможных вариантов такого рода переходов для волномеханического объяснения атомно-молекулярных взаимодействий особый интерес представляет взаимный обмен между частицами своими электронами, а следовательно, и энергией. Процесс такого обмена связан с возникновением сил, которые получили название *обменных сил* и представляют собой основу для объяснения ряда фундаментальных явлений, и в частности, химической валентной связи.

Что касается ван-дер-ваальсовых сил, действующих в отсутствие постоянных и наведенных дипольных моментов на относительно больших расстояниях между атомами и молекулами (порядка $3-4 \text{ \AA}$), когда обменный эффект еще не имеет места, то их возникновение как сил притяжения было объяснено Лондоном с точки зрения представлений квантовой механики (см., например, [16], стр. 314; [17], стр. 252).

Не имея возможности рассматривать здесь теорию Лондона [18, 19], ограничимся общим представлением о механизме возникновения диспер-

*) α определяется из уравнения $p = \alpha E$ (величина наведенного момента p пропорциональна напряженности поля).

сионных сил на примере взаимодействия двух атомов водорода. Эти атомы не имеют дипольных моментов, так как вероятность нахождения электронов в любой точке их круговых орбит одна и та же. Следовательно, *среднее* статистическое значение дипольных моментов равняется нулю. Однако в каждое данное мгновение каждый из атомов характеризуется определенной величиной электрического момента, равной произведению радиуса орбиты на заряд электрона. Относительная ориентация в пространстве этих мгновенных диполей двух соседних атомов водорода может быть весьма различной. Она характеризуется, однако, двумя категориями конфигураций, приводящих к притяжению и отталкиванию (рис. 3). Основываясь

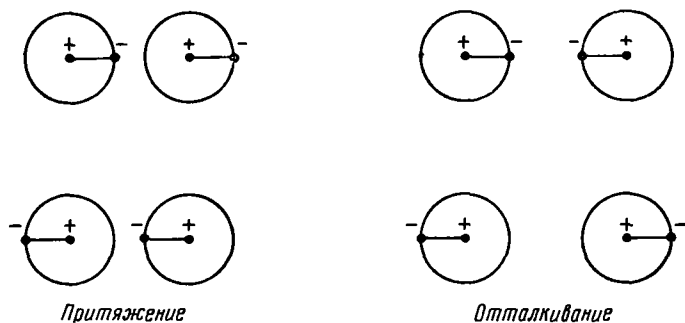


Рис. 3. Конфигурация притяжения и конфигурация отталкивания двух атомов водорода.

на энергетических соображениях и синхронизме движения электронов, можно показать, что статистически преобладает, как энергетически более выгодная, пространственная ориентация мгновенных диполей, приводящая к притяжению атомов.

Результат, к которому пришел Лондон, в самом общем виде заключается в том, что энергия притяжения между двумя частицами обратно пропорциональна шестой степени расстояния между ними:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{c}{r^6}. \quad (I,8)$$

Здесь c — константа для данного вида атомов. В настоящее время точное значение c известно только для водорода и гелия, так как только для них сделан полный расчет матричных элементов электрических моментов атомов. Для водорода $c = 8,3 \cdot 10^{-48}$ эв·см⁶.

Кстати сказать, эти же собственные функции матричных элементов входят и в формулу для дисперсии света, так как определяют соответственные орбитальные переходы; по этой причине, хотя и не вполне логично, лондоновские силы очень часто называют *дисперсионными*.

Для простых молекул Лондоном была получена приближенная формула:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{\hbar n_0 \alpha^2}{r^6}, \quad (I,9)$$

где $\hbar n_0$ — характеристический квант *) (терм); величина его может быть найдена экспериментально на основе формулы дисперсии света.

В формуле (I,9) величина $\hbar n_0/2$ выражает нулевую энергию изолированного гармонического осциллятора (электрона). Таким образом, из

*) Величина кванта $\varepsilon = \hbar \nu$, где ν — частота излучения; $\hbar = 6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек — постоянная Планка.

(1,9) следует, что энергия ван-дер-ваальсова притяжения пропорциональна квадрату поляризуемости взаимодействующих систем (при одинаковой их поляризуемости), нулевой энергии электрона как изолированного осциллятора и обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Из сопоставления энергии двух атомов при их взаимодействии в невозбужденном состоянии при сколь угодно низкой температуре с энергией этих же атомов как изолированных систем следует, что *причиной возникновения ван-дер-ваальсовых сил притяжения является понижение нулевой энергии.*

Ввиду того, что для многих атомов величины $h\nu_0$ близки к значениям ионизационных потенциалов J^* , формуле (1,9) нередко придают следующий вид:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{J\alpha^2}{r^6}. \quad (1,10)$$

Вслед за Лондоном проблема взаимодействия бездипольных частиц в более узкой трактовке, на основе вариационного метода, рассматривалась Слетером и Кирквудом [20], которые получили, в хорошем согласии с опытом, формулу

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{eh}{r^6} \left(\frac{N\alpha^3}{m} \right)^{1/2}, \quad (1,11)$$

где e и m — заряд и масса электрона, N — число электронов в оболочке атома.

Энергию взаимодействия частиц оказалось, таким образом, возможным связать с коэффициентом их поляризации α и потенциалами ионизации J^{**}). Тогда энергия лондоновского взаимодействия двух различных частиц (1 и 2) может быть представлена в следующем виде:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{r^6}, \quad (1,12)$$

а полная энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия U — в виде

$$U = U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}}$$

или

$$U = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kT} + p_1^2 \alpha_2 + p_2^2 \alpha_1 + \frac{3}{2} \frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} \alpha_1 \alpha_2 \right), \quad (1,13)$$

где предполагается, что дипольные моменты, поляризуемости и ионизационные потенциалы двух взаимодействующих молекул различны. Из (1,13) следует, что сила взаимодействия имеет один знак, выражает притяжение и изменяется обратно пропорционально r^7 .

Энергия лондоновского взаимодействия ван-дер-ваальсового типа, выражаемая для одинаковых частиц формулой (1,10), обычно превосходит энергию дипольного кулоновского взаимодействия: порядок ее величины — несколько электроновольт ***).

Действительно, можно показать, что индукционный эффект $U_{\text{инд}}$ не превышает 5% от полного взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Что же касается ориентационного эффекта $U_{\text{ор}}$, то он может быть значителен лишь при достаточно больших электрических моментах.

*) Для водорода, например, $J = 16,4$ эв; $\alpha = 0,81 \cdot 10^{-24}$ см³.

**) Вместо ионизационных потенциалов Кирквудом в формулы (1,10) и (1,12) были введены более доступные для измерений диамагнитные восприимчивости (см. стр. 120).

***) 1 эв = $1,59 \cdot 10^{-12}$ эрг.

Чрезвычайно важным свойством дисперсионных сил является отсутствие у них насыщения и способность к аддитивному наложению. Валентные силы не обладают этими признаками: если атом a связан валентными силами с атомом b в условиях равенства валентностей, то связь эта является насыщенной и атом a , так же как и b , не взаимодействует с любым третьим атомом. Если же связь между атомами a и b носит дисперсионный характер, то, ввиду отсутствия насыщения у дисперсионных сил, оба атома не лишены возможности дисперсионного взаимодействия с другими атомами. По этой причине возможно аддитивное наложение дисперсионных сил. Так, при взаимодействии нескольких молекул ($a, b, c, d, \dots$) каждая из них (например, a) индуцирует в остальных ($b, c, d, \dots$) группу периодических диполей, находящихся в фазе с производящим диполем (a) и, конечно, притягивающихся к нему.

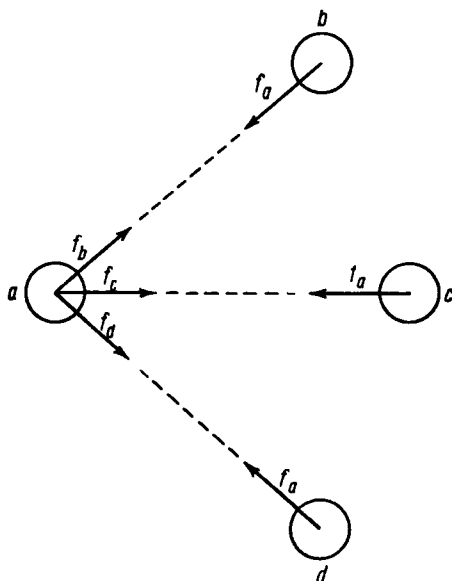


Рис. 4. Схема аддитивного наложения дисперсионных сил.

Таким образом, каждая молекула может являться объектом одновременного притяжения со стороны своих соседей, которое аддитивно складывается из сил парных взаимодействий (рис. 4). Свойство аддитивности дисперсионных сил, следовательно, эквивалентно закону независимого действия и наложения сил притяжения между молекулами.

Дисперсионными взаимодействиями объясняются многие поверхностные явления, например поверхностное натяжение, адсорбция на поверхности твердых тел и т. д. Ниже (гл. IX) будут приведены соображения для объяснения на основе дисперсионных взаимодействий некоторых физических свойств граничных смазочных слоев.

Экспериментальный материал для проверки теории дисперсионных сил может быть почерпнут из различных источников. Когда он по преимуществу выражает парное взаимодействие частиц, он достаточно хорошо соответствует теории. Таковы, например, экспериментально найденные значения константы уравнения Ван-дер-Ваальса, определяющей величину молекулярного давления, теплоты сублимации простейших молекулярных кристаллов, как энергии взаимодействия образующих их молекул, и т. д. С другой стороны, в разнообразных исследованиях взаимодействия конденсированных атомно-молекулярных систем (полимолекулярная адсорбция, адгезия, трение, граничная смазка и т. д.) накопился обширный материал, который противоречит закону взаимодействия $f = \frac{\text{const}}{r^7}$ и говорит о более медленном убывании силы взаимодействия с расстоянием (гл. VIII и IX).

Теория дисперсионных сил, в соответствии с ее основными предположениями, справедлива лишь для расстояний, достаточно больших по сравнению с размерами самих диполей. На весьма малых расстояниях, порядка ангстрема, она не применима, а на достаточно больших расстояниях между

и говорит о более медленном убывании силы взаимодействия с расстоянием (гл. VIII и IX).

атомами теория требует поправок. Это следует из того, что моменты молекулярных диполей периодически изменяются по величине и направлению, а следовательно, меняется величина и направление взаимодействия их электромагнитных полей. В этих условиях на больших расстояниях конечность скорости распространения электромагнитной волны не может не влиять на величину силы взаимодействия между частицами и на самый вид этой зависимости. Такое «электромагнитное запаздывание» было рассмотрено Казимиром и Польдером [21, 22], разработавшими более общий вариант теории дисперсионных сил.

Казимир и Польдер, основываясь на квантовой электродинамике и той же теории возмущений, что и Лондон, учитывают не только электростатическое притяжение, но и взаимодействие полей излучения атомов. Согласно этим расчетам в формулы Лондона для больших расстояний должен быть введен поправочный множитель, обратно пропорциональный расстоянию между атомами. Энергия взаимодействия должна выражаться формулой

$$U = -\frac{c'}{r^7}, \quad (1,14)$$

где c' — постоянная Лондона, зависящая от поляризуемости молекул. Сила взаимодействия, следовательно, оказывается пропорциональной r^{-8} .

§ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ СИСТЕМ ЧАСТИЦ (КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ)

Как вытекает из вышеизложенного, расчет взаимодействия двух одиночных частиц, независимо от его природы (дипольной или дисперсионной), приводит к заключению, что энергия взаимодействия пропорциональна r^{-6} . В случае предельно больших, по сравнению с размерами частиц, расстояний согласно некоторым расчетам [21, 22] эта энергия пропорциональна даже r^{-7} . Сила взаимодействия между двумя частицами, следовательно, чрезвычайно быстро убывает с расстоянием. Можно считать, что на расстояниях порядка немногих ангстрем взаимодействие между частицами практически отсутствует.

Нередко на основе закона взаимодействия изолированных частиц считают, что и силы взаимодействия между конденсированными телами столь же быстро убывают с расстоянием. Эта точка зрения иногда служит основанием к сомнениям, которые высказываются по поводу любого экспериментального результата, ей противоречащего.

Так, например, явления адсорбции стремятся рассматривать с точки зрения малого радиуса действия поля твердой фазы и возможности образования лишь одного или весьма немногих адсорбционных слоев. Между тем имеется большое число наблюдений из области адсорбции газов и паров на твердых поверхностях, противоречащих теории мономолекулярной адсорбции (см., например, [23]). Существуют убедительные экспериментальные доказательства наличия на поверхности металлов адсорбционных мультимолекулярных слоев толщиной 10^{-5} — 10^{-4} см, построенных из полярных молекул в виде правильных кристаллических образований и обладающих упругостью формы. Имеются и другие многочисленные наблюдения, которые указывают на то, что во многих случаях влияние внешнего молекулярного поля твердой фазы не ограничивается расстоянием в несколько ангстрем, а простирается значительно дальше.

Ряд работ по теории адсорбции *), появившихся вслед за работой Ленгмюра [26], несмотря на их значение и интерес, не привели к кардинальному решению этого вопроса.

Таким образом, возникает важный в теоретическом и практическом отношении вопрос о том, каков же закон взаимодействия между конденсированной системой и изолированной частицей, находящейся вблизи ее поверхности, а также каков закон взаимодействия между двумя системами частиц. Очевидно, что эти законы лежат в основе всех явлений взаимодействия поверхности данной фазы с внешней средой (смежной фазой); таковы, например, явления адсорбции, контакта, трения, граничной смазки и т. д. В частности, для теории граничного трения и смазки эта проблема имеет фундаментальное значение, так как поле, существующее в щелевом пространстве между твердыми поверхностями, определяет состояние молекул и физические свойства граничного смазочного слоя.

Лишь в последнее время, по-видимому, определились теоретические основы решения этих вопросов. Рассмотрим кратко относящийся сюда материал.

Еще в 1937 г. Х. Гамакер [27] рассчитал взаимодействие двух твердых тел для нескольких простейших случаев их геометрических очертаний: 1) двух шаров одинакового радиуса R , находящихся на кратчайшем расстоянии H друг от друга, 2) шара и бесконечной плоской стенки и 3) двух параллельных плоских стенок. Принимая закон взаимодействия изолированных частиц по Лондону, а также учитывая свойство аддитивного наложения дисперсионных сил, Гамакер подсчитал энергию взаимодействия двух конденсированных тел как интеграл *парных молекулярных взаимодействий* по элементам объема dv_1 , dv_2 этих тел при объемной плотности молекул q :

$$U = - \int_{v_1} \int_{v_2} \frac{q^2 C}{r^6} dv_1 dv_2. \quad (1,15)$$

Здесь v_1 и v_2 — полные объемы взаимодействующих тел, C — постоянная Лондона.

Вычисление этого интеграла для указанных трех частных случаев дает для энергии и силы «гамакер-лондоновского» взаимодействия следующие выражения.

1) Случай двух шаров:

$$U = - \frac{AR}{12H}, \quad F = \frac{AR}{12H^2}. \quad (1,16)$$

2) Случай шара и плоскости:

$$U = - \frac{AR}{6H}, \quad F = \frac{AR}{6H^2}. \quad (1,17)$$

3) Случай двух бесконечных параллельных плоскостей:

$$U = - \frac{A}{12\pi H^2}, \quad F = \frac{A}{12\pi H^3}. \quad (1,18)$$

Здесь $A = \pi^2 q^2 C$, где C — постоянная Лондона.

Приведенные результаты получены без учета электромагнитного запаздывания. Если, однако, принять во внимание данные Казимира

*) Сюда относятся работы Полани, Эйкена, Дебая, Лоренца и Ланде, Жакэ, Б. В. Ильина, В. В. Тарасова, В. К. Семенченко, П. А. Ребиндера и др. См., например, [24, 25].

и Польдера, как это сделал Кройт [28], то показатели степени величины H повышаются на один порядок. Так, для двух параллельных бесконечно протяженных пластин, находящихся на расстоянии, большем чем длины волн поглощения атомов, их образующих, энергия и сила притяжения выражаются следующим образом:

$$U = -\frac{A_1}{30\pi H^3}, \quad F = \frac{A_1}{10\pi H^4}. \quad (I,19)$$

Приведенные выше формулы широко используются при различных физико-химических расчетах. Однако вычисления входящих в них констант трудны ввиду недостатка или полного отсутствия необходимых экспериментальных данных. Это нередко вынуждает делать искусственные допущения, заведомо неверные или, в лучшем случае, грубо приближенные, используя, например, константы твердых тел в формулах Лондона, справедливых для взаимодействия изолированных частиц.

Основной методов расчета Гамакера и Кройта, таким образом, является вычисление энергии взаимодействия между конденсированными телами как суммы энергий парных взаимодействий молекул, принимаемых изолированными. Искусственность этого допущения, а следовательно, и слабость теории с этой ее стороны совершенно очевидны.

Действительно, внешнее молекулярное поле, существующее у поверхности твердого тела, например кристалла, нельзя представлять себе как простую сумму элементарных полей образующих его частиц. Уже из априорных соображений следует, что поле системы частиц не только количественно, но и качественно может отличаться от поля изолированной частицы. Например, энергия электромагнитной волны точечного источника при шаровой ее симметрии пропорциональна r^{-2} , тогда как система точечных синфазных источников, размещенных в плоскости на равных расстояниях, образует плоскую волну (рис. 5), энергия которой не зависит от координат.

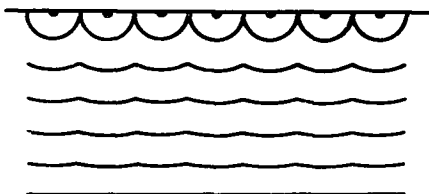


Рис. 5. Образование плоской волны системой элементарных сферических волн.

Вряд ли можно сомневаться в том, что фазовые взаимодействия вещества в газообразном и твердом конденсированном состояниях относятся к различным категориям явлений. Если в первом случае имеют место парные взаимодействия изолированных частиц, то во втором речь идет о взаимодействии двух организованных систем частиц, связанных между собой на малых расстояниях особыми силами, кардинально изменяющими все свойства системы при переходе ее из газообразного в агрегатное твердое состояние. Можно а priori считать, что взаимодействие конденсированных систем должно определяться общими специфическими (например, диэлектрическими) свойствами вещества в этом его агрегатном состоянии.

Таким образом, следует сказать, что если применение метода аддитивности молекулярных сил по отношению к одиночным молекулам логично, то распространение этого метода на конденсированные системы молекул ошибочно. Поэтому метод расчета взаимодействия систем молекул как суммы взаимодействий независимых пар, строго говоря, делает теорию Лондона — Гамакера применимой лишь к весьма проблематичному и не

имеющему реального значения случаю взаимодействия двух разреженных газов, в которых молекулы действительно можно считать изолированными.

В последнее время появились работы (Х. Казимир, Е. Лифшиц), в которых энергия взаимодействия конденсированных тел рассчитана независимо от парных взаимодействий. Так, для частного, но практически весьма интересного случая двух металлических пластин, независимо от вида металла, Казимир [29] получил:

$$F = \frac{0,013}{H^4} \frac{dn}{dn'} \text{ см}^2 \quad (1,20)$$

(значение константы приведено для H , выражаемого в микронах). Этот расчет Казимира уже свободен от указанных недостатков расчета по формулам Лондона — Гамакера — Кройта. К сожалению, он не обладает общностью, так как дан только для случая проводящих тел.

Таким образом, силу взаимодействия между конденсированными (например твердыми) телами согласно изложенным теоретическим представлениям следует считать убывающей пропорционально четвертой степени расстояния, т. е. относительно медленно. Такой результат (или близкий к нему) представляется вероятным, так как он находит многочисленные, хотя иногда и косвенные экспериментальные подтверждения.

В последнее время наметились пути дальнейшего развития теории молекулярного взаимодействия конденсированных тел на основе чисто макроскопических представлений и вне зависимости от каких-либо специальных предположений о природе молекулярных сил. Интересно, что это последнее слово в развитии теории молекулярных сил заставило вспомнить идеи П. Н. Лебедева, который усматривал физическую природу молекулярных сил в пондеромоторном взаимодействии молекул.

§ 3. ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

Теория обменных сил, как указывалось выше, связана с представлением об излучении и поглощении энергии взаимодействующими атомами. Одна из недавно высказанных точек зрения на взаимодействие систем частиц (конденсированных тел) прямо основывается на представлениях об излучении и поглощении электромагнитных волн взаимодействующими системами атомов.

Именно эти идеи были высказаны П. Н. Лебедевым. В 1894 г. при рассмотрении пондеромоторного действия волны на резонаторы он писал [30]:

«В исследовании Герца, в интерпретации световых колебаний как электромагнитных процессов, скрыта еще и другая, до сих пор не затронутая задача — задача об источниках лучеиспускания, о тех процессах, которые совершаются в молекулярном вибраторе в то время, когда он отдает световую энергию в окружающее пространство; такая задача ведет нас с одной стороны в область спектрального анализа, а с другой как бы совершенно неожиданно приводит к одному из наиболее сложных вопросов современной физики, к учению о *молекулярных силах*.

Последнее обстоятельство вытекает из следующих соображений: становясь на точку зрения электромагнитной теории света, мы должны утверждать, что между двумя лучеиспускающими молекулами, как между двумя вибраторами, в которых возбуждены электромагнитные колебания, существуют пондеромоторные силы: они обусловлены электродинамическими взаимодействиями переменных электрических токов в молекулах (по законам Ампера) или переменных зарядов в них (по законам Кулона), — мы, следовательно, должны утверждать, что между молекулами в этом случае существуют *молекулярные силы, причина которых неразрывно связана с процессом лучеиспускания*.

Наибольший интерес и наибольшую трудность по своей сложности представляет собой случай, имеющий место в физическом теле, в котором одновременно действуют друг на друга много молекул, причем колебания этих последних, благодаря их близкому соседству, не независимы друг от друга. Если когда-нибудь явится возможность впол-

не решить этот вопрос, то, пользуясь данными спектрального анализа, мы можем заранее предвычислить величины интермолекулярных сил, обусловленных взаимным лучеиспусканием молекул, указать законы зависимости их от температуры и, сравнивая эти вычисленные величины с наблюдаемыми на опыте, решить коренной вопрос молекулярной физики: сводятся ли все так называемые «молекулярные силы» к заранее известному и указанному выше пондеромоторному действию лучеиспускания, электромагнитным силам, или в состав их входят еще и другие силы неизвестного до сих пор происхождения. Предвидеть результаты подобного исследования, а тем более утверждать, что все молекулярные силы обусловлены исключительно указанными электромагнитными силами, мы в настоящее время не имеем никаких оснований, но мы не можем не указать на характерные особенности их: эти силы не зависят от масс молекул, они связаны с индивидуальными (спектральными) свойствами их и, кроме того, в сильной степени зависят от температуры, т. е. обладают именно теми свойствами, которые мы приписываем молекулярным силам в явлениях сцепления, растворения или химических реакций».

Эти замечательные идеи И. И. Лебедева нашли дальнейшее развитие в недавних работах, обосновывающих новую электромагнитную теорию молекулярных ван-дер-ваальсовых сил.

При построении электромагнитной теории сил притяжения между двумя конденсированными фазами (электромагнитной теории межфазного граничного поля) можно исходить из следующих основных соображений: как внутри, так и вне конденсированного тела стационарное электромагнитное поле отсутствует вследствие интерференции молекулярного излучения всевозможных фаз и направлений. Естественно, однако, допустить, что молекулярное излучение флуктуирует и, следовательно, существует нестационарное флуктуационное поле. Оно существует внутри конденсированного тела и выходит за его пределы в виде системы бегущих и стоячих волн, затухающих по мере удаления от поверхности тела. Это поле не исчезнет и при абсолютном нуле, будучи связано с нулевыми колебаниями поля излучения.

Основной идеей электромагнитной теории сил притяжения между конденсированными телами является гипотеза, что взаимодействие между конденсированными телами осуществляется через излучаемые ими флуктуационные электромагнитные поля. Такая макроскопическая точка зрения в предположении, что расстояния между атомами меньше расстояния между поверхностями*), позволяет, несмотря на некоторые трудности, подсчитать силу взаимодействия поверхностей как функцию расстояния между ними. Установление вида этой зависимости имеет фундаментальное значение для теории явлений и процессов, протекающих в граничном (целевом или капиллярном) пространстве.

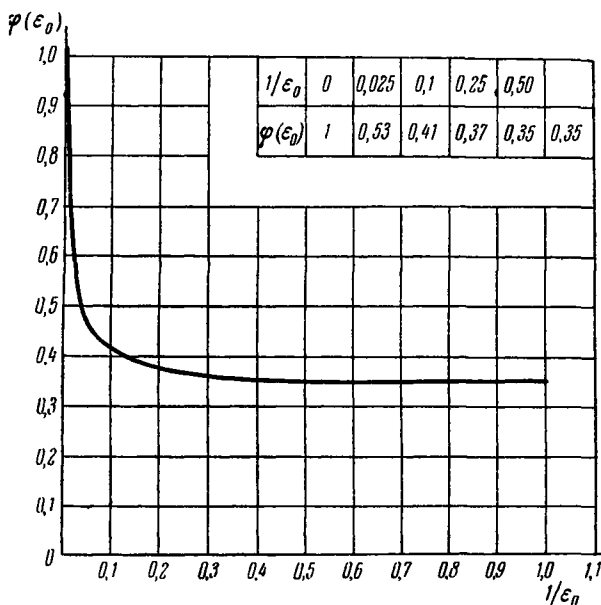
Следует подчеркнуть, что такой метод вычисления сил взаимодействия применим к любым телам при любых температурах. Он не требует для больших межфазных расстояний введения поправок на электромагнитное запаздывание, так как оно автоматически учитывается. Его универсальность подтверждается также и тем, что при переходе от конденсированных систем к расчету взаимодействия разреженных газов получаются результаты, выражающие взаимодействие отдельных атомов.

Е. М. Лифшиц [31] произвел расчет граничного межфазного поля, принимая обе фазы (твердые тела) за два тождественных полупространства, разделенных узкой щелью шириной H . Флуктуации электромагнитного граничного поля были при этом учтены согласно методу С. М. Рытова [32] введением в уравнения Максвелла стороннего «случайного» поля, влияние которого не зависит от формы тела, а определяется лишь свойствами

*) Расстояния между атомами можно принять порядка ангстрема, а между поверхностями — порядка $10 \text{ \AA}$ и выше.

вещества. При этом оказалось достаточным найти поле в межфазном пространстве, после чего сила взаимодействия, действующая на 1 см^2 поверхности каждого из тел, определяется по соответствующей компоненте максвелловского тензора напряжений.

Расчет был произведен для температуры, близкой к нулю. Диэлектрическая проницаемость вещества рассматривается как функция частоты монохроматических составляющих поля $\epsilon(\omega)$ и выражается в виде функции мнимого аргумента $\epsilon(i\xi)$. Эта функция вещественна и имеет положи-



тельные значения от некоторого $\epsilon_0 > 1$ (электростатическая диэлектрическая постоянная) при $\xi = 0$ и до $\epsilon = 1$ при $\xi = \infty$.

Е. М. Лифшиц рассматривает два предельных случая: расстояние H мало и H велико по сравнению с основными длинами волн спектра поглощения (испускания) вещества.

1) Пусть $H < \lambda$. Тогда с практически достаточной точностью силу взаимодействия F можно представить в виде

$$F \cong \frac{\hbar}{8\pi^2 H^3} \int_0^\infty \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right)^2 d\xi. \quad (I,21)$$

Рис. 6. К теории взаимодействия конденсированных фаз по Е. М. Лифшицу.

При $H < \lambda$, следовательно, сила притяжения пропорциональна H^{-3} .

2) Если H велико по сравнению с основными длинами волн ($H > \lambda$), то ϵ можно заменить ее электростатическим значением ϵ_0 при $\xi = 0$ и F представить в виде

$$F = \frac{\hbar c}{H^4} \frac{\pi^2}{240} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \right)^2 \varphi(\epsilon_0). \quad (I,22)$$

Функция $\varphi(\epsilon_0)$ может быть найдена из таблиц или графика (рис. 6), полученного путем численного интегрирования.

При $H > \lambda$ сила притяжения, следовательно, пропорциональна H^{-4} и зависит только от диэлектрической постоянной как электростатической константы.

Для металлов в этом случае ($H > \lambda$), соответствующем наиболее часто встречающимся на практике техническим условиям граничного трения, было получено для F (поскольку $\epsilon_0 = \infty$) весьма простое выражение:

$$F = \frac{\hbar c \pi^2}{240 H^4} = \frac{0,013}{H^4} \text{ дн/см}^2 \quad (I,23)$$

(при H , выраженном в микронах). Нетрудно видеть, что этот результат совпадает с результатами, полученными для металлов Казимиrom [22].

Для оценки точности полученных формул, и в частности (I,23), надо найти следующий член разложения функции $F(H)$. Для двух металлов это можно сделать, воспользовавшись для $\epsilon(\omega)$ формулой

$$\epsilon = -\frac{4\pi H^2 n}{m\omega^2}, \quad (I,24)$$

где m — масса электрона, n — объемная плотность электронов. Формула (I,24) хорошо передает зависимость $\epsilon(\omega)$ в области инфракрасных частот, что как раз является существенным в этом случае. При этом получается:

$$F = \frac{\hbar c \pi^2}{240 H^4} \left(1 - 7,2 \sqrt{\frac{m}{n}} \frac{c}{eH} \right). \quad (I,25)$$

Формула (I,25) дает возможность оценить то расстояние между металлическими поверхностями, на котором величина второго поправочного члена делается пренебрежимо малой. Так, полагая $n = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (для Ag), получаем, что это расстояние $H \gg 0,55 \text{ мк}$.

Е. М. Лифшицем [33] была рассмотрена также функция температуры. Вывод формулы, определяющей силу притяжения между конденсированными телами при произвольных, не равных нулю температурах, основан на тех же представлениях о флуктуациях силового поля, которые были приведены выше. Различие заключается лишь в том, что в формулах, определяющих средние квадраты флуктуационного поля, появляется в виде множителя функция Планка:

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\hbar\omega}{2kT}. \quad (I,26)$$

В случае предельно малых расстояний ($H \ll \lambda$) влиянием температуры на величину F можно пренебречь. В этом случае условие, позволяющее пренебречь влиянием температуры, определяется неравенством

$$kT \ll \frac{\hbar c}{\lambda}. \quad (I,27)$$

В случае металлических тел, воспользовавшись вновь уравнением (I, 25) и полагая H малым по сравнению с $\hbar c/kT$, но все же большим по сравнению с характерной для металла «длиной волны» $\frac{c}{e} \sqrt{\frac{m}{n}}$, Лифшиц получил:

$$F = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{H^4} \left[1 - \frac{48}{9} \left(\frac{HkT}{\hbar c} \right)^4 \right]. \quad (I,28)$$

Например, для серебра при комнатной температуре формула (I,28) справедлива, пока $5500 \text{ \AA} < H < 50\,000 \text{ \AA}$. Таким образом, при комнатной температуре область применимости формулы (I,28) хотя и узка, но все же существует.

В случае больших значений $\frac{HkT}{\hbar c}$

$$F = \frac{kT}{8\pi H^3} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \right)^2. \quad (I,29)$$

Таким образом, на достаточно больших расстояниях убывание силы взаимодействия замедляется и снова (как и при $H \ll \lambda$) происходит по закону пропорциональности H^{-3} .

Как вытекает из изложенного, величина силы и энергии притяжения между твердыми телами в случае достаточно больших расстояний зависит только от электростатического значения диэлектрической постоянной. Выяснение вида этой зависимости представляет общий интерес; это также важно с точки зрения экспериментальной при выборе материала для объектов измерения. Интегрируя выражение (I,22), можно получить формулу для энергии притяжения двух пластин на 1 см^2 :

$$U(H) = -\frac{hc}{3H^3} \frac{\pi^2}{240} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \right)^2 \Phi(\epsilon_0) \quad \text{или} \quad U(H) = -\frac{K}{H^3}. \quad (\text{I,30})$$

На основании (I,22) и зависимости $\Phi(\epsilon_0)$ (см. рис. 6) может быть построена кривая, выражающая зависимость $K(\epsilon_0)$, которая приведена на рис. 7.

У твердых диэлектриков в большинстве случаев ϵ_0 изменяется от 2 до 10; таким образом, как это следует из кривой (рис. 7), величины U

и F для них изменяются незначительно. Для кварца, например, с которым работали Дерягин и Абрикосова, производившие экспериментальную проверку теории Лифшица, $\epsilon_0 = 3,6$; величина K для него равна $0,44 \cdot 10^{-19} \text{ эрг/см}^5$.

Максимальной силой притяжения должна быть для металлов, так как для них ϵ_0 можно считать равной ∞ .

Для количественного сравнения результатов теории с экспериментальными данными необходимо знать $\epsilon(\omega)$ в достаточно большой области частот; для многих тел в настоящее время эта функция пока остается неустановленной.

Рис. 7. Зависимость энергии притяжения двух параллельных плоскостей от статической диэлектрической постоянной.

Это, конечно, является весьма досадным. Теория, кроме того, нуждается в дальнейшем развитии. В частности, с точки зрения теории адсорбции представляет интерес исследование взаимодействия флуктуационного электромагнитного поля конденсированной фазы и поля излучения одиночной молекулы, находящейся вблизи поверхности. Теоретическое и практическое значение имело бы разъяснение влияния молекулярного поля двух смежных конденсированных фаз на свойства тонкого граничного слоя полярных молекул, заключенного между ними *). Однако работа Е. М. Лифшица и в ее настоящем виде представляет значительный интерес. Главнейшее достоинство теории заключается в ее полноте и независимости от каких-либо представлений о природе и законах взаимодействия молекул.

*) Недавно Е. М. Лифшицу удалось распространить развитую им теорию на случай взаимодействия жидких фаз [34].

§ 4. ИЗМЕРЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

Уже в течение почти двухсот лет молекулярные силы являются объектом изучения. Разработан ряд косвенных теоретических и экспериментальных методов их оценки, но до самого последнего времени молекулярные силы на опыте не измерялись. Прямые измерения молекулярных сил притяжения между твердыми телами выдвигают высокие и, в известной части, совершенно особые требования к методике измерений, аппаратуре, устранению источников ошибок. Такое положение определяется малостью сил и расстояний, на которых эти силы делаются измеримыми, что связано с большой скоростью изменения их величины в функции расстояния, наличием сторонних сил, маскирующих или искажающих исследуемый

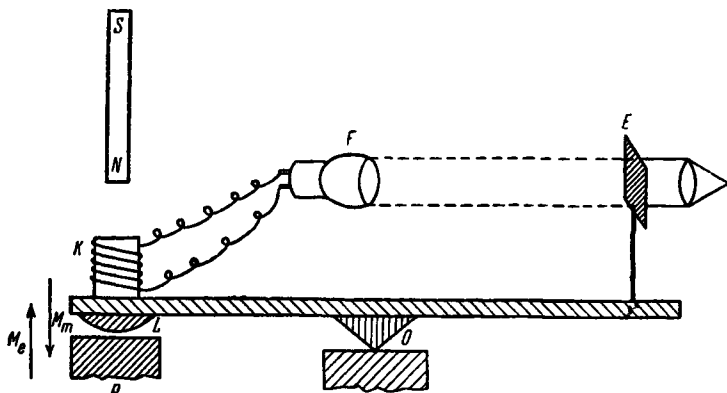


Рис. 8. Схема весов с обратной связью.

эффект, присутствием инородных сред и тел, разделяющих взаимодействующие поверхности (адсорбционные слои, пыль), и т. д. Недавно появились, однако, работы, ставящие целью решить эту сложную экспериментальную задачу; таковы работы Овербика и Спарная в Голландии [35], Дерягина и Абрикосовой в СССР [36—38].

Одной из основных трудностей измерения молекулярных сил является большая скорость их изменения на малых расстояниях между взаимодействующими телами. Хорошие аналитические весы подходили бы для таких измерений по величине чувствительности, если бы не малость их направляющего момента. При сближении поверхностей подлежащий измерению момент молекулярных сил возрастает чрезвычайно быстро и во избежание слипания поверхностей уравнивающий момент должен был бы изменяться по крайней мере с такой же скоростью. Обычные аналитические весы таким качеством, как известно, не обладают. Б. В. Дерягиным [39] были разработаны «весы с отрицательной обратной связью», удовлетворяющие указанным требованиям. Идея этого прибора заключается в следующем: отклонение коромысла весов из положения равновесия, вызванное действием молекулярных сил, обуславливает (с помощью фотоэлектрического устройства) появление пропорционального отклонению электрического тока, а этот ток — появление электродинамических сил, действующих на коромысло в направлении, обратном отклонению.

Принципиальная схема, приведенная на рис. 8, поясняет действие этого прибора. Молекулярное притяжение между твердыми телами L и P стремится повернуть коромысло весов относительно точки опоры O в на-

правления, обратном движению часовой стрелки; при этом перемещается экран E , перегораживающий пучок лучей, падающих на фотоэлемент F . В цепи фотоэлемента, содержащей катушку K , жестко связанную с левым плечом весов, появляется фототок. Возникшее вследствие этого магнитное поле катушки, взаимодействуя с полем постоянного магнита, стремится повернуть коромысло в направлении движения часовой стрелки к положению равновесия. Момент электродинамических сил M_e , осуществляя «обратную связь», уравнивает момент молекулярных сил M_m . Если веса градуированы, можно с помощью измерения силы тока, текущего в цепи фотоэлемента, найти величину молекулярного притяжения.

Описанное устройство позволяет осуществить практически мгновенную компенсацию измеряемых сил, быстро изменяющихся по величине при изменении расстояния между взаимодействующими твердыми телами. Аналитические весы с обратной связью представляют собой, таким образом, аperiodический прибор прямого отсчета *).

И. И. Абрикосова [36], пользуясь описанным методом, произвела измерения молекулярного притяжения между весьма чистыми поверхностями плавленого кварца. Выбор этого материала был в известной степени вынужденным и определялся хорошей полируемостью кварца, его прозрачностью (интерферометрические измерения H), стойкостью по отношению к операциям очищения поверхности, а также тем, что оптические характеристики кварца в некотором интервале частот достаточно изучены и это дает возможность со-

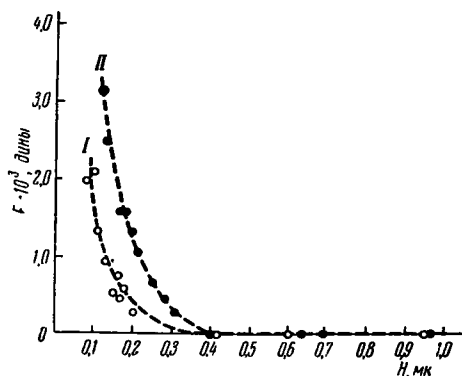


Рис. 9. Зависимость силы молекулярного притяжения F между кварцевой линзой и пластиной от расстояния H между ними. Кривая I получена с линзой радиусом 10 см, кривая II — с линзой радиусом 26 см.

поставления результатов эксперимента с теорией. Измерения велись в вакууме при давлении 0,01 мм рт. ст. На рис. 9 приведены результаты. Они показывают, что с увеличением радиуса кривизны линзы сила молекулярного притяжения при прочих равных условиях возрастает.

Сила молекулярного притяжения $F(H)$ между сферой и плоской пластиной по Дерягину [39] должна быть пропорциональна радиусу сферы R :

$$F(H) = 2\pi R u(H); \quad (I,31)$$

здесь $u(H)$ — энергия взаимодействия между двумя бесконечными пластинами, приходящаяся на 1 см².

Выражение (I,31) может быть получено при двух допущениях: а) весьма быстрого изменения силы F с расстоянием и б) малости величины H по сравнению с R . Последнее условие позволяет рассмотреть элементы поверхности сферы как плоские и представить энергию взаимодействия между сферой и пластиной в виде

$$U = \int u(H) dS. \quad (I,32)$$

*) Более подробное описание метода весов с обратной связью см. в гл. XI.

На рис. 10 приведен важнейший результат экспериментов: сопоставлены данные десяти опытов, произведенных в различное время на различных образцах. Нетрудно видеть, насколько высока воспроизводимость результатов.

Рассматривая эти результаты и отдавая должное экспериментальной изобретательности И. И. Абрикосовой, поставившей редкий по своему изяществу физический эксперимент, следует задать вопрос: какова все

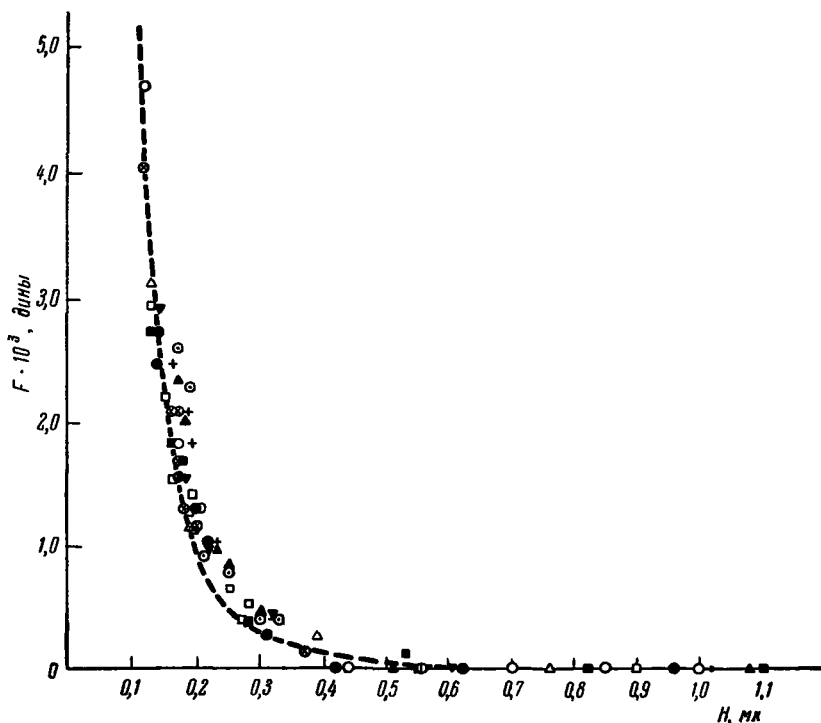


Рис. 10. Зависимость силы молекулярного притяжения между кварцевой линзой радиусом 26 см и пластиной от расстояния между ними. Пунктир соответствует теоретической кривой (по Е. М. Лифшицу).

же физическая природа сил взаимодействия между кварцевой линзой и пластиной, наблюдавшихся в условиях описанных опытов? Несомненно, что между линзой и пластиной действовали аттракционные силы весьма различного физического происхождения, и едва ли не самая ответственная и труднейшая часть всей работы заключалась в устранении источников ошибок и идентификации измеряемых сил с силами молекулярного происхождения.

Наличие адсорбционных загрязнений и пылинок являлось помехой, которую надо было устранить в первую очередь. Кварцевые поверхности очищались с помощью тлеющего разряда, и только после этого изучалось их взаимодействие.

Какие же силы аттракционного характера, помимо молекулярных, могли быть в указанных условиях? Бесспорно, что имелись гравитационные силы. Столь же несомненно наличие и электрических сил, происхождение которых могло быть различным: они могли возникнуть в результате

электризации кварца, наличия контактной разности потенциалов или же могли иметь, наконец, адсорбционно-дипольное происхождение.

О магнитных или каких-либо механических эффектах говорить не приходится. Так, например, силы трения между призмой и подушкой весов не могли влиять на результаты измерений. В аналитических весах при весе коромысла в несколько десятков граммов можно получить чувствительность до 10^{-6} г *). Коромысло весов с обратной связью весит $\sim 0,1$ г, и, следовательно, ввиду пропорциональности сил трения давлению измерение на них сил с точностью до $2 \cdot 10^{-7}$ г свободно от каких-либо помех фрикционного происхождения [40].

Таким образом, можно предположить, что измеряемые силы имели три слагающие — молекулярную F_m , электрическую F_e и гравитационную F_g :

$$F = F_m + F_e + F_g. \quad (1,33)$$

Легко показать, основываясь на теории гравитационного поля и производя расчет с заведомым преувеличением результата, что величина последнего члена в формуле (1,33) почти на три порядка ниже величины измеряемого эффекта ($10^{-6}/10^{-3}$). Кроме того, вид зависимости $F = f(H)$, найденный экспериментально, отнюдь не соответствует закону тяготения Ньютона, а, как показано ниже, удовлетворительно выражается зависимостью $F = cH^{-4}$.

Значительно сложнее исключить силы электрической природы. Причинами электрического поля между линзой и пластиной могут быть: а) электризация поверхностей при операциях очистки, соприкосновение поверхностей, тепловые конвекционные токи воздуха и др., б) контактная разность потенциалов, в) наличие слоев дипольных молекул. Рассмотрим условия экспериментов с точки зрения этих явлений.

Как и следовало ожидать, опыт показал, что электризация поверхностей кварца имеется и легко возникает при малейшем прикосновении к ним. При этом всегда наблюдается притяжение поверхностей, что, видимо, объясняется первоначальным преобладанием одного из зарядов по величине и последующей индукцией. Основным средством борьбы с электризацией служит, как известно, ионизация воздуха вблизи поверхности. Абрикосова и Дерягин применяли для этой цели радиоактивный изотоп **) S^{35} или кварцевую лампу (ПРК-2). С помощью таких приемов удавалось кварцевые поверхности приводить в такое состояние, когда аттракционные силы имели величину порядка 10^{-3} дн для значений H в пределах от 1 до 0,1 мк. Авторы полагают, что в этих условиях электризация была полностью устранена.

Надо, однако, заметить, что явления электризации поверхностей, видимо, очень сложны и сильно зависят от природы и состояния поверхностей и от ряда других, пока неизвестных, факторов. Например, наблюдения Абрикосовой [36] показывают, что для специального стекла, состоящего из 57,5% $TiCl$ и 42,5% $TiBr$, электризацию, возникшую при трении (очистке), не удастся устранить даже при длительной и сильной ионизации.

*) Как известно, трение в аналитических весах, начиная с классических работ Д. И. Менделеева («Опытное исследование колебаний весов», 1893—1898 гг.), служило предметом разносторонних и весьма точных исследований, осуществленных, в частности, у нас в СССР в Институте мер и измерительных приборов, Институте весоизмерительных приборов и других лабораториях.

**) S^{35} дает чистое β -излучение; период полураспада 187 дней, энергия излучения 0,169 Мэв.

С другой стороны, например такие пары, как бензилцеллюлоза и стекло, а также пластина и линза из органического стекла (полиметилметакрилат) после снятия зарядов с помощью ионизации воздуха не обнаруживают никакого (!) взаимодействия (минимальное значение $H = 0,15$ мк; точность измерения $F \cong \pm 10^{-2}$ дн).

В этих случаях наблюдаются явления ступенчатого стекания зарядов, а для пары «органическое стекло — кварц» — сложные явления гистерезиса кривых $F = f(H)$ при удалении и сближении поверхностей (рис. 11).

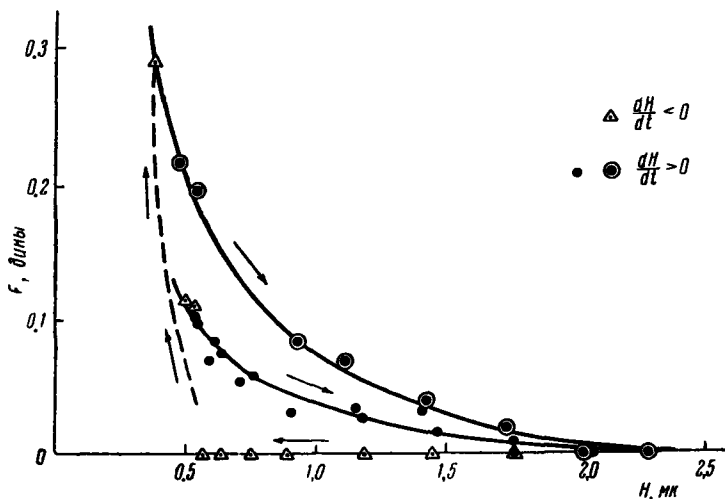


Рис. 11. Гистерезис кривых $F = f(H)$.

Эти явления зависят от времени, абсолютно нечувствительны к ионизации и воспроизводимы лишь при взаимодействии данных участков поверхностей.

Таким образом, при поверхностной электризации диэлектриков трением и последующем взаимодействии этих диэлектриков на малых расстояниях в присутствии воздуха и в условиях их радиоактивного или ультрафиолетового облучения на поверхностях происходят процессы, которые пока остаются неизученными. В связи с этим уместно подвергнуть сомнению, существует ли вообще надежный критерий полной нейтрализации поверхностей, осуществляемой методом ионизации, и возможно ли его усматривать в минимуме аттракционного эффекта и его воспроизводимости, что якобы выражает эффект ван-дер-ваальсового взаимодействия в чистом виде.

Можно, далее, предположить, что на наблюдаемый эффект оказывает влияние контактная разность потенциалов. Абрикосова проверяла на опыте отсутствие влияния контактной электризации кварцевых поверхностей на результаты измерений. Между тем, как это вытекает из самых общих соображений, на фазовых границах рассматриваемой системы должны быть скачки потенциала. При этом разность потенциалов порядка микровольта в условиях описанных выше экспериментов ($H = 0,2 \cdot 10^{-4}$ см; $R = 10$ см) была бы достаточна для возникновения сил, по величине равных наблюдаемым на опыте. Выходом из этого положения может послужить изучение вида зависимости $F = f(H)$. Аттракционное взаимодействие, обусловленное контактной разностью потенциалов, должно было бы выражаться иным законом изменения с расстоянием, нежели это было наблюдеено на опыте.

Подводя итоги, можно сказать, что сложнейшая экспериментальная задача измерения ван-дер-ваальсовых сил между конденсированными твердыми телами впервые находится на пороге своего полного решения. Эти успехи совпадают с появлением новой электромагнитной теории молекулярных сил, и таким образом эксперимент и теория, развиваясь параллельно, взаимно обогащают друг друга.

Для устранения сомнений, которые все же могут высказываться относительно физической природы наблюдаемого эффекта (молекулярной или электрической), очень желательны поставить эксперименты по взаимодействию твердых тел, аналогичные описанным выше, но в высоком вакууме и для ювенильных поверхностей, полученных в этих же условиях. Это

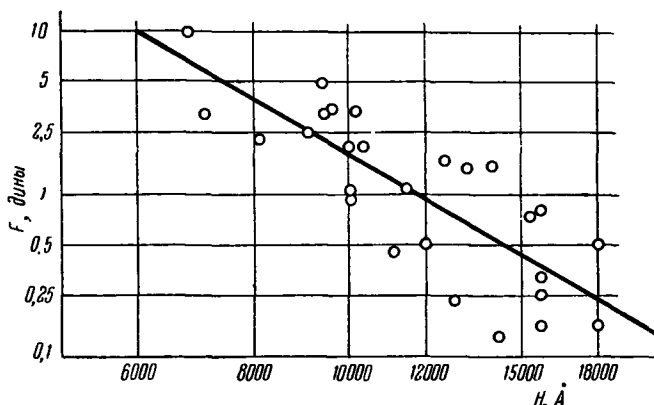


Рис. 12. Сила притяжения кварцевых пластин в зависимости от расстояния между пластинами (логарифмический масштаб).

могли бы быть, например, поверхности, полученные в вакууме растяжением в пластически вязком состоянии. Все операции, связанные с измерениями, очевидно, в этих условиях пришлось бы вести с помощью дистанционного манипулятора и автоматической регистрации кривых.

Как упоминалось выше, Овербик и Спарнай [35] также ставили задачу измерения сил молекулярного (ван-дер-ваальсового) притяжения между твердыми телами. Эти авторы измеряли силу взаимодействия между двумя пластинами из плавленого кварца в функции расстояния H между ними. Овербик и Спарнай применили динамометрический метод, в котором малые деформации пружины измерялись с помощью емкостного датчика. Величина H измерялась интерферометрически. Им не удалось получить достаточно хорошо воспроизводимых результатов (рис. 12). Нетрудно видеть, что величина обнаруженных в этих экспериментах сил на три порядка выше найденных Абрикосовой и Дерягиным. В связи с этим Овербик [41] во время дискуссии в сентябре 1954 г. в Шеффилде высказал предположение, что это расхождение объясняется ошибками измерений Абрикосовой, связанными с трением в опоре весов. Приведенные выше соображения говорят, однако, против такого мнения. Кроме того, хорошую воспроизводимость результатов измерений молекулярных сил с помощью весов невозможно согласовать с общеизвестной неустойчивостью величины фрикционных сил, если даже предположить, что они действительно влияли на результаты измерений.

Сравнение работы Абрикосовой и Дерягина с работой Овербика и Спарнай говорит не в пользу последней. Большим недостатком работы

(Овербика и Спарная является плохая воспроизводимость результатов. Бесспорно, что методика измерения молекулярных сил, разработанная Абрикосовой и Дерягиным, физически более совершенна и в большей степени отвечает существу решаемой задачи.

Наиболее надежным критерием для оценки результатов той и другой работ является, однако, сопоставление абсолютных величин сил, найденных на опыте, с теоретическим их расчетом.

Если основываться при расчете взаимодействия конденсированных (твердых) тел на широко применявшемся до последнего времени методе суммирования парных взаимодействий изолированных молекул, что, вообще говоря, допустимо лишь для разреженного газового состояния вещества, то следует пользоваться формулой (I,17), где $A = \pi^2 q^2 C$; q — объемная плотность молекул; C — константа Лондона. Как показал Лондон, для ряда простых молекул $C = \frac{3}{4} h\nu_0 \alpha^2$; здесь α — поляризуемость, ν_0 — характеристическая частота, определяемая из дисперсионной формулы. Приближенные расчеты величины A , произведенные различными авторами для различных объектов, в том числе и для кварца, дают $A \cong 10^{-12}$ эрг.

Если подставить в формулу (I,17) данные экспериментов Абрикосовой (R , H , F), то окажется, что $A \cong 5 \cdot 10^{-14}$ эрг.

Таким образом, гамакер-лондоновское взаимодействие, теоретически и весьма приближенно рассчитанное для кварца, оказывается примерно в 100 раз больше экспериментальных результатов Абрикосовой и примерно в 10 раз меньше данных Овербика и Спарная.

Расчет, основанный на формуле Кройта (I,19), учитывающей поправку Казимира и Польдера на электромагнитное запаздывание, приводит к лучшему, но все же недостаточному согласию теории и опыта. Так, из экспериментальных данных Абрикосовой константа A_1 оказалась в 3 раза большей, чем ее теоретическое значение: $A_1 = 3 \cdot 10^{-14}$ эрг·см *).

Приведенные сопоставления не имеют, однако, ценности достоверных заключений, так как расчет притяжения между конденсированными телами, основанный на аддитивности лондоновских сил, как уже указывалось, не может привести к правильному результату.

Что же касается формулы Казимира (I,24), то, к сожалению, она не может быть применена к кварцу, так как он является диэлектриком.

Иначе обстоит дело с электромагнитной теорией молекулярных сил Лифшица. Для ее сопоставления с экспериментальными данными пригодна формула (I, 22), полученная для больших значений H . Основываясь на (I,30) и зная статическую диэлектрическую постоянную плавленого кварца $\epsilon_0 = 3,6$, можно интерполированием графика $K(\epsilon_0)$, приведенного на рис. 7, найти значение константы K ; оно оказалось равным $0,44 \cdot 10^{-19}$ эрг/см⁵. Пользуясь теперь для расчета силы взаимодействия сферы радиуса R и плоскости соотношением $F(H) = 2\pi R u(H)$, можно построить теоретические кривые. Они проведены пунктиром на рис. 9 (стр. 28). Нетрудно видеть, что имеется достаточно хорошее соответствие теории и опыта.

Что же касается более высоких значений силы притяжения, полученных в работе Овербика и Спарная, то, по-видимому, они являются следствием ошибок опыта, связанных с загрязнениями поверхностей или же их электризацией.

*) $A_1 = \pi^2 q^2 C_1 = 1 \cdot 10^{-18}$ эрг·см. Здесь $C_1 = 251e^2 \alpha^2$, где e — величина элементарного заряда; величина поляризуемости α взята на основе данных Моргенау (H. Morgana, Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939)).

ГЛАВА II

МЕТАЛЛ И ЕГО ПОВЕРХНОСТЬ

§ 1. МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ *)

Развитие теории твердого тела можно разделить на два периода: классический и современный. Классическая физика оказалась в состоянии правильно описать лишь основные свойства ионных кристаллов (например, галоидных солей щелочных металлов) и некоторые свойства металлов. Электростатическая теория ионных кристаллов Маделунга — Борна и первый классический вариант электронной теории металла Друде — Лоренца были разработаны в первом десятилетии XX в. как две самостоятельные, не связанные друг с другом теоретические концепции. В этом периоде развития теории твердого состояния о других его видах ясного представления не существовало. Такое положение являлось прямым следствием общего состояния физики того времени.

Развитие квантовой механики позволило преодолеть кризис модельных представлений, который переживала классическая физика. От отдельных специализированных эскизов теории твердого тела физика перешла к построению единой теории твердого состояния.

Эта теория в ее современном виде разделяет твердые тела на пять основных классов: металлы, полупроводники, ионные, валентные и молекулярные кристаллы. Теория металлического состояния при этом составляет одну из глав общей зонной теории твердых тел **). Приведем краткую характеристику этой теории.

Металлические пары, подобно газам, в отсутствие ионизаторов представляют собой диэлектрики. Поэтому металл с его специфическими свойствами возникает лишь тогда, когда образуется конденсированная система — жидкий или твердый металл. Отсюда уже можно сделать заключение, что *специфические свойства металлов* (например, высокая тепло- и электропроводность) *прямо связаны с процессом коллективизации атомов металла* — их сближением. Эта мысль находит экспериментальное подтверждение в опытах Бриджмена, показавшего, что некоторые вещества при всестороннем сжатии под высоким давлением способны обратимо приобретать свойства металла.

В связи с изложенным одним из основных в теории металлов является *представление о свободных и обобществленных электронах*. Такие свойства приобретают валентные электроны атомов металла при образовании

*) Ниже приведена весьма краткая и общая характеристика учения о металлическом состоянии. По этому вопросу имеется обширная литература; см., например, [42—47].

**) Впрочем, теория металлов может строиться и вне рамок зонных представлений, как это осуществил, например, Я. И. Френкель [44].

конденсированной системы (кристаллической решетки). Решение волнового уравнения их движения и его анализ равноценны следующей физической картине металла.

Внешние орбитальные электроны тем слабее связаны со своими ядрами, чем меньше их в электронной оболочке атома. В кристаллической решетке поля притяжения соседних ядер для каждого данного валентного электрона уравниваются, вследствие чего он освобождается от связи с ядрами. Так как при этом электрон не покидает пределов решетки, то он делается как бы общественным достоянием всего коллектива образующих решетку ионов, ибо коллективизация электронов превращает атомную решетку металла в ионную.

Описанная картина аналогична той, которая используется в модели молекулы водорода H_2 , когда два электрона являются общими для двух протонов. В этом смысле металлическая связь аналогична химической. Различие заключается лишь в отсутствии у металлов характерного для валентных сил насыщения: металлический монокристалл может содержать неограниченное число атомов.

Таким образом, силы связи в металле, обеспечивающие, например, его механическую прочность на разрыв, имеют электрическое происхождение — это силы притяжения между ионной решеткой металла и коллективизированными электронами.

В классическом периоде развития электронной теории металла свободным электронам были приписаны свойства идеального газа. Кинетическая теория идеального газа в применении к металлу позволила на основании принятой в ней статистики Максвелла установить ряд важных зависимостей. Например, удалось раскрыть физический смысл такой величины, как удельное сопротивление ϱ , объяснить возникновение контактных потенциалов, термоэлектродвижущих сил и т. д. Так, для величины ϱ было получено выражение

$$\varrho = \frac{2mv}{ne^2\lambda},$$

где e и m — заряд и масса электрона, n — объемная плотность электронного газа, v — тепловая скорость электрона на пути свободного пробега λ . Связь между коэффициентами тепло- и электропроводности k_1 и k_2 была получена в виде известной формулы Видемана — Франца:

$$\frac{k_1}{k_2} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T;$$

здесь k — постоянная Больцмана, T — температура.

Однако попытки дальнейшего развития теории привели к неверным результатам. Причину этих неудач теперь нетрудно понять. Классическая теория приписывает электрону энергию $U = \frac{3}{2} kT$. Между тем энергия движения свободного электрона в металле от температуры не зависит, как не зависит от нее и энергия орбитальных электронов в любом атоме вещества.

Напомним, что вблизи абсолютного нуля распределение скоростей газовых молекул не выражается законом Максвелла, а в зависимости от свойств ядер следует закону Ферми или закону Бозе. Закон распределения Ферми определяет величину «нулевой энергии» газа (рис. 13). Как известно, область состояний вблизи абсолютного нуля, где величина энергии не подчиняется линейному закону Максвелла, называется областью

«вырождения газа». С точки зрения этих представлений электронный газ является газом Ферми, т. е. газом, «вырожденным» уже при обычных температурах. Поэтому зависимость его энергии от температуры хотя и существует, но выражена крайне слабо *).

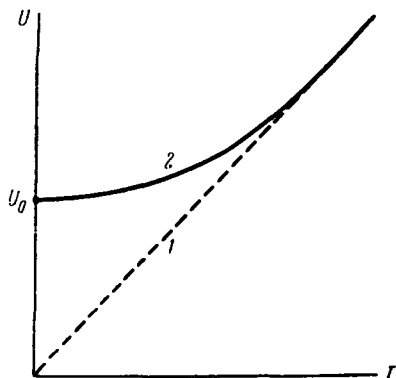


Рис. 13. Зависимость энергии от температуры по Максвеллу (1) и по Ферми—Дираку (2).

Квантовая механика устанавливает законы, которым подчиняется такой вырожденный электронный газ. Средняя энергия одного электрона согласно этой теории

$$E = \frac{3h^2}{40m} \left(\frac{3}{\pi\omega} \right)^{2/3},$$

где ω — объем одного грамм-атома электрона.

Волновой характер движения электрона позволяет сделать и другие важные заключения. Волновая механика вместо координат электрона вводит вероятность координат. Классическое представление орбит, таким образом, заменяется пред-

ставлением о распределении в пространстве вероятностей нахождения электрона в той или другой точке пространства. Орбита электрона как бы превращается в диффузное облако величин вероятностей.

В связи с этим можно утверждать, что межионное пространство в кристаллической решетке достаточно равномерно заполнено электронами, так как для любой его точки вероятность нахождения в ней электрона достаточно велика. Таким образом, металл можно рассматривать как ионную решетку, плавающую в почти однородном электронном газе (жидкости).

На рис. 14 приведены схемы строения двух металлов одинакового кристаллического строения, но различной атомной плотности. Подтверждение такой картины строения металла можно получить и из экспериментальных рентгенографических данных, например, из проекций распределения электронных плотностей в кристаллической решетке данного металла на ту или иную его кристаллическую плоскость. Такое распределение имеет, конечно, более сложный вид, так как включает и распределение большого числа неколлективизированных электронов (см. рис. 33, стр. 55).

Модель металла в виде ионной решетки, погруженной в электронный газ, обладающий свойствами вырожденного газа, позволяет теоретически

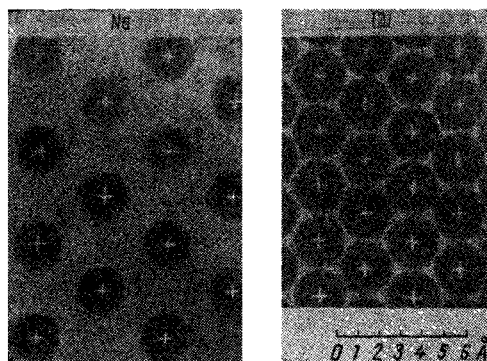


Рис. 14. Схема строения натрия и меди.

*) Температура, начиная с которой энергия электронного газа в металле ощущимо зависит от температуры, имеет порядок десятков тысяч градусов. При комнатной температуре кинетическая энергия электрона в металле превышает энергию частицы газа примерно в 100 раз.

описать многие свойства металла: теплоемкость, тепловое расширение, сжимаемость, теплоты парообразования и т. д. Так, при нагревании металла передача энергии должна осуществляться лишь за счет увеличения амплитуды тепловых колебаний ионов, так как электронный газ, представляя собой газ Ферми, по своей квантовомеханической природе не может являться носителем тепловой энергии, если нагревание остается в обычных пределах. На основе этих представлений строится квантовая теория теплоемкостей металла, а также объясняются и другие его физические свойства. Легко понять, например, характерную для металлов и сплавов способность образования твердых растворов. Атомы растворяемого элемента, попадая в решетку металла, отдают свои внешние валентные электроны, которые идут на образование электронного газа, а сами, не вызывая значительных искажений решетки, становятся ее ионами. Такой процесс был бы невозможен, например, для валентных кристаллов.

В соответствии с электронно-ионным строением в металле имеются три вида взаимодействия: между электронами электронного газа, между ионами решетки и между электронным газом и ионной решеткой. Взаимодействие электронов выражается в давлении электронного газа, равном

$$p = - \frac{dE}{d\omega} = 9,9 \cdot 10^6 \omega^{-5/3} \text{ атм.}$$

Это давление стремится расширить металл. Давлению электронного газа противодействует притяжение со стороны ионов решетки. По мере увеличения плотности атомной упаковки кристаллической решетки увеличивается перекрытие электронных оболочек ионов и, следовательно, растет отталкивание между ионами.

С точки зрения этой схемы взаимодействий щелочные металлы, имеющие один валентный электрон, отдаваемый на построение электронного газа, являются простейшими: ионы решетки настолько удалены друг от друга, что практически не взаимодействуют. По Шокли [48] величина этого взаимодействия для Na равна $0,5 \cdot 10^{10} \text{ дн/см}^2$, тогда как для Cu она равна $63 \cdot 10^{10} \text{ дн/см}^2$.

Более сложными являются металлы типа Cu, Au, Ag, у которых в силу большей плотности упаковки имеется значительный эффект наложения электронных оболочек ионов. Эти металлы, однако, также имеют только по одному валентному электрону и энергия возбуждения их ионов относительно велика, что облегчает расчет такого рода систем.

Наиболее сложны металлы переходных рядов периодической системы: Cr, Mg, Fe, Co, Ni, Mo, W и т. д. Высокая прочность этих металлов и другие их физические свойства (например, ферромагнитные) являются следствием сложного сочетания сил, среди которых, помимо упомянутых выше, имеют значение и силы направленных валентностей. Эта группа металлов по своим свойствам приближается к валентным кристаллам.

Как указывалось выше, развитие теории металлов на основе квантовых представлений приводит к такого рода обобщениям, которые позволяют перейти от теории металла к общей теории твердого состояния. Основным при этом является введенное Бриллюэном представление об энергетических зонах, которое тесно связано с характером кривой, выражающей зависимость энергии электрона от волнового числа: $U = f\left(\frac{1}{\lambda}\right)$. Так как движение электрона в кристаллической решетке происходит в условиях периодического изменения потенциала поля, то кривая $U = f\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ имеет

разрывы, распределение которых зависит от строения решетки и образующих ее атомов. В теории показывается, что существуют два предельных случая:

1) металлических тел, когда зоны разрешенных энергий электрона не совпадают для различных кристаллографических направлений и, следовательно, разрывы кривой перекрываются;

2) диэлектриков, когда между зонами разрешенных энергий существуют широкие разрывы, для которых движение электронов любого направления невозможно.

На основе этих идей разработаны более или менее сложные схемы, объясняющие основные свойства других категорий твердого состояния, например, ионных кристаллов, полупроводников и т. д.

Зонная теория твердого тела в ее современном состоянии имеет еще большое число слабых мест. Говоря словами Я. И. Френкеля, «достаточно вспомнить, что электрические свойства металлов, так же как и большинство других свойств, практически не изменяются при плавлении и что в расплавленном металле понятие о «зонах» совершенно не применимо» [44]. Зонная теория продолжает развиваться. Большим ее достоинством является то, что она строится как общая теория твердого состояния.

§ 2. ИДЕАЛЬНЫЙ И РЕАЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛ

Представление о кристаллической решетке как о вполне закономерном пространственном размещении тождественных частиц (атомов, ионов, молекул), точное воспроизведение которого мыслимо при помощи трансляций основной ячейки, является представлением чисто теоретическим,

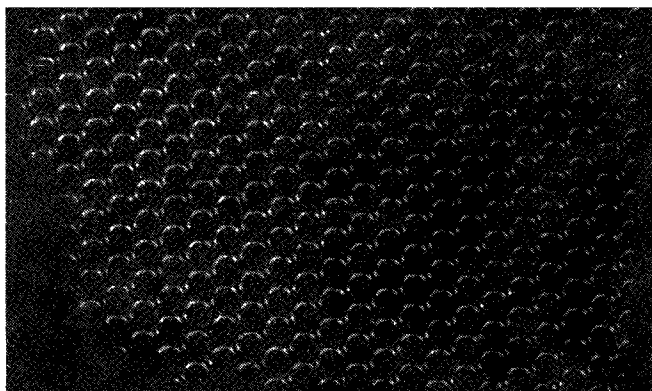


Рис. 15. Модель идеальной кристаллической решетки. Фотография системы («плота») пузырьков воздуха (диаметр ~ 1 мм), плавающих на поверхности мыльного раствора. Эта модель, осуществленная У. Брэггом, может быть использована для демонстрации ряда свойств металлов (см. также рис. 16). Она получена путем выдувания пузырьков в мыльный раствор через капилляр при малом постоянном давлении (~ 20 см воды).

отвечающим понятию идеального кристаллического тела (рис. 15). Известно, что все реальные твердые тела, как моно-, так и поликристаллические (рис. 16), очень далеки от этой идеальной схемы, так как содержат

большое количество дефектов структуры. Согласно крылатому выражению Гриффитса, твердое тело представляет собой «собрание трещин». В значительной мере по этой причине современная теория твердого тела без учета нерегулярностей строения в большинстве случаев не в состоянии правильно количественно описать физические свойства реальных тел.

Иллюстрацией этому может служить, например, развитие современной теории пластичности. Уже первые попытки построения такой теории (Беккер) основывались на гипотезе тепловых флуктуаций перемещений атомов решетки, охватывающих в случае «кристаллического типа» пластичности целые их группы, а также (Орован) на учете дефектов строения как

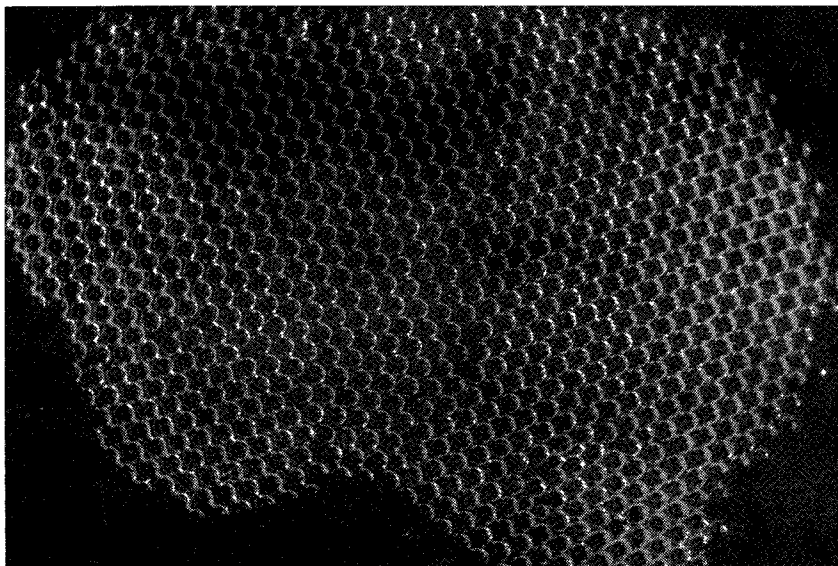


Рис. 16. Модель твердого тела поликристаллического строения (по У. Брэггу). На фотографии можно различить четыре «монокристалла» с различной ориентацией кристаллографических осей, а также ряд дефектов строения решеток в виде свободных микрообъемов, возникших в результате нарушений регулярности строения по границам «кристаллитов».

источников перенапряжения и пластического течения. Более поздние теории дислокаций (Тейлор, Бюргерсы, Смекал, Кохендорфер и др.) используют представления о мозаичной структуре и системе слабых мест реальных кристаллов *). Значение дефектов строения твердых тел для теории твердого состояния вытекает также из экспериментов А. Ф. Иоффе с каменной солью, выяснивших, что причина расхождения величин прочности на разрыв кристаллов NaCl, теоретически вычисляемых и экспериментально наблюдаемых, заключается в наличии поверхностных микротрещин.

Успехи молекулярной физики граничных слоев в еще большей степени зависят от приближения ее представлений и методов исследования

*) Теория Я. И. Френкеля и Т. А. Конторовой (Я. И. Френкель, Т. А. Конторовой, ЖЭТФ 8, 89, 1340, 1349 (1938)), в основе которой лежит идея о «врожденной» способности идеальной кристаллической решетки к кристаллографически направленной остаточной (пластической) деформации, пока имеет главным образом поисковое значение, поскольку в начальной фазе ее развития она не дает ясного представления о свойствах реальных кристаллов, не говоря уже о поликристаллических телах.

к представлениям реального твердого тела и реальной поверхности твердого тела.

Такая, например, идеализация, как представление о поверхности металла в виде идеальной геометрической плоскости и о молекулярном «частокле» на ней или о модели скольжения полимолекулярных слоев в виде «колоды карт», могла иметь служебное значение лишь в самой первоначальной фазе развития молекулярной физики граничных смазочных слоев. Только точный учет реальных свойств поверхности, таких как ее микрогеометрический профиль, кристаллическая структура, индивидуальные свойства кристаллитов (химический состав, кристаллографическая ориентация, геометрическая форма), наличие оксидных пленок и их свойства, сторонних адсорбционных слоев самопроизвольного возникновения (пленки воды, масел и других «случайных загрязнений») и т. д., может привести теорию граничной смазки в достаточное согласие с практикой.

Рассмотрение разнообразных видов нарушений монотонно-закономерного строения твердых тел целесообразно, конечно, начать с кристаллов.

Теоретически следует различать *абсолютно совершенный кристалл*, что соответствует понятию идеальной решетки, возможность реализации которой как пространственно изолированного и протяженного тела остается невыясненной, и *абсолютно чистый кристалл*, не содержащий чуждых решетке атомов, но имеющий различные виды недостатков строения. Оба эти представления соответствуют методу идеализации состояния вещества. Реальные кристаллы (например, получаемые искусственно) удастся лишь в большей или меньшей степени приблизить к состоянию идеального строения или идеальной чистоты. Это приближение тем легче достигается, чем меньше размеры кристалла или участка, выделяемого в его объеме.

Дефекты строения кристаллов могут быть весьма различными по своему характеру и происхождению. За последние 25—30 лет было выполнено очень много работ, посвященных их исследованию, а также зависимости физических свойств кристаллов и поликристаллических тел от особенностей структуры. Сюда относятся механические свойства, такие как пластичность, прочность, хрупкость, оптические свойства (например люминесценция), электрические свойства и т. д.

Как показывают наблюдения, за счет дефектов строения кристаллы одного и того же вещества в известной мере индивидуальны (например, образцы природных кристаллов данного вещества из различных месторождений). Согласно Смекалу, существует особая категория свойств кристаллов, чувствительных к структурным нарушениям такого рода. Иными словами, образцы кристаллов, тождественные по химическому составу и происхождению, в отношении одних свойств обнаруживают достаточное постоянство, по отношению же к другим свойствам имеются значительные различия. Отсюда можно сделать заключение, что физические свойства кристаллов разделяются на две категории: зависящие и не зависящие от структуры («структурно чувствительные» и «структурно нечувствительные» свойства). К первым прежде всего относятся такие свойства, как прочность, пластичность, самодиффузия, ко вторым — пространственное распределение интерференции рентгеновских лучей, плотность, удельная теплоемкость, абсорбция и дисперсия света и т. д.

Проблема строения реальных кристаллов и их дефектов оказалась весьма обширной, во многих отношениях сложной и теснейшим образом связанной с развитием теории твердого состояния, а также со многими проблемами физической химии и молекулярной физики. В ее развитии значительную роль сыграли работы А. Ф. Иоффе, Н. Н. Давиденкова,

А. В. Степанова, М. В. Классена, И. В. Обреимова, А. В. Шубникова, П. А. Ребиндера, В. Д. Кузнецова и др., а за рубежом — Смекала, Цвипки, Ленарда-Джонса, Бургера и др.

При исследовании физических свойств реальных тел, а также при решении ряда крупных инженерно-физических проблем (например, механической обработки металла, смазки и т. д.) были достигнуты существенные успехи благодаря учету дефектов строения реальных твердых тел. Поэтому ниже коротко рассматриваются основные виды дефектов строения кристаллов. Мы считали это необходимым, так как одной из задач этой книги является рассмотрение формирования, поведения и свойств граничных слоев не только на видимых, наружных, но и на внутренних поверхностях раздела, образованных дефектами строения твердых тел, в связи с решающим влиянием этих слоев на объемные свойства твердых тел и течение многих технических и технологических процессов.

§ 3. ДЕФЕКТЫ СТРОЕНИЯ РЕАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

К числу рассмотренных ниже основных видов дефектов строения реальных твердых тел относятся:

микротрещины — дефекты строения, которые по их внешнему виду и происхождению можно охарактеризовать как разрывы щелевого типа микро- или субмикроскопических размеров (рис. 17, б);

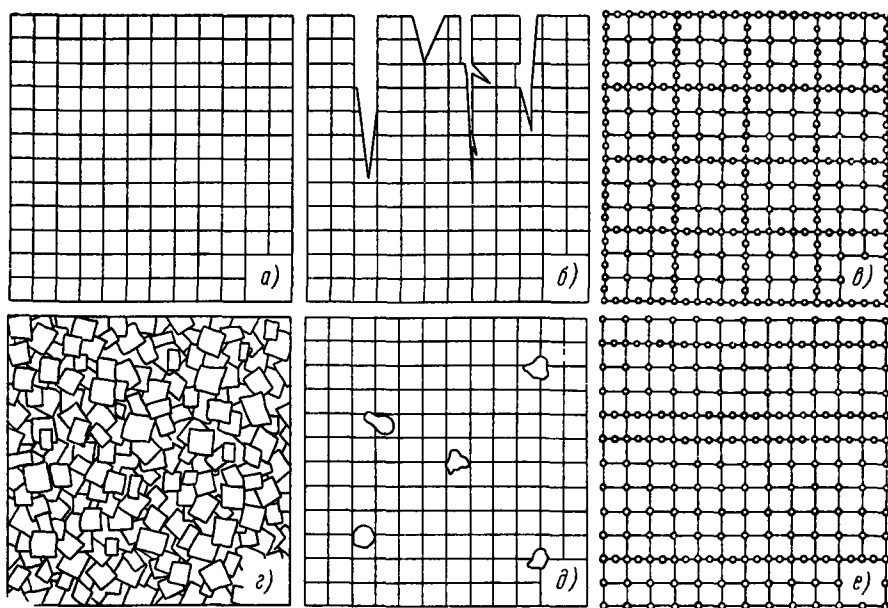


Рис. 17. Основные виды дефектов строения твердых тел (схема): а — идеальная решетка кубической симметрии (каждая клетка соответствует n элементарным ячейкам); б — микротрещины; в — мозаичная структура; г — вторичная структура по Цвипки; д — решетка при наличии «слабых мест»; е — слоистая структура.

мозаичность структуры, выражающаяся в наличии большого числа кристаллических блоков, различных по размеру, но приблизительно одинаково ориентированных (рис. 17, в и г);

свободные места в решетке (пустоты Смекала), образующиеся при отсутствии в решетке отдельных частиц или целых их групп (рис. 17, *д*);

слоистые структуры в виде чередующихся слоев, разделенных кристаллическими плоскостями повышенной атомной плотности (рис. 17, *е*);

инородные включения микроскопических и ультрамикроскопических размеров, располагающиеся по невидимым поверхностям дефектов строения.

3.1. Микротрещины

Весьма часто встречающейся формой дефектов строения моно- и поликристаллических тел, в частности металла, являются местные разрывы — трещины, которые могут иметь размеры, видимые глазом, микроскопи-

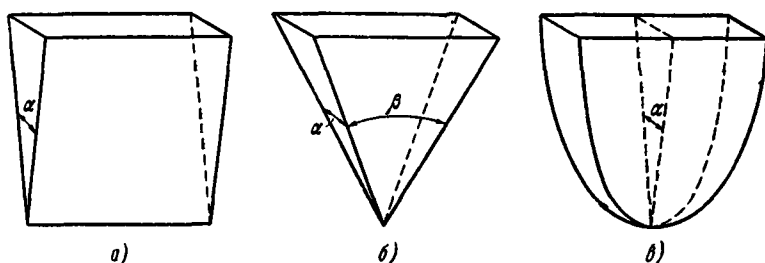


Рис. 18. Геометрические формы микротрещин: *а* — плоская клинообразная; *б* — клинообразная двойного заострения; *в* — полуэллиптического сечения.

ческие («микротрещины») и ультрамикроскопические («ультрамикротрещины»). Возникновение их может быть обусловлено высыханием влажных кристаллов (NaCl), термическими и механическими влияниями (металлы) и в свою очередь объясняться нарушениями процессов роста, регулярности строения решетки, инородными включениями и т. п.

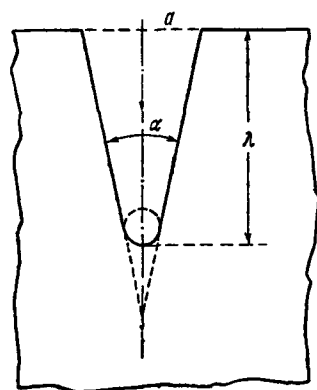


Рис. 19. Схема плоской клинообразной трещины.

Геометрическая форма микротрещин может быть весьма разнообразна. Однако ввиду преимущественного развития микротрещин в кристаллических телах по плоскостям спайности преобладающей формой поверхностей ограничения микротрещин являются плоскости. Наиболее изучены две основные формы микротрещин (рис. 18): эллиптические (Гриффитс) и клинообразные (Рибиндер). Простейшими формами клинообразных микрополостей являются плоский клин и клин двойного заострения, характеризующимися двумя угловыми параметрами. Плоская клинообразная щель характеризуется глубиной λ , шириной устья d и углом α у вершины клина (рис. 19).

Несомненно, что в реальных твердых телах микротрещины не имеют вполне правильных геометрических очертаний. Так, например, вершину клинообразной трещины можно считать притупленной и характеризовать кривизной круга соприкосновения некоторого малого радиуса r . Для характеристики таких трещин вводится величина r/λ .

Большое значение имеет влияние микротрещин на распределение напряжений внутри твердого тела. Это распределение экспериментально зарегистрировать, конечно, невозможно ввиду малости размеров микротрещин. Так как, однако, распределение напряжений и деформаций в изотропных телах отличается от этого распределения в кристаллах только количественно, то качественно картина распределения напряжений,

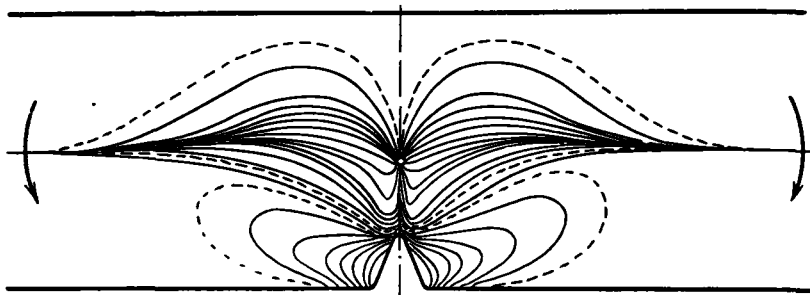


Рис. 20. Семейство изоклин (изгиб), полученное поляризационно-оптическим методом при наличии в испытуемом образце клиновидного надреза; $r/\lambda = 0,19$.

например в стекле для клиновидного надреза макроскопических размеров, может дать правильное представление о напряжениях, возникающих в случае микротрещины.

Армбрустер [49] экспериментально на стеклянных моделях поляризационно-оптическим методом изучил распределение напряжений в стержнях при наличии надрезов и насечек различной формы (рис. 20—22).

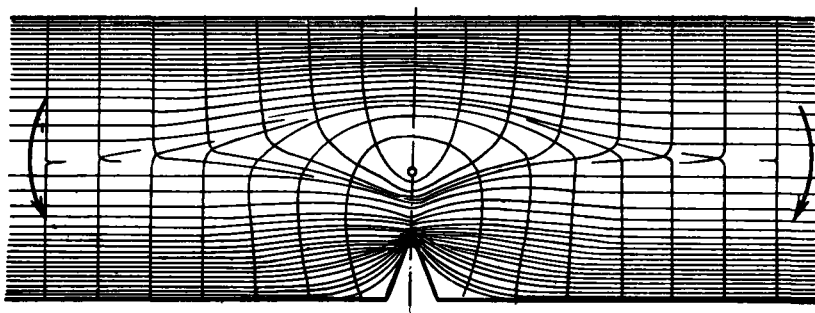


Рис. 21. Распределение главных нормальных напряжений в том же случае. Получено на основании поля изоклин рис. 20.

Характерным для картин распределения напряжений является резкий подъем напряжений вблизи вершины угла клинообразного дефекта поверхности; этот подъем тем резче выражен, чем меньше r/λ . Подъем напряжения может достигать 400%, а для царапин ничтожно малой глубины, но весьма остроугольных, — 140%. Эксперименты с растяжением и изгибом привели к почти тождественным результатам.

Представляют также интерес результаты, полученные при исследовании влияния качества обработки поверхности на величину усталостной прочности стали. Повышение прочности наблюдается для поверхностей, подвергшихся обработке давлением. Обточенные и особенно шлифованные

поверхности показали понижение прочности. Причину такого действия шлифовки следует усматривать в образовании тончайших надрезов и царапин остроугольных очертаний, которые наносятся поверхности абразивными зёрнами.

Таким образом, из изложенного следует, что у вершин микротрещин может возникать высокая концентрация напряжений, опасная для механической прочности тела. При переменных внешних деформирующих силах микротрещины получают благоприятные возможности развития, что и может привести к разрушению тела.

Несомненно, что микротрещины могут иметь многократные боковые разветвления, представляя собой, таким образом, сложные по геометрической форме образования. Очень возможно, что геометрические очертания разветвленных микротрещин, как на это указывает визуально наблюдаемое распределение инородных включений внутри кристаллов (стр. 53), не ограничиваются сочетаниями указанных выше простейших форм, а характеризуются (особенно в поликристаллических телах) поверхностями ограничения сложной кривизны.

В настоящее время можно считать доказанным, что сложная система коммуницирующих между собой микротрещин, микрощелей и микрополостей во многих случаях распространяется на весь объем реального твердого тела, образуя единую микрокапиллярную систему. Такая система микрощелей обладает нередко большой суммарной поверхностью, образующей «внутреннюю» фазовую поверхность твердого тела. Внутренняя поверхность твердого тела играет выдающуюся роль в процессах его взаимодействия с внешней средой.

Процессы проникновения с внешней поверхности твердого тела через многочисленные устья микрощелей на внутреннюю его поверхность молекул внешней среды (например, жидкости), процессы распространения (миграции) молекул по внутренней капиллярной сети, образования на ее стенках граничных слоев, свойства этих слоев и их влияние на физические свойства твердого тела — все это составляет одну из важнейших глав молекулярной физики граничных слоев.

Микрокапиллярная щелевая сеть твердого тела в связи с термической и механической историей его «жизни» изменяется. Эти изменения обычно носят прогрессирующий характер: постепенно увеличиваются размеры микродефектов и разветвляется их сеть. В некоторых случаях удалось установить, что этим явлениям предшествуют более тонкие процессы искажения решеток кристаллических зерен (рентгенографический критерий усталостного разрушения Терминасова). В особых условиях возможны, однако, и про-

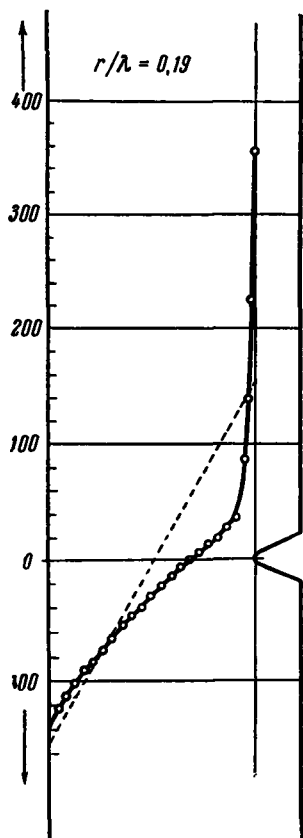


Рис. 22. Распределение главных напряжений сдвига для наиболее узкого сечения образца; по оси ординат отложено максимальное напряжение сдвига, по оси абсцисс — поперечное сечение образца. Пунктирная линия — линейное распределение напряжений, приведенное для сравнения.

цессы прямо противоположные, например механического «залечивания» (П. А. Ребиндер) или термопластического необратимого закрытия поверхностных микротрещин (А. С. Ахматов).

Особо важное значение с точки зрения механических и физико-химических эффектов имеет поверхностная сеть микротрещин (рис. 23). Ее особенности выражаются в том, что она занимает как бы «переднюю линию» микрокапиллярной сети твердого тела, содержит все входные отверстия (устья) микрощелей и в первую очередь принимает на себя все виды внешних воздействий. Развитие многих процессов, имеющих крупное техническое значение, ограничивается лишь поверхностной сетью микротрещин.

3.2. Субмикроскопические трещины

Чтобы с помощью электронного микроскопа исследовать один и тот же образец под механическим напряжением и без него, Р. П. Озеров под руководством Д. С. Шрайбера разработал метод двойного снятия реплик [50]: под давлением делают вспомогательный отпечаток исследуемой поверхности на алюминиевой фольге*), электролитически получают на нем оксидную пленку, затем снимают эту пленку с фольги и исследуют ее в проходящем электронном пучке. Такой метод позволяет с одной испытуемой поверхности без ее повреждения снять несколько (до 10—15) отпечатков, что дает возможность исследовать один и тот же объект в различных физических состояниях, например, в напряженном и ненапряженном состоянии, до осуществления контакта, процесса трения или удара и после этого. Сочетание с «прицельным методом» исследования заданной ограниченной области поверхности или ее детали (например, данного кристаллита), что осуществляется с помощью нанесения алмазом на поверхность двух координатных рисок, делает метод «алюминиевого посредника» весьма перспективным при исследовании физико-химических явлений, текущих на поверхностях твердых тел. Действительно, такая методика в известной мере освобождает электронную микроскопию от ее главного недостатка: невозможности осуществить то или иное физико-химическое воздействие на реплику, находящуюся в вакууме. Озеровым было установлено достаточно полное сходство оптических микроскопических картин объекта и алюминиевого слепка.

Исследовались образцы стали 30-ХГСА; структура их, состоящая из феррита и перлита, показана на рис. 24 при увеличении $\times 800$. Особенность экспериментов заключалась в том, что необходимо было снимать алюминиевые оттиски с образцов в то время, когда они подвергались растяжению. С этой целью к машине, на которой производилось растяжение образцов, было изготовлено приспособление, позволявшее приложить в направлении, перпендикулярном к растяжению, давление, необходимое для получения отпечатков. Уже при напряжении в 7 кг/мм^2 в зернах

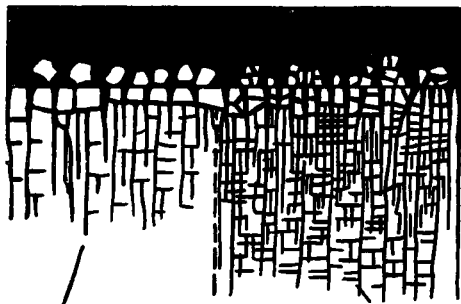


Рис. 23. Схема сети поверхностных микротрещин (по П. А. Ребиндеру).

*) Применялась холоднокатаная алюминиевая фольга толщиной 0.025 мм.

феррита появлялись микротрещины, размеры которых выходили за пределы разрешения оптического микроскопа.

Если исследуемую поверхность не подвергать травлению, то ее структура на электронограммах выражена весьма слабо, микротрещины резко обозначаются на практически бесструктурном фоне (рис. 25).

Микротрещины наблюдались как на границах раздела фаз, так довольно часто и в толще зерен феррита; поражения трещинами пластин цемента не наблюдались.

При увеличении нагрузки до 37 кг/мм^2 росли величина микротрещин и их число. При снятии растягивающей нагрузки, если деформация не выходила за пределы упругости, никаких признаков наличия трещин не наблюдалось. Таким образом, можно предположить, что микротрещины



Рис. 24. Структура нормализованной стали 30-ХГСА.



Рис. 25. Субмикроскопическая трещина на поверхности стали 30-ХГСА. Напряжение 16 кг/мм^2 , увеличение $\times 15\,000$.

при этом обратимо закрывались или же их размеры в ненапряженном состоянии выходили за пределы разрешающей способности электронного микроскопа.

Полученные в этих опытах результаты нуждаются в подтверждении. Несомненно, однако, что они получены при соблюдении необходимых предосторожностей и представляют интерес как для теории упругости, так и для молекулярной физики граничных слоев.

Возникновение микротрещин при напряжениях, не выходящих за пределы упругости, противоречит формальной теории упругости. В связи с этим можно высказать два предположения:

1. Микротрещины, обнаруженные электронным микроскопом, возникают при упругих деформациях из элементарных микротрещин или дефектов строения, существовавших ранее, лежащих за пределами разрешения электронного микроскопа.

2. Микротрещины возникают в решетке зерен или на их границах безотносительно к дефектам строения.

В обоих случаях макроскопическая теория упругости не в состоянии описать эти явления.

Как известно, теория упругости развита по отношению как к изотропным, так и кристаллическим телам. Однако учет структуры поликристал-

лических тел (величина зерен, их форма, состав, ориентация и т. д.), составляющий одну из важнейших глав механики деформируемых тел (см., например, [51]), обычно производится экспериментально и лишь как статистический результат влияния структуры на величину макроскопической характеристики упругости испытуемого образца в целом. Между тем условия возникновения микротрещин определяются микроскопическим и субмикроскопическим распределением напряжений в сложной неоднородной системе элементов структуры.

Аналогичное положение имеется в области исследования тепловых явлений при скин-эффекте: формальная теория скин-эффекта развита по отношению к металлу как изотропному, бесструктурному телу, поэтому явления «микроскин-эффекта» на элементах структуры не учитываются, а они, как можно показать, нередко способны играть крупную роль.

Таким образом, можно утверждать, что назревает необходимость развития новых областей знания: механики и физики элементов структуры твердых тел (стр. 262).

3.3. Мозаичное строение кристаллов

Учение о мозаичном строении кристаллов возникло в результате исследования отражения света поверхностью кристаллов. Оказалось, что поверхности естественных и искусственных кристаллов не дают строго однозначного зеркального отражения: процесс происходит так, как если бы кристалл и его поверхность были разделены на большое число блоков достаточно правильного кристаллического строения. Эти блоки, образующие «мозаику» кристалла, следует рассматривать не как участки идеальной решетки, а как в свою очередь реальные кристаллы, которые могут, например, содержать инородные включения в атомно-дисперсном состоянии. Блоки мозаики ориентированы, однако, приблизительно параллельно друг другу, так что ни внешний макроскопический вид, ни общая анизотропия свойств кристалла не нарушаются.

Величины максимальных угловых отклонений отдельных блоков сильно варьируют: для хорошо сформированных кристаллов, например алмаза, — около $2'$; каменной соли — $15'$.

Теория мозаичного кристалла, учитывающая глубину проникновения отраженного луча, уменьшение экстинкции (кажущегося поглощения), влияние величины блоков на величину интегрального отражения, была развита Дарвином и Мозли [52—54].

Наблюдения показывают, что встречается как грубая, так и тонкая мозаичная структура. В первом случае блоки имеют размеры 10^{-2} — 10^{-3} см, во втором 10^{-4} — 10^{-7} см.

Средний размер блоков по вычислениям Дарвина и Марка [55, 56] в случаях хорошо выраженной мозаики соответствует длине ребра ~ 1 мк. Эти данные находятся в хорошем согласии с толщиной слоев, установленной для кристаллов слоистой структуры (см. табл. 2 на стр. 51).

Недостатки строения в виде мозаичности структуры характеризуют, конечно, и поверхностные слои кристалла. Блоки мозаики выходят на поверхность монокристалла и определяют ее микро- или ультрамикрорегеометрический профиль *).

*) Геометрическая характеристика поверхности поликристаллического тела, например металла, определяется: 1) макрогеометрическими параметрами (включая сюда и так называемую «волпистость»); 2) микрогеометрическим профилем с дву-

Весьма интересно, что механическая обработка кристалла может приводить к очень значительным изменениям мозаики поверхности; например, мозаичность поверхности возрастает после полировки и может быть снижена травлением.

Возникновение мозаичной структуры может быть как первичным (при кристаллизации), так и вторичным (приобретенным). В первом случае мозаика возникает при росте кристалла, как погрешности ориентации зародышевых плоскостей, во втором — при пластических деформациях, при выделении и адсорбции инородных примесей в процессах разделения фаз и тому подобных явлениях. Так, например, Бургер считает, что возникновение мозаичности связано с образованием и переплетением кристаллических волокон.

Цвикки была высказана по вопросу о возникновении мозаики особая точка зрения, которая заслуживает более детального рассмотрения.

3.4. Трещины Цвикки

Для «идеально чистого» кристалла, строго говоря, погрешности строения имеются не только внутри кристалла, но и для всех элементов его фазовых поверхностей.

Теоретически в связи с исследованиями поверхностной энергии и процессов адсорбции на поверхностях ионных кристаллов было установлено [57], что верхняя кристаллическая плоскость кристалла находится на расстоянии, на несколько процентов меньшем от ближайшей к ней, чем это требует константа решетки. Причиной такого нормального к поверхности кристалла сокращения межионного расстояния является односторонняя деформация ионов поверхностного монослоя. Для галоидных солей K и Na это укорочение составляет от 3,4 до 8%; для NaCl оно равно 5%.

Расчеты показали, что, кроме указанного нормального, должно наблюдаться и тангенциальное уменьшение межионных расстояний для поверхностной кристаллической плоскости, чему препятствуют нижележащие кристаллические плоскости с нормальными константами решетки, свойственными ее внутренним частям. Благодаря этому возникает весьма значительное тангенциальное поверхностное напряжение. В табл. 1 приведен ряд данных, иллюстрирующих вышеизложенное [57].

Не подлежит сомнению, что описанные особенности атомной поверхностной структуры являются общими для всех кристаллов, не исключая и металлические. Вероятно, они еще более выражены для ребер и углов кристалла, а также для кристаллов особо малых размеров.

Таким образом, благодаря наличию тангенциального поверхностного напряжения свободная поверхность ионного кристалла стремится сократиться. Цвикки [58], рассматривая устойчивость поверхностного слоя кристалла по отношению к этому напряжению, развил теорию, которая приводит к заключению о возникновении в кристалле системы трещин (трещины Цвикки), разделяющих кристалл на блоки и образующих *паутинную вторичную структуру кристалла*, которая в определенных условиях может вырождаться в обычную мозаичную структуру.

мя «архитектурными» формирующими его факторами: видом механической обработки и характером металлографической структуры; 3) ультрамикроскопическим профилем отдельных зерен (кристаллитов) в связи с мозаичностью их структуры (см. также стр. 59 и 61).

Он принимает, что при возникновении под действием тангенциального напряжения разрывов поверхности и образовании системы щелей энергия новых поверхностей, их ограничивающих, возникает за счет освобождающейся энергии сокращения. Эта точка зрения термодинамически влечет за собой молчаливо принимаемое, вероятное, но не доказанное требование, чтобы энергия слабо асимметричной системы была меньше, чем ее энергия

Т а б л и ц а 1

	NaF	NaCl
Постоянная решетки внутри кристалла, Å	2,3	2,86
Постоянная решетки свободной кристаллической плоскости, Å	2,20	2,69
Уменьшение постоянной решетки в поверхностном слое нормально к поверхности, %	3,4	5,0
Тангенциальное уменьшение постоянной решетки свободной кристаллической плоскости, %	4,5	6,0
Тангенциальное напряжение в поверхностном ряду ионов, ∂n . . .	5100	3000

в симметричном состоянии; только при этом условии можно ожидать самопроизвольного развития «трещин Цвикки» и паутиной структуры кристалла.

Расчеты Цвикки приводят его к заключению, что, например, для NaCl расстояния между трещинами соответствуют 35, а глубина их — 20 периодам повторяемости решетки; таким образом, в поверхностном слое кристалла образуются блоки, в которых число ионных пар имеет порядок 10 000.

Процесс разделения кристалла на блоки указанных размеров распространяется на весь кристалл в целом, так как к образующимся свободным поверхностям блоков, а также к поверхностям внутренних дефектов строения и пустот кристалла, конечно, в свою очередь следует отнести описанный механизм образования «трещин Цвикки».

Теория Цвикки вызвала ряд возражений, особенно со стороны Смекала, а также Бургера, Бакли, Орован и др. Дискуссия касалась главным образом абсолютной величины принимаемого теорией тангенциального сокращения поверхности ([59], стр. 795), величины блоков [60], механизма их возникновения [61], возникновения мозаичных структур за счет действия постоянных диполей [62, 63] и т. д.

3.5. Пустоты Смекала

Имеется ряд убедительных данных в пользу того, что в реальных кристаллах существует особый вид дефектов строения в виде незамещенных узлов, пробелов или пустот решетки. Такого рода дефекты (в прямом смысле этого слова), отмечавшиеся особенно Смекалом, характеризуются отсутствием одного или даже значительной группы соседних атомов (ионов) там, где их наличие предписывается периодом повторяемости идеальной решетки (рис. 17, δ). Таким образом, внутри кристалла возникает

ряд свободных микрообъемов, в пространственном распределении которых нередко можно усмотреть известную закономерность.

Эти дефекты, которые мы будем называть «пустотами Смекала», обладают, конечно, присущей им внутренней поверхностью, характеризующейся всеми свойствами (в том числе и недостатками) любой свободной поверхности кристалла.

«Пустоты Смекала» не являются герметически замкнутыми полостями; как показывает опыт *), возможно проникновение в них инородных веществ, например воды или органических молекул. Сам факт наличия системы пустот, а особенно процессы заполнения их инородными атомами или молекулами, сопровождаемые процессами адсорбции, могут оказывать на физические свойства кристаллов глубокое влияние.

Возникновение пробелов в кристаллической плоскости ионной решетки типа каменной соли можно рассматривать как удаление из решетки одного или двух соседних ионов. При этом можно рассчитать работу образования соответствующего дефекта решетки. Так, по Смекалу алгебраическая сумма работ образования элементарного пробела решетки NaCl при удалении пары соседних ионов, включающая затраты энергии на преодоление электростатических и ван-дер-ваальсовых сил, а также выигрыш энергии за счет борновского отталкивания и эффекта поляризации, составляет $16,2 \cdot 10^{-12}$ эрг. Величина эта мало изменяется для указанной группы кристаллов и составляет $(13,9 \div 20,4) \cdot 10^{-12}$ эрг.

3.6. Слоистые структуры

Регулярные слоистые структуры известны у многих кристаллов. В большинстве случаев они относятся к категории первичных структур,

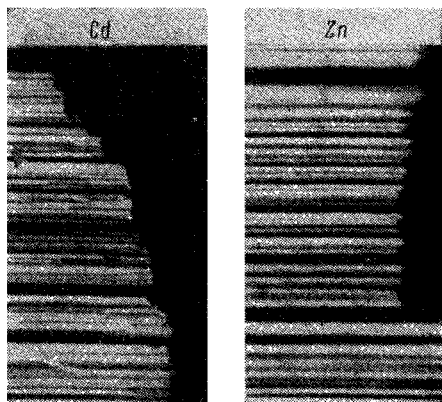


Рис. 26. Слоистое строение кристаллов Cd ($\times 700$) и Zn ($\times 800$) [63].



Рис. 27. Плоскость раскола кристалла Bi, образованного из расплава.

возникающих при росте кристалла. Особенно хорошо выражены они у монокристаллов Zn и Cd и их сплавов (рис. 26). При кристаллизации Zn из его паров (в присутствии водорода) или Zn с добавкой Cd из расплава возникают структуры, наблюдаемые непосредственно микроскопически или после

*) Например, поглощение инфракрасных лучей.

травления в виде ряда чередующихся слоев со средней толщиной около $0,8 \pm 0,1$ мк. Явление это, видимо, представляет собой общее свойство металлов гексагонального строения, причем ориентация плоскостей ламеллярной структуры, как показывают наблюдения, определяется плоскостями роста.

Весьма детально после первой работы Гэца [64] были исследованы слоистые структуры Вi в связи с предположением ([59], стр. 832), что они выражают собой вторичную структуру Цвикки с большой ретикулярной плотностью кристаллических плоскостей. Слоистые и весьма правильные структуры кристаллов Вi отчетливо наблюдаются лишь после раскола по плоскости спайности (перпендикулярно к длинной диагонали ромбоэдра). Они возникают в виде трех групп слоев (рис. 27) толщиной $1,4 \pm 0,2$ мк, пересекающихся под углом 60° .

Тонкие и весьма правильные слоистые структуры вторичного происхождения (механического или термического) самопроизвольно или искусственно возникают, например, в кристаллах хлористого калия, полевого шпата, опала и т. д.; см. табл. 2 ([59], стр. 795).

Таблица 2
Средняя толщина слоев правильных слоистых
кристаллических структур

Вещество	Кристаллическая система	Плоскость слоистой структуры	Толщина слоя, мк
Благородный опал	Ромбическая	(111)	0,15—0,33
Лейцит $KAlSi_2O_6$	Тетрагональная	(110)	0,25—0,70
$KClO_3$	Моноклиная	(001)	0,22—0,80
Вi	Ромбическая	(111)	$1,1 \pm 0,2$
Cd	Гексагональная	(001)	$0,8 \pm 0,1$
Zn (сублимированный)	»	(001)	0,8

3.7. Инородные включения

К порокам строения кристаллов относятся также разнообразные включения в решетку инородных веществ *). Присутствие чуждого атома в кристаллической решетке вызывает нарушение регулярности ее строения (рис. 28).

Инородные включения могут возникать в результате выделения внутри кристаллов микроскопических и ультрамикроскопических частиц различных веществ, механизм появления которых может быть весьма различен. Они могут иметь первичное происхождение, когда образование частиц сопровождается процессами роста, как, например, в случаях включений маточного раствора, или же возникать в результате разнообразных вторичных процессов, включая и искусственное введение внутрь кристалла тем или иным методом тех или иных веществ. Явление инородных включений в решетку весьма распространено среди естественных кристаллов; так, окраска большинства природных минералов объясняется наличием ультрамикроскопических включений.

*) Помимо инородных включений существуют и другие нарушения порядка в расположении атомов на поверхности кристалла; см., например, [65—69].

Есть основания считать, что ультрамикроскопические частицы или пузырьки газа располагаются внутри кристаллов *вдоль невидимых разрывов и трещин кристаллической решетки* (на некоторых средних расстояниях друг от друга; для NaCl, например, на расстоянии ~ 2 мк). Поэтому исследование пространственного распределения инородных включений представляет значительный интерес с точки зрения изучения ультрамикроскопических дефектов строения кристаллов. Исследования эти основаны на изучении рассеяния света частицами (эффект Тиндаля), причем цвета рассеянных лучей, согласно теории Ми, определяются как оптическими константами частиц, так и их величиной. Представление о форме ультрамикроскопических частиц можно получить, исследуя интенсивность рассеянного света и характер его поляризации [70].

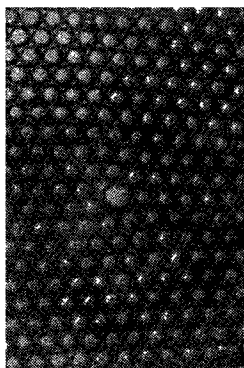


Рис. 28. Модель кристаллической решетки, искаженной вследствие наличия в ней чуждого атома.
(По У. Брэггу.)

На рис. 29 приведены фотографии конуса Тиндаля в кристаллах NaCl, содержащих включения частиц BaCl₂ и полученных из расплава при наличии примеси этого вещества в концентрации 0,002 %. На основании этих снимков можно сделать заключение, что частицы двухлористого бария, рассеивая падающие на них лучи, делают видимой

геометрическую форму поверхностей, на которых они расположены.

Исследования такого рода показали, что включения инородных частиц в кристаллах могут располагаться по произвольным кривым поверхностям, а также по плоскостям спайности, скольжения и двойникования.

Для исследования строения реальных кристаллов, помимо прямых оптических методов, значительный интерес представляют *методы окрашивания* кристаллов; в их основе лежат фотоэлектрические и фотохимические процессы («субтрактивное» окрашивание), а также процессы воздействия на кристалл металлических паров («аддитивное» окрашивание). Активными в отношении окрашивания являются ультрафиолетовые и рентгеновские лучи, а также радиоактивные излучения. Фото-физико-химические процессы протекают на свободных поверхностях кристалла, ограничивающих дефекты его строения; именно здесь и образуются продукты (более или менее стабильные) такого рода реакций.

Исследованию этих явлений, особенно для кристаллов щелочно-галогенидных соединений, было посвящено значительное число ра-

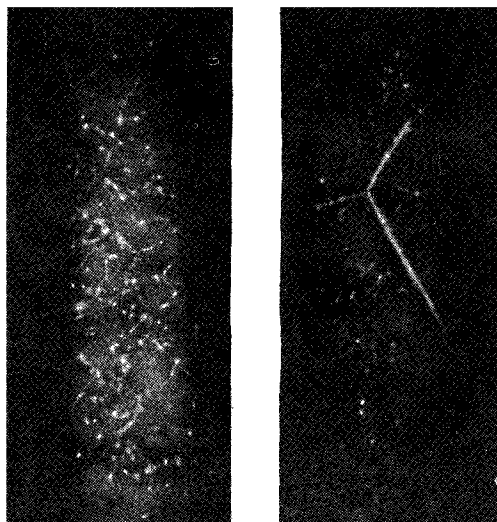


Рис. 29. Конус Тиндаля в синтетическом кристалле NaCl, возникшем из расплава, содержавшего BaCl₂. Края фотографий параллельны граням куба. $\times 220$.

бот *). Absorbция света в таких кристаллах приводит к внешнему фотоэлектрическому эффекту и фотохимическим реакциям. Аналогично фотопроводящим кристаллам, в которых дефекты решетки характеризуются понижением работы выхода электрона, в щелочно-галогидных кристаллах под действием света происходит переход электрона от аниона к катиону, т. е. переход от ионной к атомной паре. Каждому поглощенному кванту соответствует образование одного «центра окрашивания», роль которого, видимо, играют атомы щелочного металла. Такой процесс в решетке является, однако, обратимым, причем возвращение к исходному состоянию сопровождается флуоресценцией.

Воздействие парами щелочных или щелочноземельных металлов на кристаллы щелочно-галогидных солей приводит к их окрашиванию, в точности соответствующему (в отношении спектральных характеристик, зависимости от дефектов строения и влияния температуры) фотохимическому окрашиванию. Различие заключается в большей стабильности центров окрашивания, полученных под воздействием металлических паров. В результате термического слияния центров окрашивания внутри кристалла образуется металлический золь, состоящий из коллоидных частиц величиной около 10—80 мкм **) и, следовательно, ультрамикроскопически видимых.

Выделение металлического золя происходит в субмикроскопических полостях и трещинах кристалла. Поэтому пространственное распределение металлических коллоидных частиц, видимое благодаря рассеянию ими пучка лучей, дает наглядную и точную картину пространственного распределения и геометрической формы тончайших невидимых дефектов строения кристалла.

На рис. 30 приведены фотографии кристаллов NaCl различного происхождения, аддитивно окрашенных парами Na, полученные при прохождении через них пучка лучей.

На их основе можно сделать заключение, что характер тонких дефектов строения этих кристаллов различен: в чистом синтетически полученном кристалле (рис. 30, а) самопроизвольно образовались трещины параллельно плоскостям скольжения ромбо-додекаэдра; естественные кристаллы из Вилички (рис. 30, б), из Бахмута (рис. 30, в) и Гейльбронна (рис. 30, г) характеризуются сложным распределением дефектов строения.

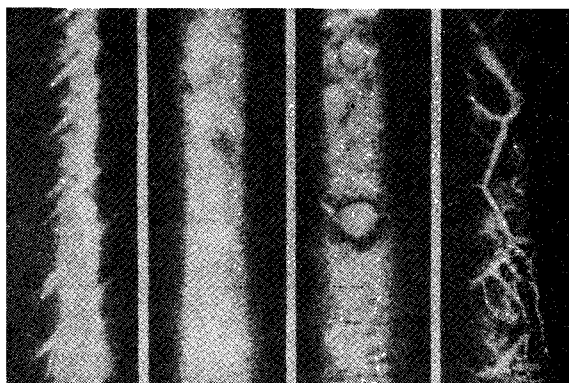


Рис. 30. Эффект Тиндаля в кристаллах поваренной соли, аддитивно окрашенных натрием. $\times 107$.

*) См., например, литературу, приведенную в статье Смекала ([59], стр. 836—851).

**) Величина частиц вычислена на основе теории Ми, а также оптических констант кристалла и металлических включений.

§ 4. ФАЗОВЫЕ ПОВЕРХНОСТИ РЕАЛЬНОГО МЕТАЛЛА

Поверхность металла уже при микроскопическом ее изучении представляется образованием чрезвычайно сложным. Рельеф поверхности при таком методе изучения прежде всего определяется видом обработки, которой подвергся металл (рис. 31).

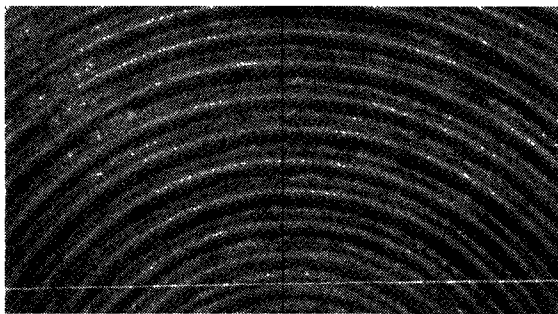


Рис. 31. Поверхность серебра после обточки [71].
Увеличение $\times 50$.

Если, однако, увеличивая разрешение, например, с помощью электронного микроскопа выйти за пределы геометрических размеров неровностей поверхности, возникающих в результате механической обработки, то можно убедиться, что картина рельефа поверхности, будучи не менее, если не более сложной, определяется уже только кристаллическим строением металла (рис. 32).

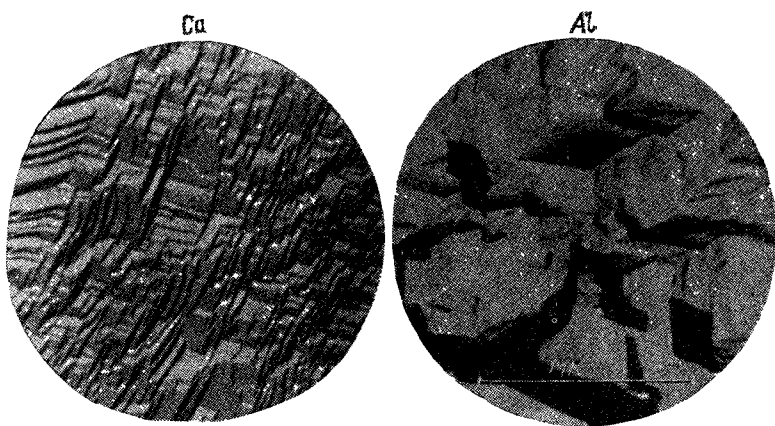


Рис. 32. Поверхность меди и алюминия. Снимки получены на электронном микроскопе [50].

Если, наконец, мы имели бы возможность увеличить изображение поверхности металла в миллионы раз, то перед нами возникла бы очень сложная, хотя и более регулярная картина атомно-электронного строения (рис. 33) поверхности кристаллического зерна.

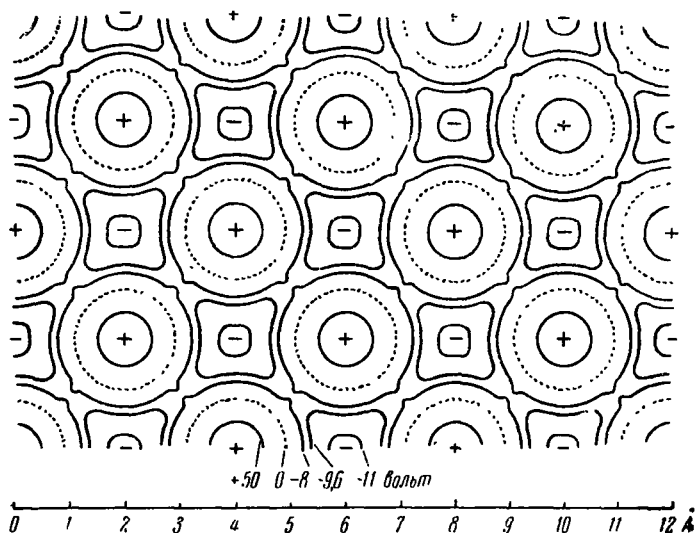


Рис. 33. Потенциальное поле поверхности алюминия [72]. Показаны значения потенциала некоторых изолиний.

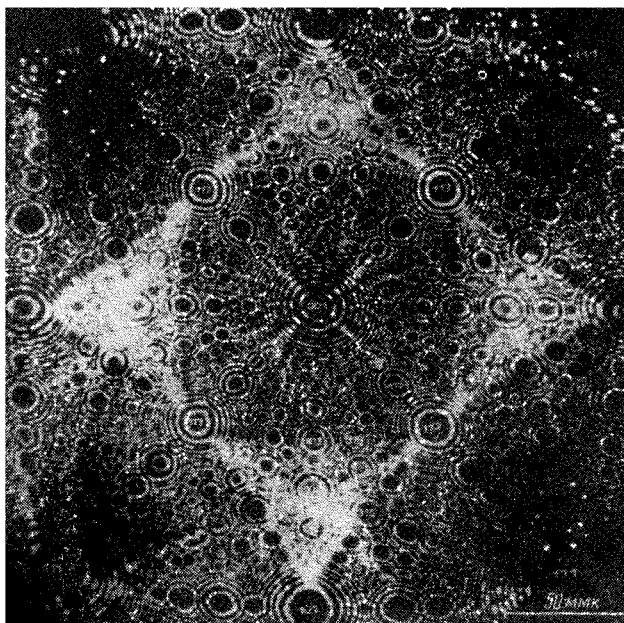


Рис. 34. Ионограмма атомной структуры почти идеального кристалла платины, полученная с помощью ионного микроскопа Е. Мюллера. Энергия ионов $21,3 \cdot 10^3$ эв; $p_{\text{He}} = 10^{-3}$ торр; $T = 21^\circ$ К. Радиус круга соприкосновения острия платиновой иглы $r = 0,17$ мкм. Светлые области соответствуют меньшей величине r и большему увеличению, чем показано на снимке ([73], стр. 522).

С помощью построенных в последнее время электронного, а затем и ионного проекторов, дающих увеличение в 500 и более тысяч раз,



Рис. 35. Структура монокристаллического слоя сплава меди и золота, полученная с помощью электронного микроскопа. Стадия перехода от структуры CuAuI к структуре CuAuII . Светлые линии соответствуют границам фаз, перпендикулярным к плоскости слоя; их период повторяемости равен $20 \text{ \AA}$ ([73], стр. 364).

удается получить снимки, позволяющие видеть атомную структуру твердого тела. На рис. 34 показан снимок, полученный с ионным проектором, а на рис. 35 — снимок, полученный с электронным проектором.

Обратимся теперь к последовательной характеристике свойств поверхности металла с точки зрения указанных выше трех масштабов измерения.

4.1. «Внешняя» и «внутренняя» поверхности

Фазовую поверхность всякого образца металла можно условно разделить на две переходящие одна в другую области: *внешнюю* (видимую) и *внутреннюю* поверхности. Первая из них лежит в границах номинальной поверхности, определяемой макрогеометрическими параметрами данного образца металла; она доступна для прямого механического или оптического исследования и может быть охарактеризована, например, по ее кристаллическому строению, микрогеометрическому профилю и ряду физических

свойств. Внутренняя фазовая поверхность металла, недоступная для прямых исследований, образована внутри объема, занимаемого металлом, системой разнообразнейших дефектов его строения, коммуницирующих между собой.

Между внешней и внутренней фазовыми поверхностями металла не существует никакой физической границы — одна непосредственно переходит в другую. Устья многочисленных микрощелей и трещин различной геометрической формы, существующие в массе металла и выходящие на его внешнюю поверхность, служат такой областью перехода.

4.2. Техническая чистота и качество поверхности

Геометрическая характеристика структуры внешней поверхности металла в связи с основными видами ее технологической обработки и износостойкостью, классификация «качества поверхности» по классам «чистоты» и соответственная стандартизация составляют, как известно,

содержание обширной, хорошо разработанной и автономной области технического знания *).

Получение геометрических характеристик профиля, таких как высота и шаг (длина) волны, среднее квадратичное отклонение от средней линии

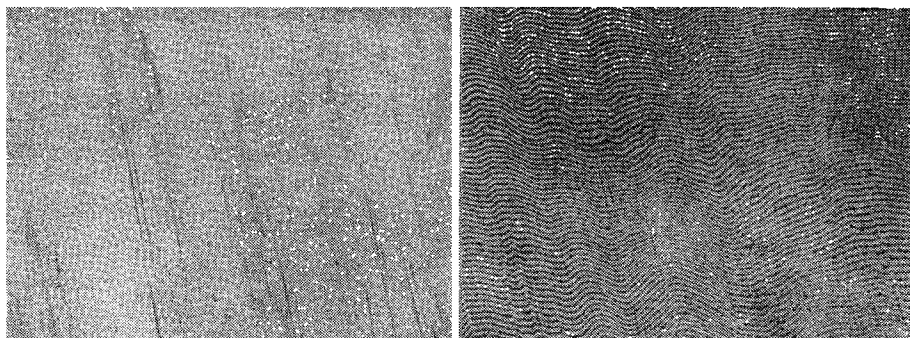


Рис. 36. Фотографии зуба шестерни, полученные с помощью обычного микроскопа (слева) и микроинтерферометра (справа). $\times 50$.

($H_{ск}$), максимальная высота неровностей ($H_{макс}$), средняя из максимальных высот неровностей ($H_{ср}$), кривая опорной поверхности, достигается

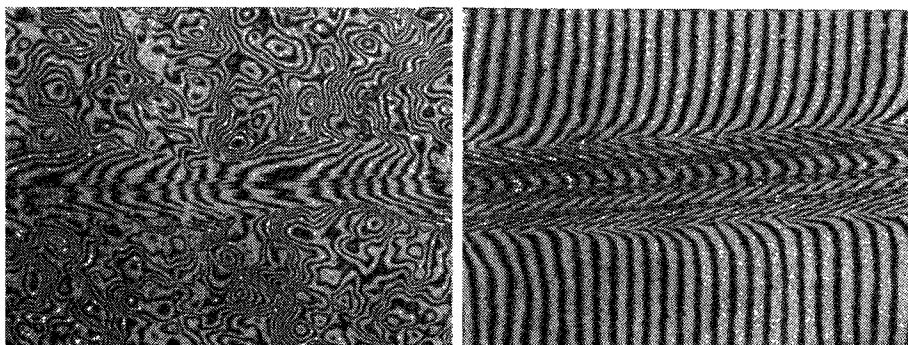


Рис. 37. Поверхность Al, полированного электролитически (слева) и механически (справа); первая имеет много небольших выступов и впадин, вторая — весьма гладкая. $\times 65$. На обеих поверхностях виден след, оставленный сферическим ползуном [78].

с помощью механических и оптических приборов (профилометров и интерферометров).

Методы интерферометрии оказывают неоценимые услуги при исследовании качества поверхностей высоких классов и первых признаков их износа [78]. На рис. 36 сопоставлены в равных условиях увеличенные снимки одной и той же поверхности, полученные с помощью обычного

*) Одной из хороших книг в этой области является монография [74]. Имеется ее русский перевод, однако целесообразно пользоваться немецким оригиналом ввиду редкой безграмотности перевода. См. также [75—77].

оптического и интерферометрического микроскопа (микроинтерферометра). На рис. 37 приведены интерферограммы поверхности алюминия, электролитически и механически полированного. Предел точности таких измерений определяется чувствительностью указанных приборов, что соответствует наивысшему (14-му) классу чистоты, т. е. $H_{\text{сн}} \cong 0,01 \text{ мк}$.

Измерения такого рода на пределе чувствительности методов связаны со значительными трудностями и требуют разработки специальных

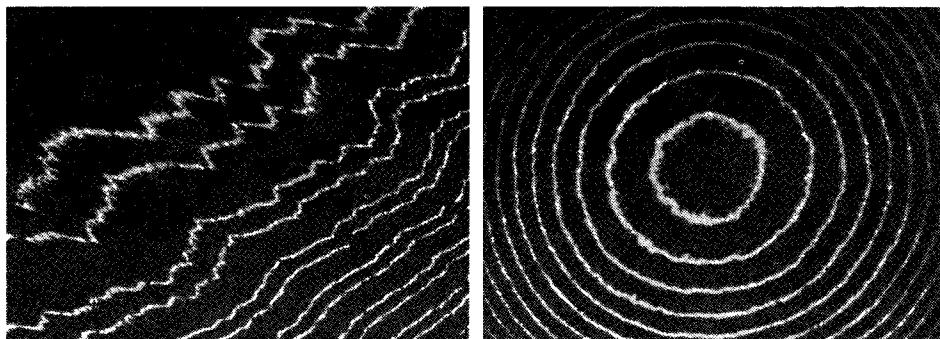


Рис. 38. Картины интерференции для полированной поверхности алмаза (слева) и стеклянной линзы (справа), полученные методом многократной интерференции [79, 80].

методов исследования. Так, например, Толанский [79] для характеристики полированных поверхностей алмаза, кварца и стекла применил метод многократной интерференции в тонком слое постороннего вещества, предварительно нанесенном на исследуемую поверхность (рис. 38). Такой метод возможен потому, что адсорбционный слой (полученный, например, осаждением из паров) точно воспроизводит микрогеометрический



Рис. 39. Мультимолекулярный адсорбционный слой точно воспроизводит микрогеометрический профиль поверхности.

профиль поверхности (рис. 39); ступеньки на исследуемой поверхности высотой в несколько ангстрем хорошо воспроизводятся осажденным слоем толщиной в несколько сотен ангстрем.

Таким образом, характеристика поверхностей, имеющих отклонения от идеальной плоскости меньше указанной выше предельной величины (равной ~ 100 диаметрам невозбужденного атома водорода), мало достоверна или невозможна.

За пределами чувствительности указанных методов лежит еще целая область шероховатости поверхностей, характеризующихся «ультрамикрогеометрическими» профилями, параметры которых по порядку величины приближаются к размерам молекул и атомов ($10^{-6} - 10^{-8} \text{ см}$). Эта категория поверхностей, которая могла бы соответствовать по крайней мере трем классам предельной чистоты (15, 16 и 17), представляет существенный интерес для физико-химии твердых поверхностей. Следует также иметь

в виду, что субмикроскопическое геометрическое строение характеризует и все грубые, полустрые и чистые поверхности, так как их микрогеометрический профиль обладает и тонкой субмикроскопической структурой.

Распределение неровностей поверхности нередко носит приблизительно периодический характер, чему способствует цикличность многих методов холодной обработки металла (точение, строгание, фрезерование и т. д.). В связи с этим возможен гармонический анализ профиля поверхности на основе общей теоремы Фурье:

$$y = A + \sum_{\omega=1}^n a_{\omega} \sin(\omega x + \varphi_{\omega}) + \sum_{\omega=1}^n b_{\omega} \sin(\omega x + \varphi_{\omega}) + \sum_{\omega=1}^n c_{\omega} \sin(\omega x + \varphi_{\omega}),$$

где частоты ω каждого из членов суммы кратны друг другу, амплитуды a_{ω} , b_{ω} , c_{ω} существенно различаются по порядку величины, а слагаемые

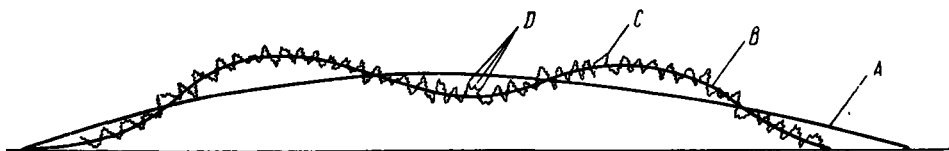


Рис. 40. Схема основных видов отступлений реальных поверхностей от идеальной плоскости: *A* — макроскопические нарушения, *B* — волнистость поверхности, *C* — микроскопические неровности, *D* — ультрамикроскопические неровности.

в правой части уравнения выражают: второе — волнистость, третье и четвертое — соответственно микроскопический и ультрамикроскопический профиль поверхности (рис. 40). Если волнистость, как нередко случается, носит более или менее правильный синусоидальный характер, то она играет роль основной гармоник, а гармонические составляющие микроскопического и ультрамикроскопического профилей соответствуют двум группам «обертонов».

4.3. Кристаллическая структура

Вторым главным источником сведений о строении поверхности металла служат металлографические исследования полированных поверхностей (шлифов). В этой области накоплен богатый материал о структурных формах металлических фаз, их превращениях, способности кристаллических зерен к химическим реакциям, данные о связи физических свойств металла с особенностями его структуры и т. д. Эта совокупность сведений выразит, как известно, содержание целой автономной области физико-технического знания — инженерного металловедения. В настоящей монографии невозможно даже кратко охарактеризовать указанный обширный материал. Поэтому ниже по вопросам кристаллического строения металлов и методам его исследования мы ограничились лишь несколькими краткими замечаниями и отсылаем читателей к обширной литературе в этой области [81, 82].

Наглядную картину структуры поликристаллической поверхности и механизма ее образования в процессе роста кристаллов по мере возникновения центров кристаллизации дает двумерная модель изотермической кристаллизации, разработанная Б. В. Старком, И. Л. Миркиным и А. Н. Романским (рис. 41) [83]. Эта схема представляет для нас

особый интерес, так как довольно правдиво передает картину строения граничного слоя полярного вещества в виде системы плоских (двумерных) кристаллов на поверхности твердого тела.

Исследование кристаллического строения поверхности твердых тел в настоящее время ведется весьма различными методами: химического

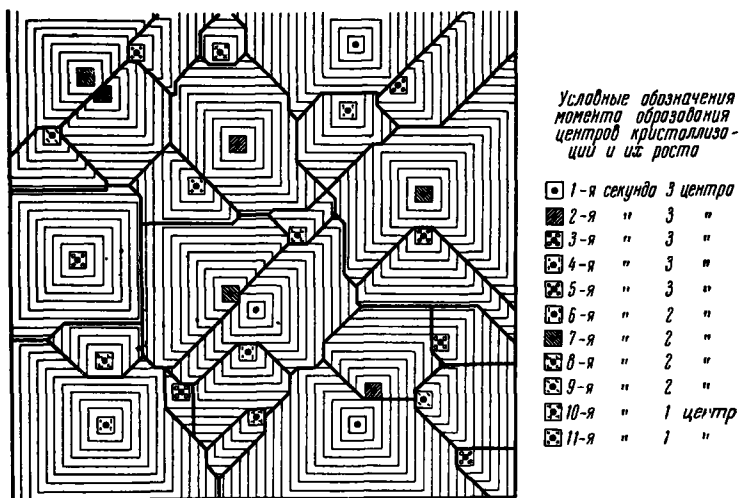


Рис. 41. Двумерная модель изотермической кристаллизации кристаллов «квадратной симметрии». На основании заданной скорости образования центров кристаллизации соответствующие им точки наносились в произвольных положениях. Рост кристаллов изображался вычерчиванием квадратов, увеличивающихся на одинаковые отрезки за 1 сек, до встречи «граней».

воздействия на поверхность в сочетании с микроскопическим ее исследованием, электронографическим, магнитометрическим и ультразвуковым методами. В последнее время успешно развиваются эмиссионный

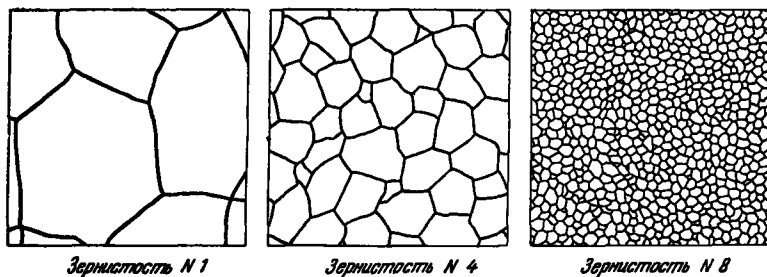


Рис. 42. Величина зерен по шкале зернистости. Отношение средних площадей зерен на рисунке: 64 : 8 : 0,5. Масштаб: 60 мк в 1 см.

и теневой методы контактной микрорентгенографии, применяемые для определения химической природы элементов структуры.

Пределом металлографических исследований до последнего времени служила разрешающая способность оптического микроскопа, т. е. длина волн видимой части спектра, что соответствует десятым долям микрона. В связи с этим, например, шкала зернистости (рис. 42) сталей ограничена,

как известно, 12 номерами зерна с линейными размерами порядка нескольких микрон, что соответствует площади зерна около 20 мк^2 (см., например, [84]).

Таким образом, за указанной границей находится обширный класс мелких кристаллов, естественным пределом которого является элементарная атомная ячейка. Существование таких высокодисперсных кристаллических структур было подтверждено методами электронной микроскопии и дифракции электронов, что способствовало разъяснению строения межкристаллических прослоек и поверхностного «аморфного» слоя Бейльби.

4.4. Связь между микрокристаллическим и микрогеометрическим строением

Из вышеизложенного очевидно, что должна существовать вполне определенная связь между зернистым (кристаллическим) строением поверхности металла и ее микрогеометрией как результатом механической обработки. К сожалению, такого рода сведений в литературе почти нет. Между тем для молекулярной физики граничных слоев они необходимы, например, при рассмотрении формирования молекулярной или атомной структуры граничного слоя на шероховатой поверхности и заполнения слоем микрогеометрического профиля.

Можно различать два основных случая:

а) высокодисперсные фазы, когда мелкие кристаллиты «формируют» элементы микрогеометрического профиля (рис. 43, а);

б) крупнодисперсные фазы (рис. 43, б), когда отдельные крупные зерна образуют поверхность металла и

определяют, каждое в пределах своей поверхности, микрогеометрический профиль, образованный вихиналями*) и дефектами поверхности, возникшими в результате ее хрупких и пластических разрушений.

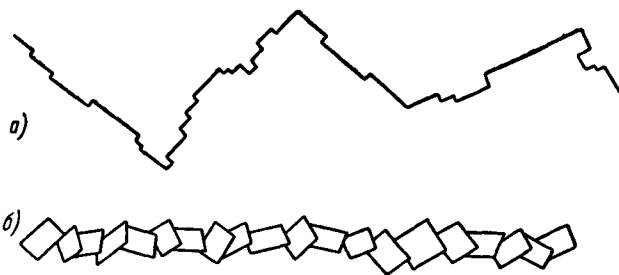


Рис. 43. Схема микрогеометрического профиля поверхности в случаях крупно- и мелкокристаллического ее строения.

4.5. Микростереометрия поверхностей

Первые шаги в микростереоскопии и микростереометрии поверхностей были сделаны В. И. Саркиным [71]. Им разработаны основы теории метода и соответственная аппаратура. Саркин, однако, не ставил задачу сопоставления кристаллического и геометрического строения поверхностей, а решил другую, также весьма важную проблему. Он показал, что, исследуя в стереокомпараторе два стереоскопических снимка поверхности и задавая последовательно значения разности продольных параллаксов (которая выражает заданную высоту H точки над условным нулевым уровнем поверхности), можно получить изолинии точек поверхности, находящихся на высотах $H_1, H_2, H_3, \dots$ от нулевого уровня. С помощью метода

*) Зародышевые элементы структуры поверхности.

Саркина, таким образом, может быть вычерчен «микротопографический план» поверхности твердого тела, аналогичный топографической карте местности, получаемой из геодезических измерений (см., например, рис. 44). Как будет показано ниже, подобные «планы» поверхности имеют

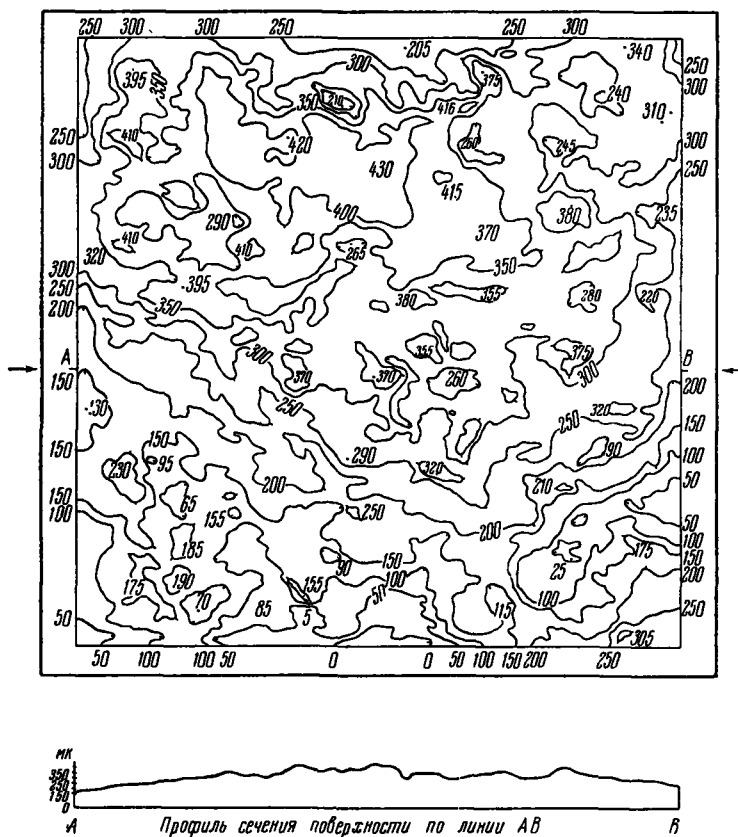


Рис. 44. Микротопографическая карта корродированной поверхности железа. $\times 70$.

существенное значение при рассмотрении некоторых физических вопросов: граничного трения, например при изучении смешанного режима смазки: граничного и гидродинамического.

Стереоскопия поверхностей возможна также с помощью электронных, рентгеновских и ультразвуковых волн.

Методы получения стереоэлектроннограмм аналогичны методам оптической стереометрии: это или метод наклона поверхности объекта на предельный угол конвергенции или (что реже применяется) метод наклона пучка лучей (электронов) по отношению к поверхности объекта. На рис. 45 приведена стереоэлектроннограмма шлифованной поверхности металла.

Метод получения стереорентгенограмм, как метод рентгеновской дефектоскопии, основан на обычном способе «двойного снимка», применяемом для определения глубины нахождения дефекта.

Метод получения ультразвуковых стереограмм сделался принципиально возможным благодаря тому, что С. Я. Соколову удалось реали-

зовать ультразвуковой микроскоп, дающий видимое изображение. Такой метод следует рассматривать как метод ультразвуковой стереодефектоскопии.

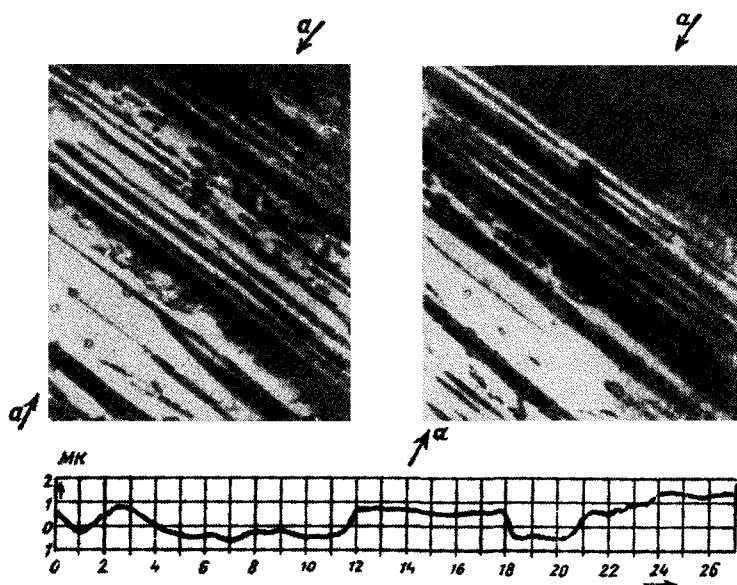


Рис. 45. Стереоскопический снимок тонко шлифованной поверхности, полученный с помощью электронного микроскопа, и микропрофиль поверхности по линии aa .

Все три метода находятся в самых начальных стадиях развития. Разрешающая способность их различна: для ультразвукового микроскопа — 10 мк, для электронного микроскопа — десятки ангстрем, для рентгеновских лучей — ангстремы.

4.6. Физическое состояние поверхностных слоев

Обратимся теперь к рассмотрению тех различий в физических свойствах металла, которые всегда имеются между его поверхностными слоями и объемом.

Эти различия минимальны лишь в том практически нереальном случае, когда поверхность металла никогда не вступала во взаимодействие с внешней средой и еще не подвергалась тем или иным (механическим или термическим) видам обработки. Но даже и в этих гипотетических условиях ювенильная поверхность металла на границе с вакуумом должна иметь некоторые структурные особенности кристаллических решеток зерен, а главное, должна являться носителем значительного неизрасходованного запаса свободной энергии и, следовательно, обладать особо высокой адсорбционной способностью.

Если же металл подвергается механической обработке, то свойства и структура его поверхностных слоев коренным образом изменяются. Характер этих изменений, распространяющихся нередко на значительную глубину до нескольких микрон, зависит от исходных свойств металла, от метода механической обработки и ее режима. При абразивном способе

обработки, особо высокой степени дисперсности абразива и чрезвычайно малых скоростях резания достигается получение поверхностей наивысшего класса технической чистоты при минимальной толщине деформированного слоя, которой, с технической точки зрения, даже можно пренебречь.

Основной причиной нарушения объемных свойств металла в его поверхностных слоях является напряженное состояние, влекущее за собой пластические деформации и повышение температуры. Пластические деформации сопровождаются пластическим течением металла, размазыванием его по поверхности, что приводит к полному разрушению начальной структуры и образованию слоя деформированных зерен.

Повышение температуры может иметь своим последствием: а) образование нитридов, обезуглероживание металла, карбидов; б) фазовые превращения структуры *); в) возникновение остаточных механических напряжений.

Особый интерес представляют свойства полированных поверхностей, которые, как оказалось, обладают целым рядом особенностей. Бейльби [85], по-видимому, был одним из первых, кто обратил внимание на эти явления. Он обнаружил значительное повышение химической стойкости таких поверхностей и предположил, что они имеют беспорядочное атомное строение.

Дальнейшие исследования [86] показали, что полированные поверхности обладают иными физическими свойствами по сравнению со свойствами поверхности того же металла, прошедшего иную обработку. Это касается способности к растворению, фотоэлектрических свойств, контактной разности потенциалов, твердости и т. д. Такие поверхности способны растворять мелкие кристаллы чуждого им металла [87]. Процесс при этом течет как диффузионный, наподобие (по образному сравнению Шмальца) растворению кристаллика NaCl, помещенного на поверхность влажной фильтровальной бумаги.

Рентгеновские и электронографические исследования [88—91] полированных поверхностей приводят к заключению, что слои Бейльби, толщина которых колеблется в широких пределах от 10^{-3} мк до нескольких микрон, построены из большого числа беспорядочно расположенных и чрезвычайно мелких кристаллов, размером всего в несколько элементарных ячеек. Такое заключение, несмотря на некоторую неопределенность результатов измерений из-за слабости и диффузности дифракционных колец, кажется правдоподобным. Аморфным, следовательно, является не металл, что трудно было бы примирить с современной точкой зрения на строение твердых тел, а его высокодисперсная кристаллическая структура. В этом смысле первоначальная гипотеза Бейльби находит подтверждение. Отсюда можно сделать заключение, что особые физические свойства полированных поверхностей объясняются их высокодисперсным кристаллическим строением.

С точки зрения физических свойств поверхности особый интерес вызывают два явления: высокодисперсное строение слоев Бейльби и наличие слоев металла, построенных из зерен с искаженными кристаллическими решетками.

Первое явление связано с чрезвычайно сильным развитием в слоях Бейльби фазовых поверхностей металла и, следовательно, с интенсифи-

*) Например, Дьяченко наблюдал, что сталь, имевшая строение мартенсита, после шлифовки в поверхностном слое получила строение аустенита; под этим поверхностным слоем находилась структура тростита и лишь за ней — первоначальная структура мартенсита.

кацией всех физико-химических процессов, протекающих на таких поверхностях. Слои Бейльби характеризуются повышением «объемной» плотности свободной энергии фазовых поверхностей элементов структуры. Так, например, в основе повышенной твердости слоев Бейльби лежит механизм дисперсионного твердения, непосредственно связанный с сильным развитием межфазных взаимодействий кристаллитов.

Второе явление также связано со значительным изменением запаса энергии поверхности металла. Искажение строения кристаллической решетки, выражающееся в изменении ее межатомных интервалов и происходящее за счет работы внешних сил, эквивалентно увеличению запаса потенциальной энергии в поверхностных слоях металла. Такие поверхности, в частности, характеризуются значительным повышением их адсорбционного потенциала.

На эти важные термодинамические особенности реальных поверхностей технического металла уже давно обращал внимание П. А. Ребиндер. Им же был получен ряд экспериментальных доказательств такого рода эффектов.

М. С. Белецкому особенно наглядно удалось продемонстрировать указанные свойства металлических поверхностей на примере алюминия: рекристаллизованный алюминий в отсутствие, следовательно, каких-либо искажений зерен, образующих структуру его поверхности, практически не адсорбирует стеариновую кислоту. Тот же алюминий после деформации (растирание алюминиевой пудры в ступке) дает на электронограммах ясную картину адсорбции этой кислоты [263].

4.7. Физическая чистота поверхности. «Ювенильная» поверхность

Лишь при условии полного отсутствия на поверхности твердого тела (металла) чуждых ему атомов и молекул поверхность твердого тела может быть признана «физически чистой», или «ювенильной» [92]. Физико-химические свойства ювенильных поверхностей интересны и необычны ([93], стр. 46). Например, стальные ювенильные поверхности обладают коэффициентами трения скольжения, неизвестными в технике и достигающими многих единиц, легко амальгамируются (Бриджмен); такие поверхности обладают характеристическими оптическими константами, собственными значениями контактных потенциалов, особыми химическими и каталитическими свойствами.

Поверхность твердого тела со свойствами, близкими к ювенильным, можно получить путем нарушения его целостности (излома, раскола по плоскости спайности, всех видов резания), сильного нагревания в высоком вакууме, быстрого растяжения в пластически вязком состоянии, обработки (протирания) адсорбционно-абразивными порошками (гл. XI, § 1) и т. д. Свойства ювенильных поверхностей изучались Бриджменом (сталь), И. Г. Архиповым и А. С. Ахматовым (монокристаллы NaCl, стекло), Б. В. Дерягиным (слюда), Ф. Р. Боуденом (металлы).

Однако поверхность твердого тела может сохранять ювенильные свойства лишь в условиях высокого вакуума или в атмосфере инертного газа. При соприкосновении со смежной средой (жидкой или газообразной) поверхность теряет ювенильные свойства в результате взаимодействия с атомами и молекулами среды. Такое взаимодействие характеризуется целым рядом ступеней: от прямых химических реакций (например, окисления) до ван-дер-ваальсовой адсорбции.

Описан [94] интересный фотоэлектрический метод исследования свежесформированных (ювенильных) поверхностей, основанный на селективном фотоэффекте. Оказалось, что при освещении ювенильной поверхности металла световой волной определенной длины наблюдается слабый ($\sim 10^{-18}$ а) фототок. По-видимому, ответственными за эмиссию электронов являются вакансии иона кислорода на поверхности металла. Величина λ для Al, Mg и Zn — 4700 Å, для ряда других металлов — 4000 Å.

Казалось бы, что исследование ювенильных поверхностей имеет главным образом чисто научный, физический интерес. Это, однако, далеко не так. В самых обыденных условиях (например, резания или износа) возникают ювенильные поверхности. Поэтому свойства ювенильных поверхностей твердых тел и процессы, текущие на них, представляют и прямой практический интерес.

4.8. Силовое поле поверхности твердой фазы

Вблизи поверхности твердых тел наблюдается ряд явлений (например, адсорбция), которые указывают на существование здесь силового поля. Изучение этого поля имеет решающее значение для понимания взаимодействия твердых тел (трения) и роли в этом взаимодействии промежуточных слоев третьего вещества (смазки). Физическая природа сил поля твердой фазы и законы их изменения с расстоянием были рассмотрены в гл. I.

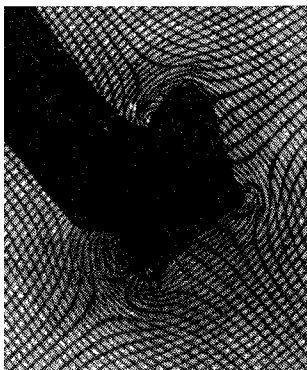


Рис. 46. Микроструктура электрического поля у поверхности кристаллика титаната бария.

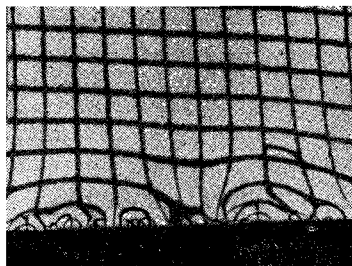


Рис. 47. Микроструктура магнитного поля у поверхности твердого тела.

Теперь необходимо обратить внимание на структурность таких полей, определяемую как атомной структурой поверхности, так и ее микрогеометрическим (кристаллическим) строением. При этом, как и прежде, главное внимание будет уделено металлам.

Поле поверхности идеального металлического монокристалла, придерживаясь схемы, предложенной Герцфельдом, можно рассматривать как правильно чередующиеся микрополя положительных и отрицательных зарядов. Эта схема, конечно, весьма условна хотя бы уже потому, что она является статической. Лишь такие черты этой схемы, как дискретность и периодичность поля, могут быть признаны вполне достоверными.

Однако атомное (электронно-ионное) строение поверхности металла определяет лишь «тонкую» структуру ее поля. Ультрамикроскопическое и микроскопическое кристаллическое строение поверхности, со своей стороны, влияет на микроконфигурацию поля вблизи каждого данного участка поверхности. Кроме того, конечно, на микроструктуру электромагнитного поля поверхности твердой фазы может влиять наличие микрорайонов спонтанного намагничивания (домены), все виды дефектов строения реальных кристаллов (трещины, мозаика, пустоты, инородные включения и т. д.).

С помощью электронной микроскопии («теневого» метод, метод сетки) возможно изучение микроструктуры электрических и магнитных полей у поверхности твердых тел.

На рис. 46 и 47 приведены электронограммы, полученные «теньевым» методом (по А. А. Лебедеву). На них отчетливо видна картина искажений электронного изображения сетки вблизи поверхности твердых тел, вызванных ее электрическими (рис. 46) и магнитными (рис. 47) микрополями.

4.9. Основные виды адсорбционных слоев

Соприкосновение металла с внешней средой в подавляющем большинстве случаев приводит к адсорбции атомов и молекул среды на внешней и внутренних поверхностях металла. Поэтому в реальных условиях поверхность металла всегда несет на себе сложную систему адсорбционных слоев (рис. 48).

Непосредственно над ювенильной поверхностью металла обычно находятся слои его окислов, иных, чем сам металл, строений и свойств (см., например, [95]). Такие оксидные пленки прочно связаны с металлом, имеют различную толщину, достигающую нескольких десятков ангстрем, и отчасти проникают через устья микродефектов на внутреннюю поверхность металла. Именно эту окисленную поверхность металла мы получаем в результате обычных методов ее очистки.

На поверхности окисленного слоя, в зависимости от условий, в которых находился металл, могут присутствовать:

а) Адсорбционные слои газов (обычно воздуха) [23]. Следует заметить, что металлы вообще способны к окклюждению газов, т. е. к адсорбции газа на внутренних поверхностях металла, его растворению в кристаллических решетках и заполнению газом внутренних микрополостей металла. Такие окклюдируемые газы сравнительно легко отдаются металлом при нагревании. В качестве примера укажем на давно известную способность палладия к значительному и обратимому поглощению водорода.

б) Адсорбционные слои воды различной толщины. Эти слои образуются во всех случаях, когда металл соприкасается со средой, содержащей водяные пары. Такие пленки представляют собой, следовательно, явление весьма обычное. Взаимодействие их с поверхностью во многих

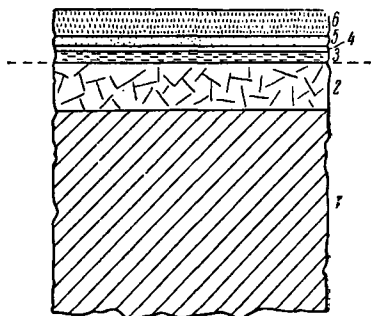


Рис. 48. Схема основных видов адсорбционных слоев на поверхности технического металла: 1 — первичная объемная структура металла; 2 — зона деформированного металла; 3 — слой окислов металла; 4 — адсорбционный слой газов; 5 — адсорбционный слой воды; 6 — адсорбционный слой полярных молекул органического вещества (смазки).

случаях можно рассматривать с точки зрения процессов физической адсорбции; оно, таким образом, относительно легко может быть нарушено.

Пленкам воды в физико-химии граничных слоев до настоящего времени уделялось мало внимания, хотя они, несомненно, способны оказать глубокое влияние на характер взаимодействия, например, полярных органических молекул с поверхностью металла при адсорбции последних.

в) Адсорбционные слои полярных и неполярных молекул органических веществ. Эти слои представляют главный технический интерес, их свойства подробно рассматриваются ниже.

Следует заметить, что нередко явления граничного трения и смазки ошибочно рассматриваются исключительно с точки зрения функции этих слоев. Между тем, как вытекает из вышеизложенного и как будет показано ниже, граничный слой, находящийся на поверхности металла, представляет собой систему значительно более сложную. Самая общая схема (рис. 48) строения поверхности должна включать граничные слои органических веществ, воды, газов, окислов металла, зону деформированных зерен и, наконец, область первичной структуры, свойственную металлу в массе. Очевидно, что в каждом конкретном случае строение столь сложного многокомпонентного комплекса граничных слоев бывает различным. Так, например, освобождая поверхность с помощью активированного угля или тлеющего разряда от слабо связанных с металлом адсорбционных слоев, можно получить поверхность, наружный слой которой состоит преимущественно из окислов металла. С помощью тщательного просушивания можно освободить поверхность от адсорбционных слоев воды. Сильным нагреванием можно испарить и оксидные пленки. Свойства такой поверхности будут близки к свойствам ювенильной поверхности. Как указывалось выше, толщина деформированной зоны также может изменяться в широких пределах.

Таким образом, следует иметь в виду, что хорошо известная изменчивость свойств поверхности металла, невоспроизводимость некоторых измерений, а отчасти и топографическая гетерогенность поверхностей могут быть обусловлены влиянием адсорбционных слоев различной природы и свойств.

Кроме того, надо подчеркнуть, что приведенная схема строения поверхности, как комплекса взаимодействующих между собой граничных слоев различного происхождения и природы, конечно, является весьма условной, так как в ней не могут быть учтены многие важные детали. Например, получение шлифованной полированной поверхности из грубо шероховатой связано с разрушением гребней профиля и заполнением углублений поверхности потоками пластически деформированного металла, «хаосом» кристаллических обломков окислов, частицами износа, абразива, полярными компонентами смазки и т. д.

Не выражает указанная схема и такой важной стороны явлений, как взаимоотношение между внешней и внутренней поверхностями металла.

К характеристике внутренних поверхностей металла, их физико-химической и технической функций мы в заключение и обращаемся.

4.10. Внутренние поверхности металла

Из приведенной выше характеристики дефектов строения твердых тел вытекает, что внутри металла существует широко развитая, пронизывающая всю его массу микрокапиллярная сеть, образованная микроскопическими и субмикроскопическими дефектами строения. Эта единая

система микротрещин и полостей берет начало на внешней поверхности металла и, разветвляясь, непосредственно переходит в фазовые поверхности элементов структуры. Общая площадь внутренней поверхности металла может быть очень велика — она может во много раз превосходить площадь его внешней поверхности. Характеристике внутренних поверхностей металла обычно уделяется мало внимания. Данные, характеризующие эти поверхности, рассеяны в периодической литературе и по отдельным монографиям. Именно по этой причине выше и приведена сводная характеристика элементов, формирующих внутреннюю поверхность металла, т. е. дефектов его строения.

Следует иметь в виду, что ни один процесс взаимодействия поверхностей не течет как чисто поверхностный. Это взаимодействие всегда носит объемный характер. Физические и физико-химические процессы при контакте твердых тел и при их трении протекают не только в самых поверхностных слоях, но нередко распространяются на значительную глубину внутрь металла. Как показывает ряд исследований, внутренняя поверхность металла наряду с его внешней поверхностью играет крупную роль на всем протяжении «жизни» технического металла.

Еще в младенческие годы физики, при попытке измерить коэффициент объемного сжатия жидкости, случайно была обнаружена под действием больших (ударных) нагрузок фильтрация воды через компактный слой кованого серебра толщиной около 1 см и тем самым с полной очевидностью доказана пористость металла. В классических работах Н. П. Петрова содержатся указания на пористость металлов и их способность поглощать и отдавать смазку *). Позднее Смекал экспериментально методом поглощения инфракрасных лучей показал способность воды проникать внутрь монокристаллов NaCl, чем он неправильно пытался объяснить так называемый «эффект Иоффе». Однако проникновение внешней среды на внутренние поверхности твердых тел, как универсальный физико-химический процесс, имеющий своим последствием глубокие изменения целого ряда (в первую очередь механических) свойств этих тел, было впервые правильно понято и широко исследовано в лаборатории Ребиндера.

Своего рода моделью этих сложных процессов в отношении способности аккумулировать и отдавать смазку являются широко распространенные ныне металло-керамические изделия (рис. 49, 50). К сожалению, исследования физических и физико-химических свойств этих весьма интересных тел еще очень немногочисленны.

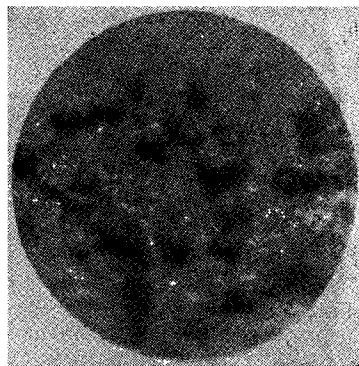


Рис. 49. Микрофотография поверхности металлокерамической втулки. Темные области представляют собой выходящие на внешнюю поверхность металла устья его капиллярной сети. Увеличение $\times 76$, но даже при рассматривании в лупу можно различить пористость поверхности.

*) В своей знаменитой статье «Трение в машинах и влияние на него смазывающих масел» Н. П. Петров пишет: «Сняв подшипник с оси и вытерев его насухо, можно видеть без труда, как он тотчас же покрывается смазкой. Она, так сказать, на глазах выступая из пор, образует довольно большие капли. В снятом подшипнике выступание смазки длится иногда в течение многих часов» ([96]; [97], стр. 147).

Мы укажем здесь лишь на одну из этих работ [98, 99]. Упомянутые выше наблюдения Н. П. Петрова послужили для автора стимулом предпринять попытку ввести смазку внутрь стального блока (концевой меры длины завода «Калибр»). Такой процесс может быть осуществлен за счет периодического объемного (или осевого) расширения — сжатия плитки, погруженной в смазку, чего можно достигнуть различными методами (термическим, механическим или ультразвуковым).

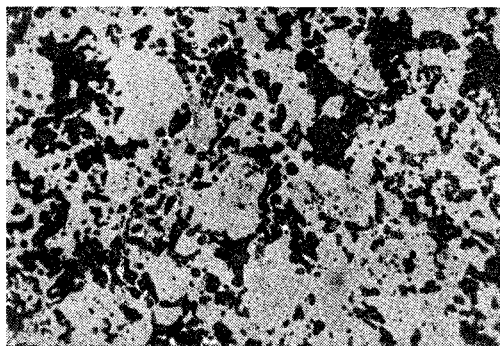


Рис. 50. Микрофотография шлифа металло-керамической бронзы. Видна микрокапиллярная сеть с относительно гомогенной пористостью. $\times 100$.

Лу Чао-Цзен в лаборатории автора показал, что смазку (минеральное масло с присадкой стеариновой кислоты) удается ввести внутрь плитки и что она самопроизвольно и медленно выделяется обратно на поверхность плитки.

В заключение приведенной выше характеристики свойств поверхности металла необходимо указать, что и вне зависимости от присутствия внешней среды сама по себе сеть дефектов строения твердого тела, особенно в области, соседней с внешней поверхностью, способна кардинально изменять механические свойства тел, например их прочность.

ГЛАВА III

СТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

Из двух основных категорий органических соединений, ациклических и карбоциклических, в качестве смазок в подавляющем числе случаев применяются вещества первой категории и среди них главным образом алифатические углеводороды *). Молекулы этих веществ в нормальном транс-изомерном состоянии имеют нитеобразную (нематическую) форму, а их углеродные цепи — одну и ту же полиэтиленовую структуру. Именно по этой причине в дальнейшем структуре и деформациям метиленовых цепей уделяется главное внимание.

Молекулы, имеющие цепное строение, образуя газовую или жидкую фазу, способны к перемещениям как жесткие системы в целом, при полном постоянстве относительного расположения элементов их структуры, и к перемещениям и вращениям одних участков структуры данной молекулы относительно других, т. е. к деформациям структуры.

Оба типа молекулярного движения тесно связаны с межмолекулярными и межатомными взаимодействиями и ограничиваются ими. Смещение одного из атомов в равновесной атомной структуре цепной молекулы вызывает появление сил, стремящихся вернуть его в исходное положение, отвечающее минимуму потенциальной энергии системы в целом. Та или иная деформация на каком-либо участке атомной структуры молекулы, так же как и в макроскопических телах, происходит под действием внешних сил, совершающих при этом работу. Связь между величиной деформации и силами, ее вызывающими, определяется, конечно, законами межатомных взаимодействий (гл. I). Однако если деформации весьма малы, то позволительно в качестве первого приближения считать, что закон деформирования является линейным, и тогда говорить об «упругости молекулы» в смысле применимости к ней закона Гука. Таким образом, структурную механику молекул, в частности молекул цепного строения, следует понимать как учение о деформациях молекулярной структуры, возникающих в сторонних силовых полях и определяющих характер и степень «подвижности» элементов структуры молекулы.

Структурная механика цепных макромолекул в последние десятилетия особенно успешно развивалась по отношению к резине, углеводородам, полимерам и ряду продуктов биологического синтеза, таких как хитин, целлюлоза, фиброин шелка, миозин мышц, керотин, фибрин и т. д. При этом были широко использованы рентгеновские, электронографиче-

*) Наиболее полные сведения по физико-химическим свойствам углеводородов можно найти в справочнике [100].

ские и оптические методы (инфракрасной спектроскопии и молекулярного рассеяния *).

В применении к физико-техническим свойствам смазочных материалов и граничным смазочным слоям, также имеющим нематическое строение, проблемы структурной механики соответствующих молекул до сего времени практически не ставились и не рассматривались. Представляется, однако, несомненным, что именно на этом пути изучения атомной структуры молекул, ее деформаций и возникающих при этом квазиупругих и электрических сил следует искать объяснения ряда основных физико-технических свойств граничных слоев. Поэтому ниже рассмотрены основные структурно-механические характеристики метиленовой цепи углеводородов, как одной из важнейших форм цепных молекул, образующих граничные смазочные слои.

§ 1. СТРУКТУРА МЕТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЕЙ

На основании рентгенографических исследований (гл. IV, § 3) метиленовой (полиэтиленовой) цепи приписывается простейшая зигзагообразная (меандровидная) конфигурация с постоянным тетраэдрическим

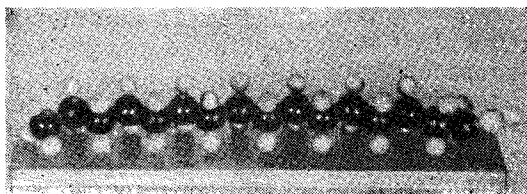


Рис. 51. Построенная У. Брэггом модель молекулы пальмитиновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$.

углом $\alpha = 109^\circ 28'$ между углеродными связями $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ и с постоянным расстоянием между углеродными атомами ($d = 1,54 \text{ \AA}$), расположенными в одной плоскости (рис. 51—53).

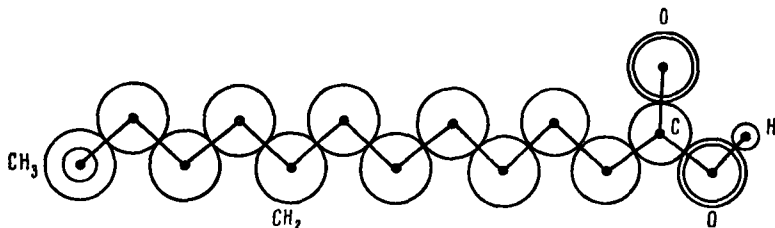


Рис. 52. Схема строения нормальной жирной кислоты.

Структура метиленовой цепи подобна структуре алмаза (рис. 54), имеющего те же межатомные расстояния и те же тетраэдрические углы между валентными связями. Близость структур определяет и сходство некоторых физических свойств этих веществ: осевой модуль упругости метиленовой цепи оказался равным модулю упругости алмаза.

*) Общий метод установления соответствия между спектрами комбинационного рассеяния и строением молекул, в частности парафинов и непредельных углеводородов, был разработан в докторских диссертациях (ФИАН) М. А. Ельяшевича (1944 г.) и М. М. Суцинского (1957 г.).

Период повторяемости такой структуры l охватывает три атома углерода по ее оси и равен $2,54 \text{ \AA}$. Звено цепи образуют два смежных атома С; длина цепи, таким образом, пропорциональна числу звеньев n :

$$\lambda = \frac{l}{2} n = 1,27n \text{ \AA}.$$

Среди нормальных углеводородов известны монопарафины, насчитывающие в цепи несколько десятков углеродных атомов; например, н-гептаконтан ($\text{C}_{70}\text{H}_{142}$) имеет длину цепи $\lambda = 88,9 \text{ \AA}$.

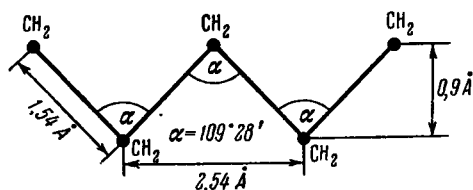


Рис. 53. Деталь структуры метиленовой цепи.

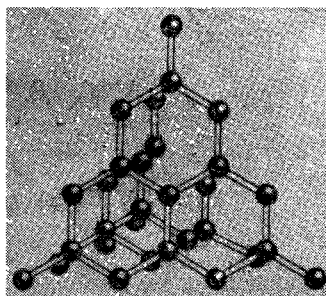


Рис. 54. Структура алмаза.

За длину цепи обычно принимается наикратчайшее расстояние между конечными атомами углерода в цепи (рис. 55). Эта широко используемая в литературе величина является, таким образом, чисто структурной характеристикой молекулы по ее углеродному скелету. Более точное определение понятия длины цепи связано с поверхностью действия молекулы

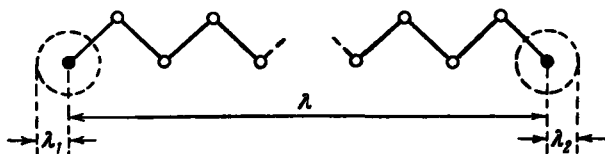


Рис. 55. К определению понятия длины молекулы.

и должно учитывать радиусы действия ее конечных групп (радикалов) λ_1 и λ_2 (см. рис. 55): $L = \lambda + \lambda_1 + \lambda_2$. Абсолютные значения этих величин для таких атомных групп, как CH_3 и COOH , имеют порядок $1 \text{ \AA}$, а следовательно, для достаточно длинных цепей носят характер поправки, величина которой убывает с увеличением длины цепи.

Относительно величины угла между углеродными атомами в метиленовой цепи, которой в литературе всегда приписывается тетраэдрическое значение, необходимо сделать следующее замечание. А. И. Китайгородским [101] на основании анализа целого ряда структур органических соединений было теоретически показано, что минимум потенциальной энергии двух валентно между собой не связанных атомов углерода в молекулах органических веществ соответствует расстоянию между ними в $3,6 \text{ \AA}$. Если это расстояние, как, например, в метиленовой цепи, меньше $3,6 \text{ \AA}$, то такая структура является напряженной, и причиной этого напряжения служит отталкивание валентно не связанных атомов углерода. Произведенные А. И. Китайгородским расчеты привели его к следующим параметрам метиленовой цепи: валентный угол $\alpha = 112^\circ \pm 30'$; расстояние между смежными ковалентно связанными атомами углерода

1,53 Å. Таким образом, отклонение величины валентного угла от тетраэдрического значения должно составлять $2-3^\circ$, что является небольшой поправкой ($\sim 2\%$) к указанному значению угла.

Несмотря на относительно малую величину этой поправки, она может иметь существенное значение, например при построении конформаций изомеров цепи, а также при некоторых других расчетах ее параметров.

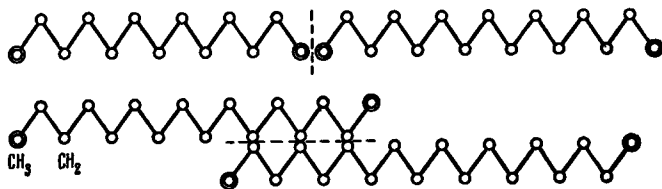


Рис. 56. Схема образования макромолекул из цепных молекул парафинов.

В дальнейшем мы пользуемся, однако, термином «тетраэдрический угол», о поправке напоминаем в необходимых случаях или же используем ее при вычислениях*).

Углеводороды, так же как и их производные, например жирные кислоты, способны к образованию цепных макромолекул большой длины.

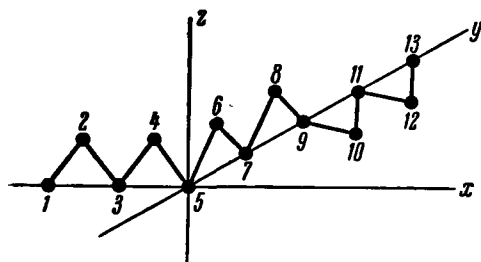


Рис. 57. Метиленовая цепь, звенья которой расположены в трех плоскостях системы координат.

Связь между молекулами при этом осуществляется за счет дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса между метиленовыми CH_2 или концевыми метильными CH_3 группами соседних молекул (рис. 56). Особенно благоприятные условия к такого рода ассоциации возникают во всех случаях течения или скольжения растворов и паст, что сопровождается образованием молекулярных текстур с параллельной ориентацией осей молекул. Такое состояние, в част-

ности, характеризует граничный смазочный слой в переходном режиме трения от граничного к гидродинамическому («нематический» механизм скольжения, гл. IX).

Длина макромолекул углеводорода ограничивается лишь их устойчивостью по отношению к тепловому движению, а также к величине градиентов скоростей в потоке. При большой величине градиентов скоростей молекулярные нити вследствие слабости лондоновских сил легко разрываются (Френкель); одинаково легко, впрочем, они регенерируют.

Прежде, однако, чем рассматривать явления упругости, прочности и подвижности полиметиленовых цепей, необходимо полнее охарактеризовать их структуру с точки зрения пространственной изомерии.

Принимая метиленовую цепь за жесткую плоскую ленту, какой ее считал Штаудингер, можно представить ее лежащей в одной из трех плоскостей системы координат x, y, z (рис. 57). Пусть это будет, например,

*) Более подробные сведения о деталях структуры метиленовых цепей, а также молекулярных кристаллов парафинов и жирных кислот приведены в таблице на стр. 78, а также в табл. 6 (стр. 105).

плоскость xz ; в этом случае, очевидно, все звенья цепи лежат в указанной плоскости. Такую модель молекулы назовем одномерной.

По Френкелю общее число N возможных конфигураций, которые может принимать линейная молекула, состоящая из n звеньев, составляет $N = 2^{n-1}$. С этой точки зрения углеродная цепь, например, стеариновой кислоты, содержащая 17 метиленовых звеньев, может иметь 2^{16} конфигураций.

Если бы часть звеньев цепи была расположена в плоскости xz (участок цепи 1—2—3—4—5 рис. 57), а другая — в плоскости yz (5—6—7—8—9), то такую молекулу можно было бы назвать двумерной. Наконец, если к размещению звеньев в плоскостях xz и yz добавилось бы размещение их в плоскости xy (9—10—11—12—13), то мы получили бы трехмерную, в отношении размещения звеньев, модель молекулы.

Очевидно, что с увеличением числа степеней свободы размещения звеньев число теоретически возможных изомеров сильно возрастает. Ни-

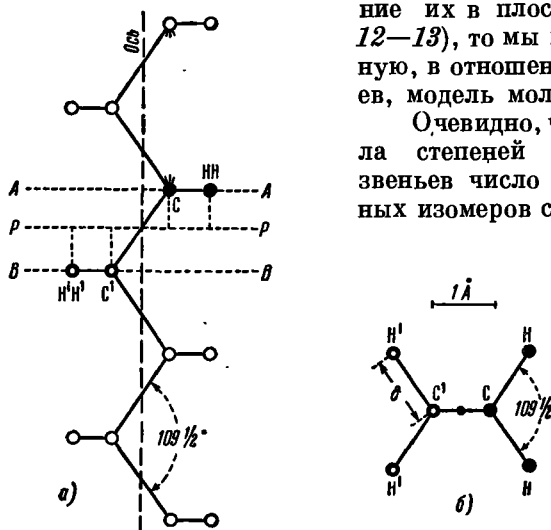


Рис. 58. Атомная структура метиленовой цепи.

же будет показано, да и а priori ясно, что не все эти изомерные конфигурации термодинамически равновероятны. Наиболее устойчива приведенная выше (рис. 51, 52) простейшая меандровидная плоская структура в транс-изомерной конфигурации, отвечающая минимуму потенциальной энергии.

Чтобы рассмотреть возможные формы движения таких молекул, неразрывно связанные с возможными видами их конфигураций, необходимо еще учесть расположение водородных атомов в метиленовых группах.

На рис. 58, а проекция молекулы представлена таким образом, что ось углеродной цепи лежит в плоскости чертежа. С каждым атомом углерода связаны два атома водорода. Эти водородные атомы расположены четырьмя параллельными рядами. На рис. 58, б представлена проекция молекулы на плоскость, перпендикулярную к ее длинной оси. Положение этой плоскости помечено на рисунке пунктирной линией PP . Пунктирные линии AA и BB показывают положение двух плоскостей, параллельных PP , в которых расположены атомы CH_2 -групп. Черными кружками показаны атомы C , H , лежащие в плоскости AA , двойными кружками — атомы C' , H' , лежащие в плоскости BB . Величина δ — расстояние между ядрами атомов углерода и водорода — получена на основании оптических данных и равна $1,10 \text{ \AA}$.

Как это показано на схемах (рис. 59 и 60), возможны две основные конфигурации: «цис»- и более устойчивая «транс»-конфигурация. В первом случае оба атома водорода лежат по одну сторону от оси симметрии цепи

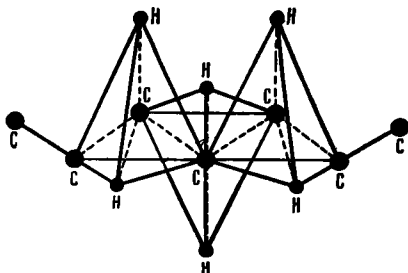


Рис. 59. Схема тетраэдрической структуры метиленовой цепи.

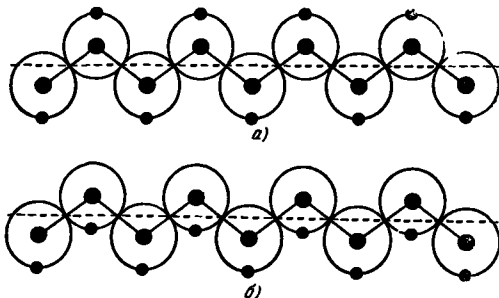


Рис. 60. Транс-изомерная (а) и цис-изомерная (б) конфигурации метиленовой цепи.

(рис. 60, б), во втором они расположены с противоположных сторон от этой оси (рис. 60, а).

Среди большого числа изомеров метиленовых цепей были описаны плоские конфигурации, имеющие регулярную структуру и обладающие, следовательно, постоянным периодом повторяемости (см., например, [102]; [103], стр. 69—72; [104], стр. 243). Требованию постоянства валентного угла ($109^{\circ}28'$) и расстояния между смежными атомами углерода ($1,54 \text{ \AA}$) удовлетворяют три плоские модели цепи (рис. 61): простая пилообразная (А), наиболее устойчивая, которая до сего времени и рассматривалась, а также трапецевидная (Б) и сложная пилообразная (В). Периоды этих структур соответственно равны 2,54; 4,10 и $4,20 \text{ \AA}$.

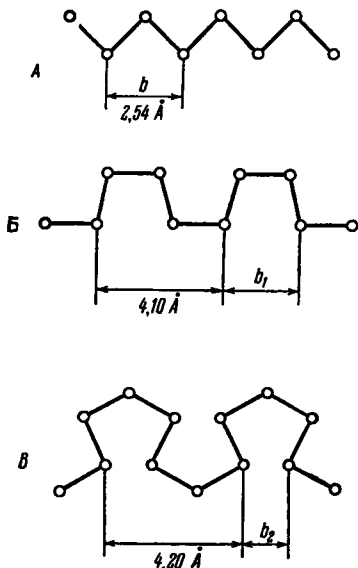


Рис. 61. Три одномерные конфигурации метиленовой цепи.

Б и А. Так, например, молекула олеиновой кислоты, содержащая, как и стеариновая, 18 углеродных атомов в цепи, имеет длину $19,02 \text{ \AA}$; она, следовательно, короче молекулы стеариновой кислоты на $3,64 \text{ \AA}$.

Таким образом, расстояние по оси молекулы между тремя смежными атомами углерода у олеиновой кислоты не $2,54 \text{ \AA}$, как у стеариновой, только $2,05 \text{ \AA}$. Нетрудно показать, что этому условию удовлетворяет

Молекулы нормальных насыщенных монокарбоновых кислот в кристаллическом состоянии имеют конфигурацию А. Весьма вероятно, что она встречается и в разведенных растворах этих веществ. Для одноосновных ненасыщенных жирных кислот с одной (олеиновая, эруковая), двумя (линолевая), тремя (α -, β -элеостеариновая) этиленовыми связями и их производных (например, монооксиолеиновая или рицинолеиновая кислоты), принимая тетраэдрическое строение цепи, можно указать две изомерные конфигурации

конфигурация *В*. Такое строение углеродной цепи олеиновой кислоты подтверждается тем, что ее изомер — элаидиновая кислота — имеет ту же длину молекулы, что и стеариновая, т. е. 22,66 Å. Следовательно, углеродная цепь этой кислоты имеет конфигурацию *А**).

На рис. 62 сопоставлены все три конфигурации. Все они содержат 18 углеродных атомов в цепи, но благодаря различной структуре существенно различаются по длине и поперечному сечению.

Для трехмерной модели возможно построение, а может быть и существование еще пяти регулярных конфигураций, которые должны иметь следующие периоды повторяемости: 3 и 6; 4 и 4; 6 и 2; 8 и 5; 8 и 8 Å.

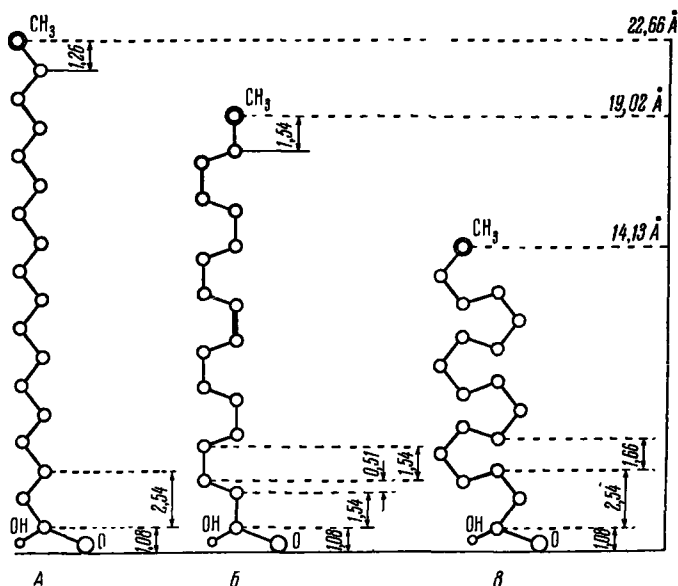


Рис. 62. Схемы плоских изомерных форм жирных кислот с 18 углеродными атомами в цепи. *А* — стеариновая кислота, простейшая пилообразная конфигурация, длина цепи $L_A = 2,54 \cdot 8 + 1,08 = 22,66$ Å; *Б* — олеиновая кислота, трапециевидная конфигурация, $L_B = 1,54 \cdot 9 + 0,51 \cdot 8 + 1,08 = 19,02$ Å; *В* — гипотетическая монокарбоновая кислота, сложная пилообразная конфигурация, $L_B = 1,08 + 2,54 \cdot 3 + 1,66 \cdot 3 + 2,10 = 14,13$ Å.

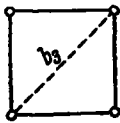
Как будет показано ниже, возможны переходы от одной конфигурации к другой. Такие процессы относятся к категории низкобарьерных полиморфных превращений и поэтому вероятность их достаточно велика.

Приведенные данные об изомерных конформациях метиленовой цепи основываются на «классических» параметрах цепи: $\alpha = 109^\circ 28'$; $d = 1,54$ Å; $b = 2,54$ Å.

Внесем теперь поправки на стерическое отталкивание валентно не связанных атомов углерода. Основываясь на приведенных выше данных

*) Строение олеиновой кислоты было окончательно выяснено при окислении ее озоном, что приводит к разрыву двойной связи и образованию пеларгоновой и азелаяновой монокарбоновых кислот [103].

А. И. Китайгородского для величин α и d , нетрудно показать, что указанные поправки приводят к увеличению расстояний b_1 и b_2 :

Конфигурация цепи	$\alpha = 108^\circ 28'$ $d = 1,54 \text{ \AA}$	$\alpha' = 112^\circ$ $d' = 1,53 \text{ \AA}$
Транс-изомерная	$b = 2,54 \text{ \AA}$	$b' = 2,54 \text{ \AA}$
Конфигурация B	$b_1 = 2,56 \text{ \AA}$	$b'_1 = 2,67 \text{ \AA}$
Конфигурация B	$b_2 = 1,66 \text{ \AA}$	$b'_2 = 1,94 \text{ \AA}$
Конфигурация тетрациклопарафина:		
		$b_3 = 2,04 \text{ \AA}$

Для конфигурации B увеличение b_1 невелико ($0,11 \text{ \AA}$), и, следовательно, этот изомер по степени напряжения цепи, вызванного отталкиванием углеродных атомов, близок к весьма устойчивому транс-изомеру. Для конфигурации B расстояние b_2 возрастает с $1,66$ до $1,94 \text{ \AA}$, что указывает на наличие значительных напряжений отталкивания вдоль цепи. Из трех теоретически возможных плоских изомеров цепи такая конфигурация наименее вероятна, так как можно предположить, что существующие в ней напряжения, нарушая компланарное расположение звеньев, превращают эту плоскую цепь в пространственный изомер. Следует, впрочем, заметить, что для тетрациклометилена расстояние между валентно не связанными атомами углерода $b_3 = 2,04 \text{ \AA}$ и близко к b'_2 ; при этом достоверно известно, что кольцо этого циклопарафина является плоским.

Резюмируя, можно сказать, что наиболее устойчивым из плоских конформаций метиленовой цепи является ее транс-изомер, характеризуемый минимумом потенциальной энергии. Необходимо, однако, подчеркнуть, что вероятность существования транс-изомеров цепи в реальных условиях можно оценить, лишь учитывая наличие большого числа ее поворотных изомеров, а также влияние температуры на процессы изомеризации.

Из изложенного следует, что метиленовые цепи обладают довольно высокой

Рис. 63. Схема совмещения цепной молекулы ABCD с ней самой методом последовательных отражений ($I \rightarrow II$; $II \rightarrow III$; $III \rightarrow IV$; $IV \rightarrow I$) от зеркальных взаимно перпендикулярных плоскостей MM и NN .

степенью симметрии. Как известно, симметрия строения нитеобразных молекул может быть рассмотрена с точки зрения учения о сим-

метрии стержней (см., например, [105]), т. е. пространственных фигур, которые, не имея особых точек, характеризуются осью как единственным особым направлением. Этим направлением для «стержневой молекулы» углеводорода служит направление, параллельное ее длинной оси, проходящей через атомы углерода. Такой молекуле может быть приписан один из 17 видов симметрии, характеризующих стержни.

Так, метиленовая цепь характеризуется винтовой осью симметрии второго порядка, поскольку две операции поворота на 180° и трансляция на величину $l = 1,27 \text{ \AA}$ достаточны для ее пространственного воспроизведения. Симметрию таких молекул еще нагляднее можно показать по Шубникову четырехкратным отражением от двух зеркальных взаимно перпендикулярных плоскостей (рис. 63).

§ 2. ДЕФОРМАЦИИ МЕТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЕЙ. МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНОЙ ЦЕПИ

При рассмотрении интрамолекулярной подвижности метиленовых цепей в физической и классической структурной химии были использованы два прямо противоположных предельных приближения: абсолютно жесткой и абсолютно гибкой цепи.

Так, например, при исследовании вязкости растворов парафинов и жирных кислот Штаудингеру [106] удалось показать соответствие экспериментальных результатов гипотезе абсолютно жестких цепей. Из этих наблюдений следовало, что в условиях ламинарного течения растворов молекулы углеводородов ведут себя, как твердые палочки (плоские ленты), образуя в потоке правильные текстуры, а в растворе, находящемся в покое, совершают броуновское движение наподобие твердых коллоидных частиц соответствующих размеров и соответствующей формы.

Такое представление о молекулах углеводородов тем ближе к действительности, чем короче их цепи и ниже температуры. Гипотеза молекулярных цепей, не способных к внутримолекулярным деформациям, лучше всего выражает свойства молекул в кристаллах углеводородов. В кристаллической решетке вследствие пространственных затруднений метиленовые цепи лишены всякой возможности внутримолекулярных вращений (образования поворотных изомеров) и сохраняют лишь одну степень свободы — осевого вращения. В сочетании с чрезвычайно высокой осевой упругостью метиленовая цепь в подобных условиях обладает свойствами весьма жесткой структуры.

По мере повышения температуры жидких углеводородов или их растворов внутримолекулярное вращение в метиленовых цепях становится все более выраженным, амплитуда вращательных колебаний звеньев цепей возрастает. Такое же влияние имеет и увеличение длины молекул: вероятность вовлечения тех или иных звеньев цепи в интрамолекулярное броуновское движение увеличивается. В то же время броуновское перемещение длинных молекул в целом делается невозможным, а стройное их перемещение в потоке сильно затрудняется.

Предельным приближением в этой области явлений служит модель цепи, способной ко вполне свободному от торможения образованию пространственных поворотных изомеров путем вращения участков цепи вокруг единичной связи C—C. С этой идеальной схемы мы и начнем рассмотрение деформаций метиленовых цепей, чтобы вслед за этим перейти к реальным процессам образования поворотных изомеров.

§ 3. ОБРАЗОВАНИЕ ПОВОРОТНЫХ ИЗОМЕРОВ

3.1. Свободное внутримолекулярное вращение

Допустим, что расстояние d между двумя смежными атомами углерода в метиленовой цепи ($1,54 \text{ \AA}$) и тетраэдрические углы α между направлениями валентных штрихов абсолютно неизменны. Это допущение весьма близко к действительности для величины d , так как удаление друг от друга или сближение смежных атомов углерода в цепи связано с работой против очень больших ковалентных сил. Что касается тетраэдрических углов, то энергия активации, необходимая для их деформации (см. ниже), значительно меньше.

Рассматривая цепь с постоянными параметрами d и α , можно видеть, что в ней возможны вращения относительно любого валентного штриха (направления единичной атомной связи C—C) как оси. Делая такое заключение, мы одновременно постулируем, что при этом вращении не возникает никаких сил, препятствующих вращению, в том числе и со стороны валентно не связанных атомов углерода. Эта гипотеза абсолютно гибких цепей, способных к свободному вращению

Рис. 64. Мономер цепи $C_1C_2C_3C_4$ (бутана) переходит путем вращения звена C_1C_2 относительно связи $C_2—C_3$ в трапецевидный изомер $C'_1C_2C_3C_4$.

в своих сочленениях при отсутствии торможения, соответствовала, как известно, представлениям классической структурной химии (см., например, [107]).

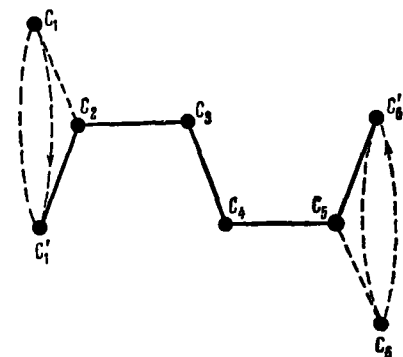


Рис. 65. Переход от простейшей меандровидной конфигурации $C_1C_2C_3C_4C_5C_6$ к трапецевидной конфигурации $C'_1C_2C_3C_4C_5C_6$.

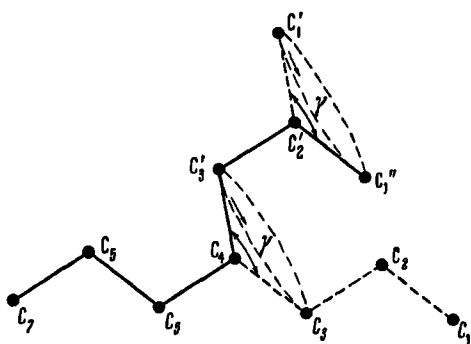


Рис. 66. Транс-изомер гептана $C_1 \dots C_7$ образует путем двойного внутреннего вращения (участка цепи $C_1C_2C_3C_4$ относительно C_4 и звена $C_2C'_1$ относительно C_2) неполное звено $C_4C_3C'_2C'_1$ сложной пилообразной конфигурации гептана.

Прежде чем рассмотреть вращения цепи в ее звеньях, отметим, что в принятых выше условиях возможно и вращение цепи в целом относительно одной из осей ее симметрии, например, проходящей через четные

или нечетные атомы углерода (см. рис. 60). При таком вращении новые изомерные конфигурации, конечно, не возникают.

Пусть теперь дана трехчленная метиленовая цепь $C_1C_2C_3$ (рис. 64), в которой происходит вращение конечного звена C_1C_2 относительно единичной связи $C_2—C_3$. Так как такое вращение может осуществляться лишь при условии постоянства тетраэдрических углов, то движение звена C_1C_2 происходит по поверхности конуса, образующей которого является связь $C_1—C_2$. В результате имеют место изгиб цепи в точке нахождения атома углерода C_2 и образование *поворотного изомера* цепи.

Вращение в метиленовой цепи возможно относительно любой ее единичной связи $C—C$; в общем случае, следовательно, это вращения участков цепи $CH_3—(CH_2)_n—$ и $—(CH_2)_m—CH_3$ как целых друг относительно друга. Нетрудно видеть, что таким путем возможно возникновение весьма большого числа различных поворотных изомеров.

На рис. 65 приведена схема образования поворотного изомера трапцевидной конфигурации путем поворотов конечных звеньев C_1C_2 и C_5C_6 метиленовой цепи относительно единичных связей $C_2—C_3$ и $C_4—C_5$ соответственно.

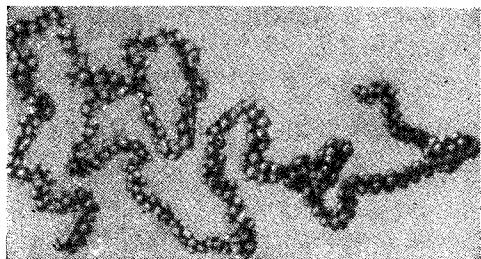


Рис. 68. Фотография модели макромолекулы парафинового углеводорода ($C_{500}H_{1002}$); такова конфигурация этих молекул по В. Куну в растворах в бензоле.

например парафинов и жирных кислот. Переход от одной из таких конфигураций к другой осуществляется в результате ряда последовательных вращений относительно соответствующих углеродных связей.

Очевидно, что в результате теплового движения происходит образование не только одномерных поворотных изомеров, все звенья которых лежат в одной плоскости, но главным образом трехмерных изомеров. Такие пространственные поворотные изомеры, возникшие в результате

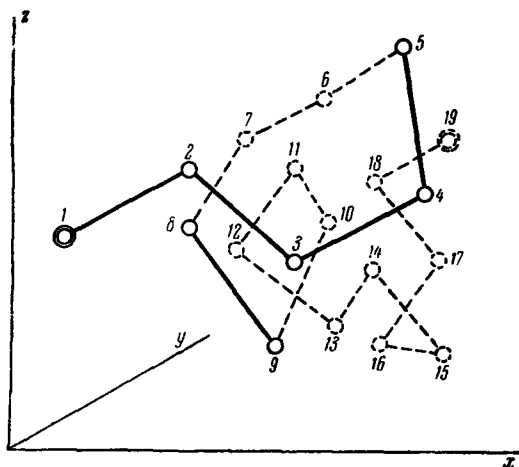


Рис. 67. Схема «клубка» метиленовой цепи (трехмерного поворотного изомера). Часть звеньев, лежащих в плоскости xz , показана непрерывными линиями.

Схема образования плоского поворотного изомера в случае вращения целой ветви цепи показана на рис. 66. В этом случае, как видно из рисунка, возникает сложная пилообразная конфигурация цепи.

Рассмотренные случаи свободного вращения звеньев метиленовой цепи позволяют понять механизм образования плоских и пространственных поворотных изомеров молекул углеводородов,

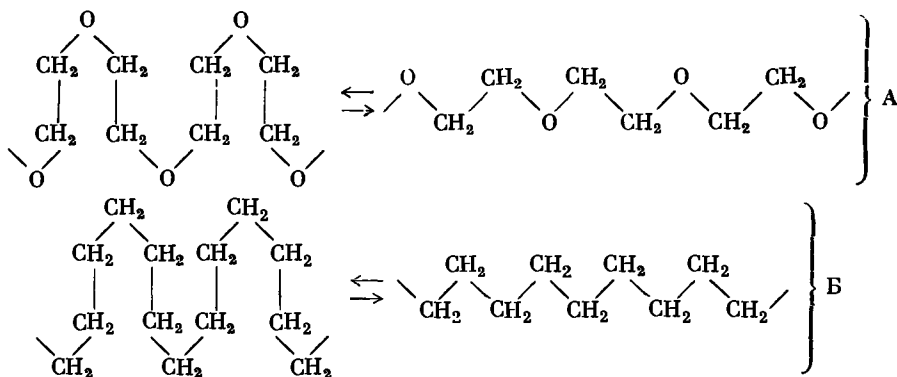
ряда вращений различного знака на различные углы относительно различных единичных связей, должны быть подобны сложным запутанным клубкам нитей (см., например, рис. 67 и 68).

3.2. Торможение внутримолекулярных вращений

Если теперь вновь обратиться к модели цепи, учитывающей расположение в ней атомов водорода (см. рис. 59 и 60), то станет ясно, что при вращении звеньев (а также участков цепи) и образовании поворотных изомеров происходит изменение взаимного положения в пространстве атомов водорода, в частности их сближение. При переходе от транс- к цис-конфигурации атомы водорода одного ряда углеродных атомов сближаются с атомами водорода другого ряда. При такого рода изомерных превращениях должны, следовательно, возникать значительные силы отталкивания, которые и выражают физическую сущность явлений торможения интрамолекулярных вращений.

Таким образом, процесс перехода от одной изомерной конфигурации цепи к другой всегда в итоге приводит к поглощению или отдаче энергии. При этом минимум потенциальной энергии для метиленовой цепи соответствует ее транс-изомеру. Так, например, транс-цис-переход требует затраты работы (энергии активации), которая равна избытку энергии цис-конфигурации над энергией нормальной транс-конфигурации [108].

Торможение вращения возрастает во всех случаях, когда валентности атомов углерода замещены не водородными атомами, а какими-либо радикалами (цепями) или сама цепь не является гомогенной, т. е. содержит заместители метиленовых групп. Так, например, энергия перехода от одного к другому двух изомеров цепи полимера этиленгликоля больше энергии перехода между этими же конфигурациями в однородных метиленовых цепях на 3000 кал/моль ([104], стр. 243). Изомерные превращения этиленгликоля и метиленовой цепи можно пояснить с помощью следующих схем А и Б:



Любой процесс, приводящий к увеличению взаимодействия между боковыми группами соседних цепей, особенно если эти группы являются разветвленными цепями, влечет за собой ограничения подвижности цепей и даже их полную иммобилизацию, например, при возникновении таким путем сетчатых структур. В подобных условиях физические свойства вещества, имеющего нематическое строение, могут кардинально меняться в широком диапазоне состояний от вязко-пластического к высокоэластическому (резина) и, наконец, высокоупругому.

Экспериментальной основой теории торможения внутримолекулярного вращения служат различия, которые были обнаружены между вычисленными и калориметрически найденными значениями энтропии ряда веществ, а главным образом спектры поглощения в инфракрасной области и спектры комбинационного рассеяния.

Природа сил торможения в настоящее время еще не вполне ясна. Одни авторы приписывают им электростатическое происхождение (Астон), другие (Мидзусима) считают, что имеет место чисто стерическое отталкивание с очень коротким радиусом действия (r^{-12}). Последняя точка зрения, по-видимому, более правильна.

Независимо, однако, от природы сил торможения можно рассматривать торможение, основываясь на теории устойчивости атома при его вращении. С этой точки зрения при наличии торможения вращающийся атом не во всех положениях одинаково устойчив, а характеризуется рядом положений наибольшей устойчивости. Высокая (цилиндрическая) симметрия свободного вращения заменяется при торможении более низкой симметрией n -го порядка. В подобных условиях атом характеризуется как кинетической, так и потенциальной энергией. Расчеты показывают [108, 109], что потенциальная энергия U вращения атома в условиях торможения является функцией азимутального угла φ (рис. 69):

$$U(\varphi) = \frac{U_0(1 - \cos n\varphi)}{2},$$

где U_0 — высота потенциального барьера торможения, n — порядок симметрии.

Величина $p(\varphi)$ относительной вероятности угла φ может быть выражена с помощью функции Больцмана:

$$p(\varphi) d\varphi = Ce^{-\frac{U(\varphi)}{kT}},$$

а величина потенциала, ограничивающего вращение, может быть охарактеризована на основании следующих соображений. Пусть P есть проекция (рис. 69) атома C_4 , вращающегося (при постоянном значении валентного угла α) относительно связи C_2-C_3 , на диаметр основания конуса вращения. Для свободного вращения среднее положение P будет совпадать с центром O круга. Пусть, далее, зависимость потенциала торможения от угла вращения $U(\varphi)$ такова, что ее максимум и минимум возникают в точках C'_4 и C_4 соответственно и в этих условиях среднее положение проекции P выражается точкой O_1 . Тогда расстояние OO_1 может служить характеристикой ограничения свободного вращения.

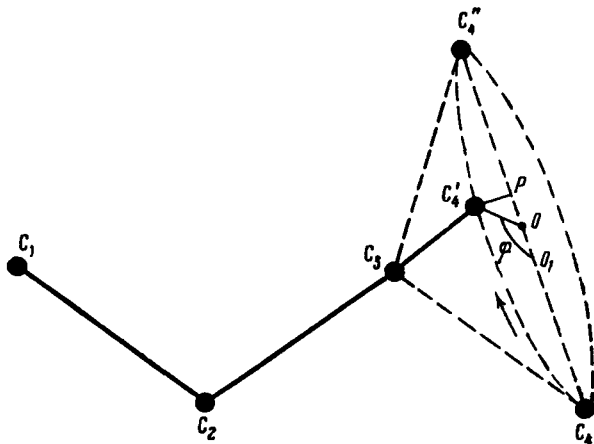


Рис. 69. В цепи $C_1C_2C_3C_4$ относительно единичной связи C_2-C_3 вращается атом C_4 (начальное положение отсчетов); мгновенное его положение C'_4 определяется углом φ .

Примеры периодических кривых, выражающих потенциал торможения в функции угла φ , приведены на рис. 70 и 71.

Таким образом, торможение, обусловленное отталкиванием электронных оболочек атомов при их сближении, накладывает существенные

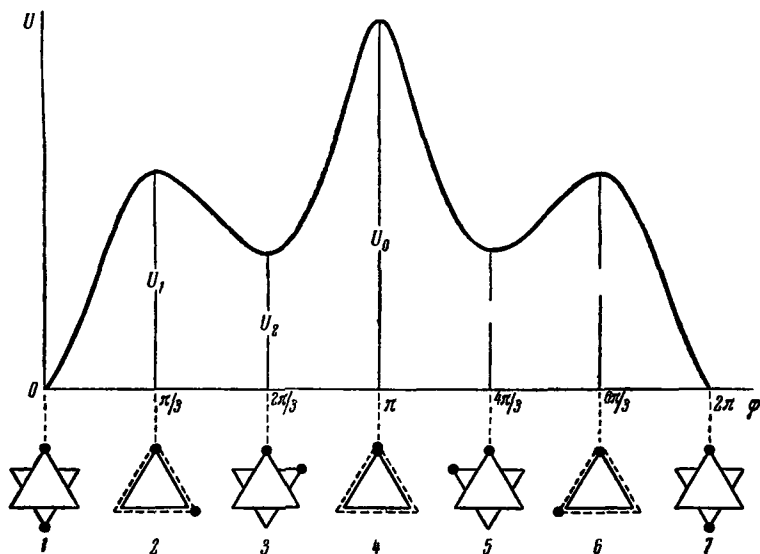


Рис. 70. Изменение потенциала торможения 1,2-дихлорэтана ($\text{ClH}_2\text{C} - \text{CH}_2\text{Cl}$) в зависимости от угла φ при вращении вокруг единичной связи $\text{C} - \text{C}$. Транс-конфигурации (1 и 7) соответствуют наименьшее значение потенциала; две потенциальные ямы U_2 выражают состояние обоих поворотных изомеров — правого и левого (3 и 5); максимум потенциала торможения U_0 возникает при повороте на угол $\varphi = \pi$ (максимальном сближении атомов Cl). В нижней части рисунка применительно к отдельным точкам кривой приведены схемы структуры молекулы дихлорэтана; черный кружок обозначает атом Cl.

ограничения на свободу внутреннего вращения метиленовых цепей. Вращение участков их структуры становится или вообще невозможным, или вы-

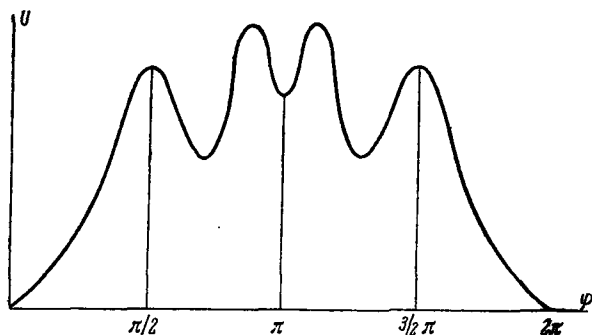


Рис. 71. Зависимость потенциала торможения от угла вращения. Метиленовая цепь.

рождается в колебания относительно положения равновесия со вполне определенной характеристической для данной системы частотой и с большей или меньшей амплитудой, величина которой зависит от температуры.

Мы рассматривали поворотную изомерию на примере молекул насыщенных углеводородов парафинового ряда. Что касается их производных,

например насыщенных монокарбоновых жирных кислот с открытой цепью, особенно нас интересующих с точки зрения проблем граничного

трения, то ввиду тождества углеродных цепей в обоих рядах указанных соединений они в основном характеризуются теми же явлениями поворотной изомерии, как и парафины. Впрочем, между молекулами жирных кислот и молекулами соответственных углеводов при тождестве углеродных цепей имеется существенное различие в концевых группах — полярных в первом случае и бездипольных во втором. Это различие имеет некоторое влияние на процессы образования поворотных изомеров.



Рис. 72. Схема димера жирной кислоты. Оба конца цепи подверглись поворотной изомеризации.

Вероятной конфигурацией димеров жирных кислот является транс-изомерная цепь, оба хвостовых участка которой подверглись в большей или меньшей степени изомерному закручиванию (рис. 72). Можно думать, что такая «транс-изомеризация» срединной части цепи связана с влиянием спаренных карбоксильных радикалов, тормозящих вращение соседних звеньев.

3.3. Эффективная длина поворотного изомера. Изомерный анализ

Молекулы данного углеводорода, имеющие транс-конфигурацию, и их поворотные изомеры можно рассматривать как различные молекулы в том смысле, что они имеют различную эффективную длину и различный порядок симметрии вращения.

«Эффективная длина» l_1 поворотного изомера как кратчайшее расстояние между крайними атомами углерода всегда меньше длины l той же молекулы в транс-изомерном состоянии. Величина l_1 может быть выражена через число атомов углерода (n_1) в цепи транс-изомера равной длины:

$$l_1 = 2,52 \left(\frac{n_1 - 1}{2} \right) \text{ \AA} \quad \text{для нечетных цепей,}$$

$$l_1 = 2,52 \left(\frac{n_1}{2} - 1,26 \right) \text{ \AA} \quad \text{для четных цепей.}$$

Так как два поворотных изомера различной эффективной длины имеют различное распределение масс (атомов) в пространстве, то их собственные периоды колебаний должны быть различны. Поэтому колебательные частоты двух поворотных изомеров, наблюдаемые спектрометрически, различны и имеют характеристические значения для каждой данной изомерной конфигурации. Это дает возможность спектрального анализа смесей изомерных конформаций. Для этой цели (соответственно абсолютным значениям частот) оказались особенно пригодными инфракрасные спектры поглощения, а также спектры комбинационного рассеяния. Например, в спектре жидкого гексадекана Шиманоучи и Мидзусимой были найдены частоты, соответствующие различным длинам молекул [110]. Так как в изученном препарате жидкого гексадекана заведомо отсутствовали низшие гомологи ряда нормальных парафинов с числом углеродных атомов < 15 , то наличие в его спектре упомянутых выше частот можно было объяснить только с точки зрения наличия поворотных изомеров.

В табл. 3 сопоставлены волновые числа, обнаруженные указанными авторами в спектре комбинационного рассеяния гексадекана, соответ-

ствующие им эффективные длины молекул поворотных изомеров l_1 , а также числа n_1 атомов углерода в равных по длине молекулах нормальной транс-конфигурации.

Таблица 3

Волновое число $\frac{1}{\lambda}$, см ⁻¹	Эффективная длина поворотного изомера l_1 *)	Число атомов углерода в цепи эквивалентного по длине транс- изомера n_1	Волновое число $\frac{1}{\lambda}$, см ⁻¹	Эффективная длина поворотного изомера l_1 *)	Число атомов углерода в цепи эквивалентного по длине транс- изомера n_1
199	13,86	12	330	7,86	7
245	12,60	11	356	5,60	6
231	11,34	10	404	5,04	5
278	10,08	9	450	3,78	4

*) Длина цепи транс-изомера молекулы гексадекана $l = 18,90 \text{ \AA}$.

На рис. 73 приведены схемы поворотных изомеров гексадекана. Эти схемы весьма упрощены: они представляют собой проекции на плоскость рисунка пространственных изомеров гексадекана; этим объясняется кажущееся неравенство межатомных расстояний и валентных углов.

И. И. Новак [111] при изучении инфракрасных спектров доказал наличие поворотных изомеров у целого ряда углеводородов, начиная с октана (C_8) и кончая дидецилом (C_{32}) и полиэтиленом.

Таким образом, выводы теории интрамолекулярного вращения, приводящей к заключению о наличии поворотных изомеров, подтверждаются экспериментально. При наличии необходимой энергии активации в реальных условиях, следовательно, несмотря на торможение внутримолекулярного вращения, возникают поворотные изомеры, которые при большой длине цепей и сильно развитой поворотной изомерии имеют очертания сложных пространственных ломаных прямых.

Рис. 73. Схемы молекул гексадекана (проекция на плоскость чертежа): А — твердое состояние, Б — жидкое состояние.

Весьма вероятно, что поворотные изомеры и более коротких молекул (C_{10} — C_{15}), зацепляясь друг за друга, образуют агрегаты, подобные пучку изогнутых и перепутанных отрезков проволок (кабеля).

3.4. Влияние температуры.

Эффект вымораживания поворотных изомеров

Тепловое движение способствует закручиванию молекулярных цепей и образованию поворотных изомеров, так как по мере роста температуры средняя энергия тепловых ударов увеличивается и делается соизмеримой

с величиной максимумов потенциальной кривой торможения (рис. 71). Свойства метиленовой цепи приближаются к свойствам ее идеальной модели со свободным внутримолекулярным вращением.

Из элементарных термодинамических соображений следует, что при понижении температуры должен совершаться обратный переход от поворотных изомеров к транс-изомерным вытянутым молекулярным конфигурациям, обладающим минимумом потенциальной энергии.

Выясним теперь вопрос о количественном соотношении молекул углеводородов, имеющих при данной температуре транс-изомерную конфигурацию и находящихся в состоянии поворотной изомерии. С точки зрения гипотезы свободной подвижности цепей и из теории вероятности следует (Френкель), что максимальная длина молекулы в ее вытянутом равновесном состоянии маловероятна. Статистически в условиях свободного вращения должны были бы преобладать сложные конфигурации цепей, подобные запутанным клубкам нитей. Так как, однако, гипотеза свободного вращения не соответствует действительности, а внутреннее вращение при наличии торможения требует затрат энергии, то очевидно, что статистически должны преобладать линейно протяженные конфигурации цепей, как обладающие минимумом потенциальной энергии.

Таким образом, углеводороды, имеющие молекулы цепного строения, в жидком или растворенном состоянии содержат как клубки цепей, так и прямолинейные цепи. Влияние температуры сводится к смещению этого статистического равновесия в ту или другую сторону: при низких температурах преобладают линейные формы, при относительно высоких — сложные конфигурации.

Обратимся теперь к интересному явлению «вымораживания» поворотных изомеров, которое наблюдается при понижении температуры и переходе углеводородов из жидкого в твердое, кристаллическое состояние.

Это явление внешне выражается в том, что при переходе вещества из жидкого в кристаллическое состояние из его спектра исчезает целый ряд частот, характеризующих поворотные изомеры [111]. Например, в инфракрасном спектре поглощения жидкого гексадекана (C_{16}) содержится 37 частот (максимумов), а в спектре кристаллического гексадекана — всего 11 [112]. Подобное явление вымораживания поворотных изомеров было надежно установлено целым рядом авторов для различных веществ: Кольраушем [113] для галоидно-производных парафинов, Шиманоучи и Мидзусимой [114] для дихлорэтана, Никитиным и Яковлевой [115] для изопрена. Это явление отмечалось Бернштейном [116], Волькенштейном и Бревдо [117].

Таким образом, можно сделать заключение, что образование кристалла, например парафина, сопровождается превращением его поворотных изомеров в транс-изомеры. Как конкретно протекает такой процесс «раскручивания» поворотного изомера — пока остается неизвестным. Однако спектрометрические данные с полной несомненностью свидетельствуют о том, что он имеет место. Об этом же говорит и тот факт, что кристаллы парафинов и жирных кислот, согласно рентгенографическим и спектрометрическим данным, построены исключительно из молекул транс-изомерной конфигурации.

Граничные слои высокомолекулярных жирных кислот, возникающие из жидкой смазочной фазы на поверхности металла, также представляют собой кристаллические образования, построенные из транс-изомеров молекул. Поэтому эффект «кристаллизационного вымораживания поворотных изомеров» представляет большой интерес для объяснения

механизма образования кристаллических граничных слоев из жидкой смазки. Этот процесс можно представлять себе со следующей точки зрения.

Образование первого мономолекулярного адсорбционного слоя, как первой грани решетки граничного кристалла, течет со статистическим преобладанием адсорбции линейных форм соответственно их преобладанию в объеме. В мономолекулярном адсорбционном слое среди линейных молекул имеются лишь отдельные поворотные изомеры (молекулярные клубки), нарушающие регулярность строения слоя и обладающие по сравнению с линейными формами большим запасом потенциальной энергии.

Возникновение на месте поворотного изомера линейной формы с минимумом потенциальной энергии можно трактовать с различных точек зрения. Во-первых, адсорбционное адаптирование поворотных изомеров можно рассматривать как особый процесс «раскручивания» их цепей, сопровождаемый отдачей избытка энергии. Такой процесс относится к категории низкобарьерных полиморфных превращений, к которым, как известно, весьма склонны подобные молекулы, особенно под влиянием поля твердой фазы. Во-вторых, с точки зрения кинетики адсорбции можно допустить, что вероятность десорбции поворотных изомеров выше, чем линейных форм. Такой процесс, следовательно, являлся бы процессом отбора при кристаллизации линейных форм, как обладающих минимумом потенциальной энергии.

§ 4. ДЕФОРМАЦИИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ УГЛОВ

Выше рассматривались такие виды внутримолекулярных деформаций и подвижности метиленовой цепи, которые могут осуществляться свободно или принудительно, но при условии постоянства ее параметров — валентного радиуса d и угла α . Выясним теперь, возможно ли нарушение этого условия.

Мы говорили, что ни d , ни α не являются абсолютными константами, но работа, необходимая для изменения валентного угла, меньше работы изменения межатомных расстояний ($C-C$). В порядке последовательного приближения теперь примем за неизменную константу лишь один параметр d и рассмотрим деформации тетраэдрических углов.

Уже упоминалось, что транс-изомерная конфигурация метиленовой цепи с ее тетраэдрическим расположением валентных штрихов в пространстве характеризуется минимумом потенциальной энергии. Известно большое число органических соединений, строение которых хорошо согласуется с этой гипотезой.

Тетраэдрическая модель атома углерода может быть обоснована и с точки зрения квантовой механики [118, 119]. Однако, как отмечает Хюккель [120], пока нет бесспорного экспериментального доказательства того, что правильная тетраэдрическая структура алмаза является универсальной для всех углеродистых соединений и что не существует другого пространственного распределения валентностей углерода, отличающегося от тетраэдрического и удовлетворяющего условию минимума потенциальной энергии.

Кроме этого соображения может быть высказано и другое, которое позволяет допустить отклонения направлений связей от тетраэдрических. Тетраэдрическую конфигурацию, например метиленовой цепи, нет оснований считать абсолютно жесткой. Ее следует трактовать как равновесную структуру, для которой под действием внешних сил до известного предела

возможны отклонения образующих ее атомов от равновесного тетраэдрического расположения (рис. 74). Работа внешних сил, затрачиваемая на такое изменение структуры, обращается в избыток ее потенциальной энергии по сравнению с ненапряженной структурой.

Исходя из этих представлений, следует принять, что отклонения направлений валентных связей от тетраэдрических могут служить мерой механического напряжения структуры. Исследование простейших метиленовых цепей, образующих замкнутые кольца, дает убедительный теоретический и экспериментальный материал, подтверждающий как факт отклонения связей от тетраэдрических направлений, так и возникновение при этом механических напряжений в структурах. Легко показать, что циклопарафины с расположением атомов С в одной плоскости не могут быть образованы при наличии тетраэдрических углов между связями. Опыт показывает, что, действительно, существуют трех-,

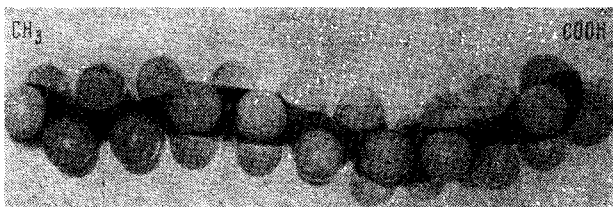


Рис. 74. Модель деформированной молекулы стеариновой кислоты. Черные шары — атомы углерода, белые — водорода, серые — кислорода. Молекула имеет изгибы оси и угловые смещения звеньев.

четырех- и пятичленные плоские метиленовые кольца и что все они являются напряженными структурами. Одновременно было обнаружено, что, начиная с шестичленного кольца, плоские структуры не существуют, так как атомы углерода располагаются в трех измерениях и такие структуры являются ненапряженными.

Рассмотрим образование, например, тетрациклومتилена $(CH_2)_4$ как плоской замкнутой структуры. Каждый из четырех метиленовых радикалов, необходимых для построения такого кольца (рис. 75), при тетраэдрической структуре должен был бы иметь между валентными штрихами угол $\alpha = 109^\circ 28'$, что невозможно, так как для плоского четырехугольника сумма четырех углов должна равняться 2π . Таким образом, отклонение от тетраэдрических направлений в таком кольце, рассчитанное на каждую из восьми валентностей, составляет:

$$\Delta\alpha = \frac{4 \cdot 109^\circ 28' - 360^\circ}{4 \cdot 2} = 9^\circ 44'.$$

Угловые отклонения направлений валентности, как указывалось выше, могут характеризовать степень напряжения цепи или ее участка, но они не дают прямых сведений о запасе энергии, которой обладает цепь. Очень

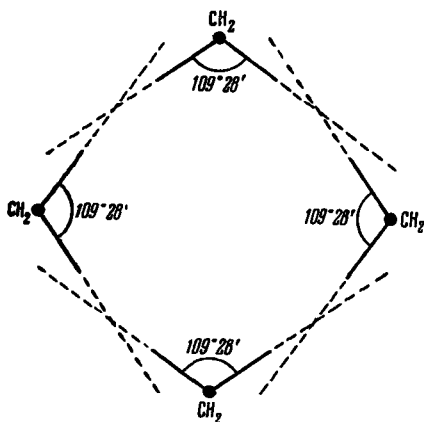


Рис. 75. Схема, поясняющая невозможность образования тетрациклومتилена при тетраэдрических значениях углов между атомными связями.

важно, что увеличение запаса энергии в напряженных цепях может быть измерено прямым, вполне точным физическим методом, а именно методом измерения теплот горения. Опыт показывает, что теплоты горения изомеров с открытой цепью (т. е. ненапряженных) практически одинаковы, а в гомологических рядах увеличиваются с каждой новой метиленовой группой примерно на 158 ккал/моль. Иначе обстоит дело у простейших циклопарафинов, характеризующихся напряженными цепями: их теплоты горения на каждую группу CH_2 больше, чем 158 ккал/моль. В табл. 4 приведены эти данные [120].

Таблица 4

Число метиленовых групп в кольце циклопарафина . . .	3	4	5	6	7
Отклонение от тетраэдрическо- го направления на одну ва- лентность	24°44'	9°44'	0°44'	0°0'	0°0'
Теплота горения, рассчита- ная на одну группу CH_2 , ккал/моль	168,5	165,5	159,0	158,0	158,0
Увеличение запаса энергии кольца на одну группу CH_2 , ккал/моль	10,5	7,5	1,0	0,0	0,0

Таким образом, изгиб метиленовой цепи в одном из ее звеньев, приводящий к углу между валентными направлениями, например, равному 60°, соответствует отклонению направления связей на 49°28' и напряжению, эквивалентному увеличению запаса энергии в 21 ккал/моль. Работа такой деформации цепи, следовательно, близка по порядку величины к энергии дипольной или водородной связи.

Как это вытекает из таблицы, средняя величина «удельной» работы изотермического сжатия метиленовой цепи на 1° поворота направления валентной связи C — C составляет примерно 0,5 ккал/моль.

§ 5. МЕТИЛЕНОВАЯ ЦЕПЬ КАК УПРУГАЯ СИСТЕМА. МОДУЛЬ ЮНГА МЕТИЛЕНОВОЙ ЦЕПИ

При рассмотрении деформаций валентных углов метиленовой цепи большой интерес, особенно для теории граничного трения, представляет трактовка этих деформаций с точки зрения теории упругости, а также вычисление упругих констант метиленовой цепи. Деформации молекул, аппроксимируемых как механические системы, неоднократно рассматривались с точки зрения теории упругости. Расчеты на этой основе следует, однако, вести с осторожностью, ограничиваясь областью малой деформации, так как имеются основания сомневаться в применимости закона линейного действия сил к подобным системам *).

*) Этот сложный вопрос мы не имеем возможности здесь рассматривать. Отметим лишь, что применимость макроскопического закона Гука к крупным молекулам можно аргументировать, трактуя их как «конденсированные» сложные системы атомов, подчиняющиеся статистическим законам.

Мидзусима и Шиманоучи ([121]; [110], стр. 124) выполнили вычисления, вполне корректные в этом отношении и исключительно важные по их результатам для теории механических свойств граничных смазочных слоев и теории граничного трения. Эта работа основана на допущении, что среди различных форм колебательного движения, совершаемого молекулами парафинов, имеются продольные (осевые) колебания этих молекул, которым соответствуют вполне определенные частоты в спектрах их молекулярного рассеяния.

«Если приближенно представить, — пишет Мидзусима, — метиленовую цепь молекулы парафина как непрерывный стержень, то частота ν его продольных колебаний дается уравнением

$$\nu = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{d}},$$

где E — модуль Юнга, d — плотность, l — длина стержня. Эта частота обратно пропорциональна длине стержня, и, следовательно, можно ожидать появления частоты комбинационного рассеяния, которая будет обратно пропорциональна числу углеродных атомов». Оказалось, что это соотношение оправдывается на опыте: в спектрах комбинационного рассеяния света нормальными парафинами (от бутана до гексадекана) Мидзусима [121] обнаружил ряд низких частот, соответствующих продольным колебаниям молекул (табл. 5).

Таблица 5

Монопарафин	Частота продольно-осевых колебаний ν , см ⁻¹		Монопарафин	Частота продольно-осевых колебаний ν , см ⁻¹	
	наблюдаемая	вычисленная		наблюдаемая	вычисленная
н-бутан	425	432	н-нонан	249	259
н-пентан	406	402	н-декан	231	235
н-гексан	373	369	н-додекан	194	198
н-гептан	341	325	н-гексадекан	150	150
н-октан	283	289			

На основании этих данных и приведенной выше формулы был вычислен модуль Юнга для метиленовых цепей различной длины. Он оказался (при хорошем совпадении отдельных результатов вычисления) равным $E = 3,47 \cdot 10^6$ кг/см² = $34 \cdot 10^{11}$ дн/см² и совпадающим по значению с модулем Юнга для алмаза. Этот замечательный результат можно было, впрочем, ожидать, так как углеродные атомы в метиленовой цепи и в алмазе связаны между собой одними и теми же ковалентными силами, находятся друг от друга на одном и том же расстоянии $l = 1,54$ Å и расположение их характеризуется в обоих случаях тетраэдрическими углами.

В книге А. И. Китайгородского ([122], стр. 21) приведена величина коэффициента упругости валентного тетраэдрического угла $K' = 0,5 \times 10^5$ дн/см, трактуемая как сила, необходимая для перемещения валентно связанного атома на единицу длины (1 Å) за счет изменения начального равновесного значения валентного угла. Принимая, например, что деформация угла $\Delta\phi = 3^\circ$, а длина связи составляет 1 Å, получим, что деформирующая сила $f = 2,5 \cdot 10^5$ дн. Основываясь на этих данных и принимая «поперечное сечение» метиленовой цепи равным 2 Å, можно показать, что модуль Юнга $E = 45 \cdot 10^{11}$ дн/см² = $4,92 \cdot 10^6$ кг/см².

Спектры комбинационного рассеяния нормальных парафинов содержат обширный ассортимент частот, подлежащих истолкованию, т. е. отнесению к определенным частным видам колебаний углеродной цепи или ее элементов. Наинизшие частоты в спектрах твердых парафинов были истолкованы как продольные деформационные колебания цепей. Прочие частоты колебаний были связаны или с валентными колебаниями углеродного скелета молекул нормальных парафинов (рис. 76), или с этими же колебаниями, но при одновременном учете движения водородных атомов.

Шиманоччи и Мидзусима для расчета нормальных колебаний углеродного скелета низших гомологов (н-бутана и н-пентана) пользовались потенциальной функцией в форме Юри—Бредли [114]. В довольно сложное

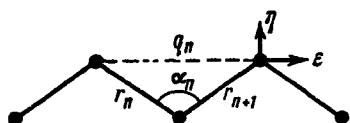


Рис. 76. Скелет молекулы нормального пентана.

выражение этой функции входят (см. рис. 76) расстояния между валентно связанными (r_n) и не связанными (q_n) атомами углерода, смещения атомов углеродного скелета тангенциально (ϵ) и нормально (η) длине цепи, деформации тетраэдрических углов (α_n), а также ряд силовых констант. Для связи С—С, например, такая константа была принята равной

$4 \cdot 10^5$ дн/см, что дает возможность оценить энергию, необходимую для изменения расстояния С—С. Так, для изменения его на 0,1 Å эта энергия оказалась равной 2,9 ккал/моль.

Расчеты колебательных спектров молекул парафинов, включая и высшие гомологи (не только нормальные, но и разветвленные), были произведены Б. И. Степановым по методу М. А. Ельяшевича [123].

Выше говорилось (§ 4), что метиленовые цепи имеют весьма высокое значение модуля осевой упругости, равное модулю упругости алмаза, у которого, как известно, эта величина выше, чем у лучших марок высокоупругих сталей. Поэтому в некоторых частных случаях молекулы метиленовых цепей могут условно рассматриваться как абсолютно жесткие системы со стереометрическими характеристиками, как неизменными константами.

Такое допущение всегда, однако, являлось бы приближением, так как под действием внешних сил, строго говоря, возможны различные виды деформаций молекул парафинов и их производных (жирных кислот, спиртов и т. д.): сжатия, растяжения, изгиба и кручения.

Среди них в первую очередь вызывают интерес деформации сжатия и изгиба. Сжатие двух конденсированных мономолекулярных слоев, наложенных друг на друга, можно рассматривать как сжатие двух систем тождественных весьма упругих параллельных спиральных пружин, закрепленных одним из их концов в общей плоскости. Это «закрепление» обеспечивается адсорбционными силами и не является абсолютно жестким: при наклоне молекулы относительно вертикали на угол α возникают силы, стремящиеся сместить ее по поверхности из области адсорбционного прижатия.

Основываясь, с одной стороны, на результатах измерений упругих констант цепных молекул (Шиманоччи и Мидзусима) и образованных поллярными молекулами граничных слоев (Ахматов и Кошлакова), а с другой стороны, на упомянутой выше механической модели, возможно подойти к пониманию молекулярного механизма процессов сжатия, сдвига и разрушения граничных смазочных слоев (гл. VIII).

§ 6. ОСЕВЫЕ КВАЗИУПРУГИЕ НАТЯЖЕНИЯ В МЕТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЯХ

В теории линейных макромолекул, разработанной Я. И. Френкелем [65], показывается, что вращение звеньев цепи приводит к возникновению квазиупругих натяжений по ее оси. Для выяснения этого вопроса вначале рассмотрим свободное вращение двучленного звена по аналогии с механизмом центробежного регулятора Уатта. Пусть ось вращения (рис. 77) проходит через ряд нечетных атомов углерода C_1, C_3 . К вращающейся с угловой скоростью ω группе CH_2 массы m приложена перпендикулярная к оси вращения центробежная сила $f = m\omega^2 r$. Ее составляющие по направлениям валентных связей равны $f_t = f \sin \varphi$, а составляющие $f \sin \varphi$ по оси вращения $f_t' = f \sin \varphi \cos \varphi$. Таким образом, по оси вращения звена действуют силы, стремящиеся сблизить атомы углерода, находящиеся на оси вращения $C_1 C_3$, и при этом уменьшить тетраэдрический угол звена. Если такое вращение звеньев рассматривать как тепловое движение, то сила натяжения должна зависеть от его кинетической энергии и, следовательно, от температуры.

Очевидно, что эти выводы могут быть распространены на вращение ряда метиленовых звеньев (см. рис. 53) цепи, которая, таким образом, благодаря наличию осевого центробежного натяжения стремится сократить свою длину, и тем в большей степени, чем выше температура.

Полученные результаты сохраняют свое значение и тогда, когда свободное вращение ограничено крутильными колебаниями звеньев цепи, как это и имеет место в действительности. В этих условиях характер сил натяжения в цепи качественно изменяется: вместо постоянного натяжения, которое имело бы место при свободном вращении цепи с постоянной угловой скоростью, при наличии вращательных качаний метиленовых групп в цепи действует периодическая сила натяжения, изменяющаяся по гармоническому закону.

Величина натяжения при свободном вращении метиленовых звеньев может быть вычислена из формулы

$$f_t' = m\omega^2 r \sin \varphi \cos \varphi,$$

где $\varphi = 35^\circ 16'$; $r = 1,27 \text{ \AA}$; $m = 2,3 \cdot 10^{-23} \text{ г}$. Следовательно, $f_t' = 0,97 \cdot 10^{-31} \omega^2$. Если принять частоту $\omega = 10^{14} \text{ сек}^{-1}$, то $f_t' \approx 10^{-3} \text{ дн}$.

§ 7. ГУСЕВИЧНЫЙ МЕХАНИЗМ ДВИЖЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОЙ ЦЕПИ

Эйринг [124], рассматривая результаты измерений Флори вязкости расплавленных парафинов с числом метиленовых звеньев от 10 до 100, пришел к заключению, что в таких условиях молекулам парафина свойствен особый механизм поступательного перемещения, напоминающий ползание гусениц пядениц («землемеров»). Он выражается в том, что перемещение охватывает некоторую часть звеньев и затем распространяется вдоль цепи наподобие волны возмущения (рис. 78, а—б).

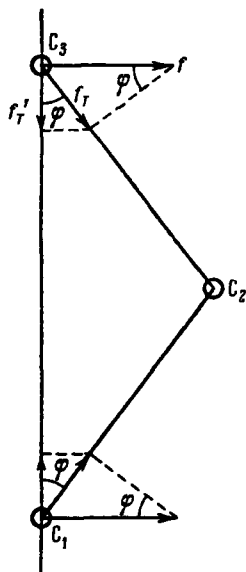


Рис. 77. Схема вращения двучленного звена метиленовой цепи.

Подобный механизм движения, однако, связан с деформациями тетраэдрических углов и, таким образом, требует соответственной энергии активации. Действительно, изгиб цепи, изображенный на рис. 78, *г* и соответствующий одномерной «сложной пилообразной» конфигурации цепи, отвечает условию постоянства валентных углов. Однако образование такой фигуры изгиба и последующее выпрямление цепи при соблюдении постоянства валентных углов должно быть связано с поворотами и кручением участка цепи, что, конечно, уже трудно назвать гусеничным механизмом движения.

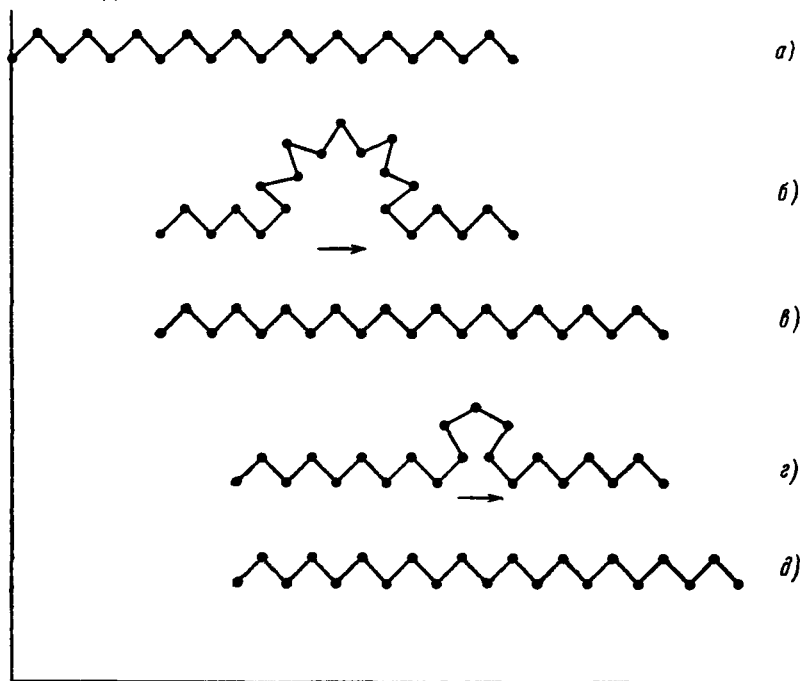


Рис. 78. Гусеничный механизм движения молекул углеводородов.

Шиманоучи и Мидзусима [121] показали, что в спектрах всех исследованных ими представителей гомологического ряда нормальных парафинов до гексадекана (цетана) всегда имеется характеристическая линия, соответствующая вытянутой цепи транс-изомера. Для гексадекана, однако, этой линии ($\nu = 150 \text{ см}^{-1}$) найдено не было. Отсюда было сделано заключение, что молекулы цетана, имеющие развернутую конфигурацию, не существуют в заметных количествах в жидком состоянии. «По-видимому, — пишет Мидзусима, — это можно объяснить, основываясь на точке зрения, высказанной Эйрингом и другими авторами, которые показали, что по мере того как длина цепи увеличивается, цепь начинает двигаться не как целое, а как совокупность отдельных звеньев».

§ 8. ТЕОРИИ УПРУГОСТИ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Я. И. Френкелем [65] была разработана теория цепных молекул большой длины, в прикладном отношении ориентированная на явления эластичности (упругости) резины и близких к ней веществ. М. В. Волькенштейну принадлежит изомерная теория упругости макромолекул

полимеров ([125, 126]; [17], стр. 599). Мультимолекулярные адсорбционные слои полярных цепных молекул (например, жирных кислот) позволительно рассматривать (гл. VIII) построенными из линейных макромолекул и на этом основании сопоставлять их свойства со свойствами полимеров. В связи с этим мы приведем здесь краткую характеристику сущности этих теорий, отослав интересующихся ими к первоисточникам.

Основой замысла Френкеля при разработке теории цепных молекул была трактовка их как макроскопических тел, что давало автору право применить к молекулам представления статистической физики и термодинамики. Такой подход к описанию свойств молекул оправдан лишь в том случае, если молекулы можно рассматривать как конденсированные многоатомные или многоэлектронные системы. Отсюда возникает первое ограничение теории Френкеля: она применима лишь к молекулам, длина которых не меньше некоторой предельной l_k . Согласно расчетам Френкеля величина l_k соответствует 100 звеньям, что, например, для метиленовой цепи составляет примерно 136 Å.

Основываясь на этой идее и развивая теорию, Френкель вводит по отношению к макромолекулам понятие энтропии цепи, ее «поверхностного» (линейного) натяжения, одномерной «диффузии» вдоль цепи и т. д.

В остальном автор применяет обычные методы последовательного приближения и идеализации. Первый выражается в переходе от расчетов одномерной цепи к трехмерной, а второй — в принятии гипотезы абсолютно гибких цепей (свободного вращения) с последующим ограничением подвижности цепи, т. е. с учетом торможения внутримолекулярных вращений.

По Френкелю благодаря тепловому вращению звеньев в цепи существует натяжение F (гл. III, § 6), стремящееся сократить ее длину:

$$F = \frac{\partial \psi}{\partial \lambda}, \quad (\text{III}, 1)$$

где ψ — свободная энергия цепи при $T = \text{const}$, откуда

$$F = - \frac{\partial S}{\partial \lambda}; \quad (\text{III}, 2)$$

здесь S — энтропия макромолекулы.

Формулу (III,2) можно переписать в следующей форме:

$$F = \varphi(\lambda) T. \quad (\text{III}, 3)$$

Зависимость F от T аналогична уравнению Клапейрона, а относительно зависимости $\varphi(\lambda)$ автор делает простейшее допущение:

$$\varphi(\lambda) = A(\lambda - \bar{\lambda}), \quad (\text{III}, 4)$$

где $\bar{\lambda}$ — среднее значение λ при $F=0$, A — коэффициент пропорциональности, смысл которого определяется соотношением $AT = E$, где E — модуль упругости цепи. Таким образом,

$$F = E(\lambda - \bar{\lambda}). \quad (\text{III}, 5)$$

Вводя в дальнейшем число звеньев цепи z и длину звена a , автор получает:

$$E = \frac{kT}{a \sqrt{z}}; \quad (\text{III}, 6)$$

здесь k — константа Больцмана. Полагая $z = 100$, автор для резины нашел $E = 3 \text{ кг/см}^2$, что близко к действительности.

Таким образом, согласно Фрэнкелю E обратно пропорционален $\sqrt{z}$, а в применении к граничным смазочным слоям — обратно пропорционален $\sqrt{h}$, где h — толщина слоя. Как будет показано ниже (гл. VIII), этот вывод качественно не противоречит опыту. Однако абсолютные значения модуля упругости граничных слоев согласно измерениям Кошляковой и Ахматова на несколько порядков величин выше.

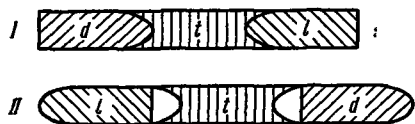


Рис. 79. Цепь I превращается в цепь II, равноценную первой энергетически, но имеющую другую длину.

Обратимся теперь к краткой характеристике теории М. В. Волькенштейна.

Эластичность полимеров согласно теории Волькенштейна объясняется внутренним вращением в их цепях. Волькенштейн различает «кинетическую» и «термодинамическую» гибкость цепей. Первая является функцией

температуры и времени, вторая связана с характеристиками цепи (размеры клубков, дипольные моменты, поляризуемость). По Волькенштейну полимерная цепь, в частности метиленовая, представляет собой равновесную смесь поворотных изомеров. При вращении относительно любой из $C - C$ связей двух половин цепи возникают три поворотных изомера: транс-правый и левый изомеры (t , d , l), аналогично рассмотренной выше (рис. 70) изомерии дихлорэтана.

Согласно поворотно-изомерной теории упругости полимеров растяжение цепей (увеличение длины) может осуществляться тремя механизмами:

а) Цепь при растяжении изотермически изменяет свою длину без изменения соотношения компонентов смеси поворотных изомеров за счет изменения последовательности расположения изомеров в цепи (см., например, рис. 79). Такой результат объясняется изменением плотности упаковки изомеров в цепи: тому или иному порядку расположения изомеров соответствует большая или меньшая плотность упаковки, а следовательно, большая или меньшая длина цепи.

б) Одновременно с указанным осуществляется механизм растяжения в виде прямого перехода поворотных изомеров в транс-изомеры.

в) При очень больших напряжениях цепь должна растягиваться за счет увеличения валентных углов и межатомных расстояний, что происходит уже за пределами ее эластичности.

К граничным смазочным слоям применим лишь третий механизм деформаций, который, однако, выходит за рамки теории Волькенштейна как изомерной теории деформаций макромолекул.

ГЛАВА IV

КРИСТАЛЛЫ УГЛЕВОДОРОДОВ

В гл. III были рассмотрены структура и деформации цепных молекул углеводородов как основных компонентов смазок. Однако смазка на поверхности твердого тела образует адсорбционные граничные слои, свойства которых качественно отличаются от объемных свойств смазки. Во многих случаях эти слои представляют собой кристаллические образования, близкие к кристаллам углеводородов. Поэтому в настоящей главе рассматриваются основные физические характеристики кристаллов и граничных слоев, образованных молекулами углеводородов (межмолекулярные силы, структура, энергетические соотношения).

§ 1. СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1.1. Межмолекулярные (когезионные) и адсорбционные силы

В граничных слоях, образованных на поверхности металла высокомолекулярными углеводородами и их производными, действуют силы межмолекулярные (между молекулами слоя) и адсорбционные (между твердым телом и молекулами, адсорбированными на его поверхности).

К межмолекулярным силам относятся ориентационные, индукционные и дисперсионные силы (гл. I), а также особая категория сил, связывающих молекулы через атом водорода, называемая водородной связью.

К адсорбционным силам принадлежат те же ван-дер-ваальсовы силы Кеезома, Дебая и Лондона (физическая адсорбция), а также обменные силы химического сродства (химическая адсорбция).

В многочисленных частных случаях адсорбционные силы Ван-дер-Ваальса, сохраняя общность физической природы, могут рассматриваться как различные типы по признакам: а) происхождения, характера и локализации электрического момента молекулы и б) характера поля конденсированной фазы. Сюда относятся, например, так называемые «зеркальные силы» классической электростатики, ряд вариантов сил электростатического взаимодействия, определяемых, с одной стороны, поляризуемостью молекул, с другой, — характером электрического поля твердой поверхности, которая может принадлежать ионной решетке, металлу, поляризованному диэлектрику и т. д.

Химические силы существенно отличаются от других перечисленных категорий сил по своей природе, свойствам насыщения и по величине энергии связи.

Приведенная классификация не должна рассматриваться иначе как весьма условная схема, так как, во-первых, нет уверенности, что она

Здесь R — углеводородная цепь $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$. На рис. 80 приведены геометрические размеры такой системы.

Таким образом, двойная водородная связь, накладываясь на электростатическое ориентационное взаимодействие полярных групп, существенно увеличивает прочность димеров. Как уже упоминалось, насыщенные жирные кислоты даже в пареообразном состоянии при относительно высокой температуре остаются попарно связанными.

Энергия водородной связи в зависимости от природы атомов, с которыми взаимодействует атом водорода, от положения ее в молекуле и стерических условий изменяется от 2 до 10 ккал/моль; чаще, однако, она равна 6—7 ккал/моль. Следовательно, в димере кислоты эта энергия равна ~ 14 ккал/моль.

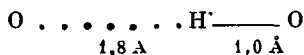
Как это видно из таблицы, энергия водородной связи значительно меньше химической, но почти на порядок больше энергии дипольных взаимодействий. Энергия атомных связей в карбоксильном радикале ($\text{C}=\text{O}$; $\text{C}-\text{O}$; $\text{O}-\text{H}$) равна ~ 360 ккал/моль.

Вид связи	Энергия связи, ккал/моль
Химическая . .	110
Водородная . .	7
Дипольная . . .	1

Величиной энергии, параметрами пространственного расположения атомов и, наконец, спектроскопическими признаками наличия (размытие линий в рамановских спектрах) исчерпывается фактический материал, характеризующий явления водородной связи.

Надо отметить, впрочем, еще аномальные свойства жидкостей, ассоциирующих при наличии значительных межмолекулярных сил, определяемых этим видом связи: большие значения диэлектрических постоянных, теплот испарения и интервалов между $T_{\text{плавл}}$ и $T_{\text{кип}}$.

Обращаясь теперь к проблеме происхождения водородной связи, прежде всего отметим следующие факты: можно считать установленным, что при наличии этой связи атом водорода находится в промежутке между гидроксильным и карбонильным кислородом; этот промежуток составляет 2,6—2,8 Å. Интересно, что при этом водородный атом находится ближе к гидроксильному кислороду, чем к карбонильному:



Величина промежутка между гидроксильным и карбонильным кислородом может сильно изменяться под влиянием атомного окружения и характера теплового движения элементов структуры молекулы. Так как атом водорода имеет лишь один валентный электрон и, следовательно, может участвовать только в одной ковалентной связи, которая используется при образовании гидроксила, то взаимодействие водорода с карбонильным ($\text{C}=\text{O}$) кислородом (или другими атомами) требует объяснения.

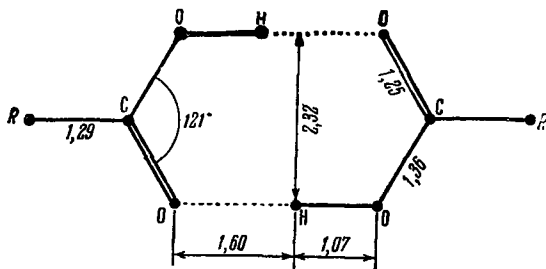


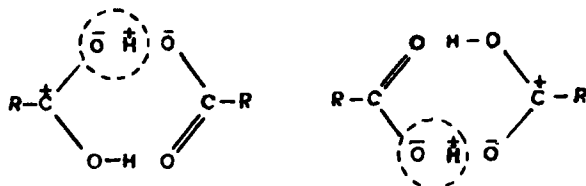
Рис. 80. Схема двойной водородной связи между карбоксильными группами двух молекул и-жирной кислоты, образующих димер. Расстояния указаны в ангстремах.

В настоящее время еще нет общепризнанной теории водородной связи, способной выйти за узкие рамки объяснения наблюдаемых фактов. «Частотно-модуляционная» и «преддиссоционная» теории, гипотеза дополнительных валентностей (сверх двух) кислорода и другие теоретические предположения — все имеют те или иные недостатки.

Инфракрасные и рамановские спектры дают наиболее ясные признаки водородной связи. При ее отсутствии в спектре паров, например, воды или метилового спирта гидроксильной связи соответствует резкая линия $\frac{1}{\lambda} = 367 \text{ см}^{-1}$. В ассоциированном (жидком) состоянии в рамановском спектре появляется размытая полоса [127] $3600\text{—}3750 \text{ см}^{-1}$, что, по-видимому, связано с ангармоническими колебаниями электрона в валентной связи (Степанов). Таким образом, характер колебаний электрона в валентной связи может измениться таким образом, как это свойственно водородной связи, энергия которой во много раз меньше валентной и которая относительно легко разрывается. Такое состояние, открытое впервые Апри, рассматривается как процесс «преддиссоциации». Теоретически представление о «преддиссоциации» связывается (Герцберг, Крониг) с таким изменением электронного состояния системы, когда она с потенциальной кривой устойчивого взаимодействия переходит в точке пересечения на кривую отталкивания.

Существуют, однако, и другие мнения. Сыркин, например, считает, что вообще нет необходимости в специальных гипотезах о природе водородной связи, поскольку выигрыш энергии, который она дает, может получить объяснение с точки зрения положения ковалентных и ионных структур и теории электронного резонанса. Мы не имеем возможности входить здесь в подробное рассмотрение этих представлений [16] и поэтому ограничимся их краткой характеристикой.

Теория электронного резонанса, основы которой были разработаны Гейзенбергом и особенно Паулингом, исходит из представления, что электронные системы (атомы, радикалы, молекулы) следует рассматривать с точки зрения одновременного существования в данной системе ряда различных структур, которые ранее мыслились или как структуры формы отдельных молекул, или как переходы данной молекулы от одной структуры к другой во времени. С указанной точки зрения, в частности, допускается, что в гидроксильной и карбонильной связях наряду с гомеоплярными —O—H и =C=O имеются и ионные состояния $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}^+$ и $\text{=}\overset{+}{\text{C}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}$. Следовательно, в димерах карбоновой кислоты также возможны наряду с гомеоплярными и ионные структуры:



Нетрудно видеть, что в этих условиях имеется дополнительное электростатическое взаимодействие иона водорода с ионом кислорода (на схеме окружены пунктиром), что, конечно, повышает прочность структуры.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что последнее объяснение происхождения водородной связи, как и вообще теория резонанса, весьма спорно. Здесь мы не имеем возможности входить в рассмотрение этого вопроса*). Так называемые «резонансные структуры», вероятно, объективно не существуют, представляя собой лишь схематические изображения математических выражений.

Независимо, однако, от теоретических представлений о происхождении водородной связи, совершенно ясно, что она является важным фактором возникновения и упрочения молекулярных структур. Иллюстрацией этому может служить прочность димеров жирных кислот (даже в парах) и димерных листов в граничных смазочных слоях. Водородная связь в дополнение к ориентационному взаимодействию со своей стороны препятствует разьединению квадруполь на диполи, так как при такой диссоциации теряется энергия дополнительного взаимодействия. Общей стабилизации системы способствует и то, что водородная связь накладывает существенные ограничения на подвижность элементов структуры сложных молекул (например, гидроксила в приведенном выше примере) или даже вовсе парализует ее.

§ 2. СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАФИНОВ

Кристаллическая решетка, в которой каждый атом соответственно шаровой его симметрии равномерно со всех сторон окружен тождественными атомами, называется координационной. Такие решетки могут быть атомными или ионными. Если же элементами решетки являются не атомы или ионы, а молекулы или радикалы, то решетка называется молекулярной.

На рис. 81 приведены схемы координационной и молекулярной кристаллических решеток, а также слоистой решетки, характеризующейся

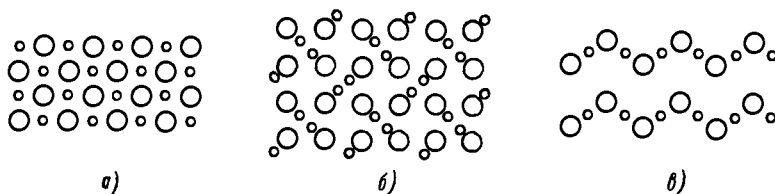


Рис. 81. Координационная (а), молекулярная (б) и слоистая (в) кристаллические решетки [128].

периодическим чередованием двух плоскостей, в которых расположены два различных вида ионов или два различных радикала, что как раз характерно для граничных слоев некоторых полярных веществ. Такие решетки нередко называют гетеродесмическими.

Молекулярные решетки образуют некоторые неорганические соединения (например, лед, N_2O , SiJ_4 и т. д.) и подавляющее большинство органических соединений, в том числе интересующие нас гомологические ряды углеводородов карбоновых кислот и их производных, окси-, аминокислот, солей (мыл), а также спиртов, эфиров и т. д.

*) Краткую и содержательную критику теории резонанса можно найти в книге М. В. Волькенштейна [17], стр. 182.

Рассмотрим хорошо изученную решетку высокомолекулярных парафинов и карбоновых кислот. Такая решетка типична для большого числа молекулярных кристаллов. Впервые они были изучены де-Бройлем и Фриделем [129] на соединениях олеиновой кислоты, а также Мюллером и Ширером [130, 131] на парафинах и насыщенных жирных кислотах.

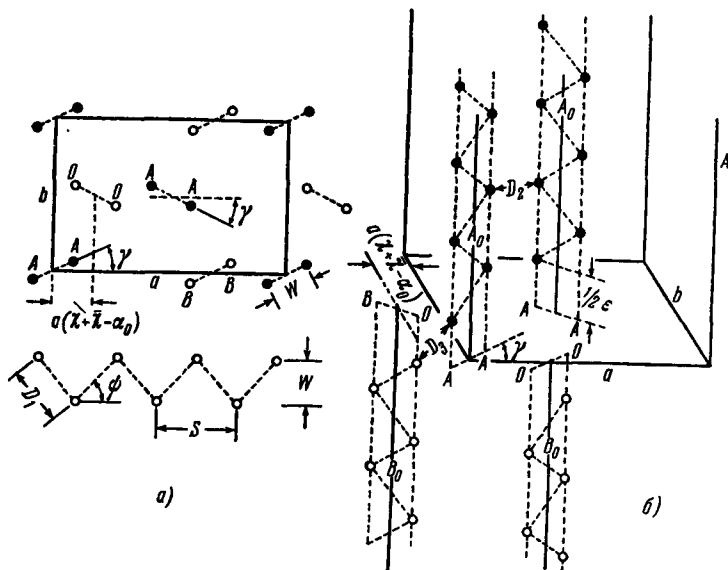


Рис. 82. Схемы строения кристалла монопарафина $C_{25}H_{50}$ по А. Мюллеру [143]. *a* — поперечное сечение элементарной ячейки кристалла относительно его длинной оси *c* (наверху) и строение углеродной (метиленовой) цепи молекулы (внизу); *b* — схема расположения молекулярных цепей в элементарной ячейке кристалла (черные кружки) и вблизи нее — в соседних ячейках (светлые кружки). *A*, *B* — оси симметрии молекул, проходящие через атомы углерода молекулярных цепей; *A*₀ и *B*₀ — оси симметрии плоскостей углеродных скелетов молекул. $a(\chi + \bar{\chi} - \alpha_0)$ — смещение элементарных ячеек в плоскости поперечного сечения кристалла в двух их рядах, расположенных друг под другом (выражено в условных координатах χ , $\bar{\chi}$, α_0 атомов углерода молекул). Прочие обозначения см. в табл. 6 на стр. 105.

В дальнейшем этой проблеме было посвящено большое число работ Пипера, Мервина, Робинсона, Генгстенбергера, Трия и др. (литературу см., например, в [59], стр. 15). В этих исследованиях были применены рентгеновские и электронографические методы. Объектами исследования являлись как изолированные монокристаллы, так и капли, закристаллизованные из расплава на твердой поверхности; исследовались также поверхностные слои жидкостей (капель масла).

На рис. 82 изображены результаты рентгеновского анализа монопарафина $C_{25}H_{50}$. На рис. 83 приведена точечная электронограмма такого кристалла, а на рис. 84 — синтез его структуры, произведенный на основании электронограммы. Кристалл принадлежит к ромбической системе. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы и имеет следующие параметры: $a = 7,45 \text{ \AA}$; $b = 4,97 \text{ \AA}$; $c = 77,2 \text{ \AA}$.

На диаграмме рис. 82 углеродные цепи показаны в направлении длинной оси, так что они представляются парами находящихся друг на друга колонн *AA* и *BB*. Две молекулы *AA* занимают нижнюю половину элементарной ячейки, а две молекулы *BB* заполняют ее верхнюю половину. Чтобы получить представление об упаковке, следует помнить, что атомы углерода в одной и той же цепи находятся друг от друга на расстоянии 1,54 Å, тогда как от углеродных атомов других цепей они удалены на 3,7 — 4 Å. Группы CH_2 , рассматриваемые как соприкасающиеся элементы структуры, обладают «радиусами» примерно 1,8 Å. Такая упаковка представлена на рис. 85 [134]. Столбики, представляющие молекулы *AA* (ср. рис. 82), имеют почти эллипсоидальное сечение и расположены в плотной упаковке. Концы столбиков *AA* и *BB* тесно соприкасаются, причем каждый конец *BB* (пунктирная линия) попадает между тремя концами *AA* (сплошная линия), и наоборот. Конечные метильные группы *AA* и *BB* разделены расстоянием примерно около 4 Å.

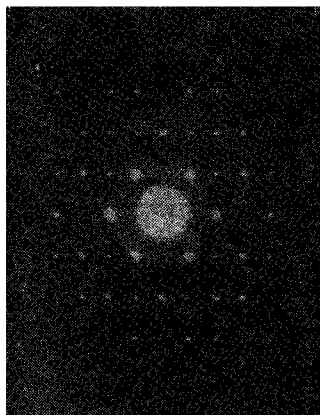


Рис. 83. Точечная электронограмма кристалла парафина [132].

Эти данные о строении кристаллов парафинов не содержат сведений о пространственном распределении атомов водорода. На рис. 86 приведена схема элементарной ячейки кристалла, поясняющая расположение

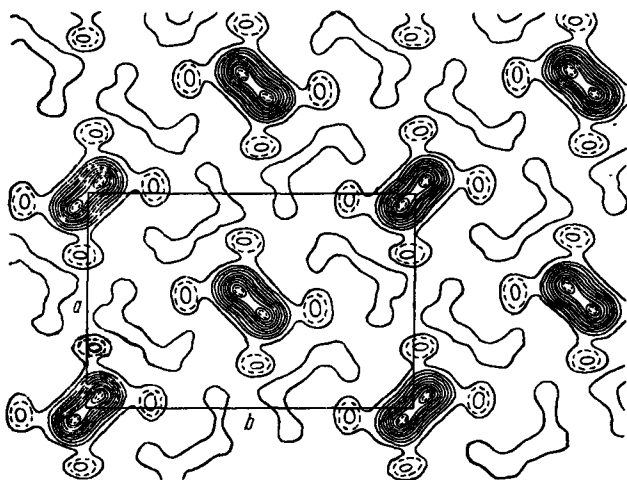


Рис. 84. Проекция структуры парафина, построенная по амплитудам отражения ($hk0$), которые изображены на электронограмме рис. 83. Эта схема дает представление о распределении изопотенциальных линий; области их наибольшей плотности соответствуют атомам углерода, меньшей плотности — атомам водорода.

молекулярных цепей с учетом атомов водорода (ср. рис. 82). Все молекулы перпендикулярны к плоскости рисунка. Угол γ есть угол между осью a кристалла и проекцией молекулярной цепи на плоскость рисунка. Черными кружками изображены атомы С и Н, лежащие в плоскости

рисунка, светлыми кружками — атомы С и Н, лежащие в параллельной плоскости на расстоянии $\frac{s}{2} = 1,25 \text{ \AA}$.

В табл. 6 приведены параметры атомной структуры кристаллов парафинов и образующих их метиленовых цепей (по данным А. Мюллера [143]).

Рентгенограммы кристаллов жирных кислот показывают аналогичное строение. Распределение плотности вещества вдоль цепи в этом случае, однако, имеет свои особенности: плотность меньше в области соприкосновения CH_3 -групп и больше в области взаимодействия карбоксильных радикалов (рис. 87).

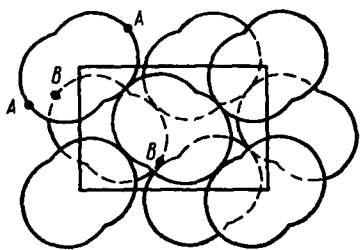


Рис. 85. Схема упаковки в молекулярном кристалле цепных молекул монопарафина $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ [133].

Приведенные данные по структуре кристаллов парафинов и жирных кислот позволяют рассматривать как классические; их можно существенно уточнить на основании теоретических и экспериментальных работ последних лет. Наибольший интерес для нас представляют работы А. И. Китайгородского [122, 134] по теории упаковки и Эрика фон Сидоу [135, 136] по рентгенографии структур алифатических соединений, в частности жирных кислот.

Подводя итоги всем этим исследованиям, нетрудно видеть, что сведения о многочисленных структурных модификациях молекул упомянутых выше соединений еще очень не полны, а сама проблема строения

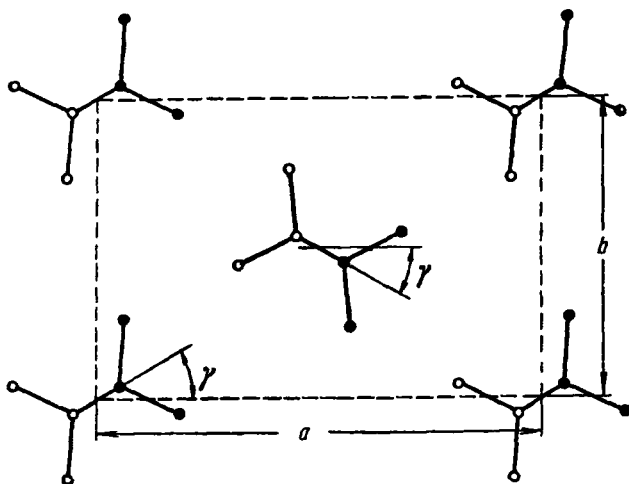


Рис. 86. Схема элементарной ячейки кристалла.

молекулярных кристаллов представителей гомологических рядов парафинов и их ближайших производных довольно обширна и складывается по крайней мере из трех областей исследования:

- 1) структура изолированных молекул и ее изменения при образовании кристаллов;
- 2) структура молекулярных слоев, образованных параллельно ориентированными молекулами;
- 3) структура объемных кристаллов.

Таблица 6

**Параметры атомной структуры кристаллов парафинов
и образующих их метиленовых цепей**

I. Элементарная ячейка

1. Ось a поперечного сечения цепи	7,426 Å *)
2. Ось b » » »	4,956 Å *)
3. Ось c — продольная ось симметрии цепи («длина» молекулы)	77,200 Å *)
4. Угол β между гранями	90°
5. Площадь «поперечного сечения» основания элементарной ячейки (σ)	37,0 Å ²
6. Площадь поперечного сечения, занимаемая одной молекулой (σ_1)	18,5 Å ²

II. Размеры молекул и их расположение в кристалле

7. Основной период цепи, или удвоенное расстояние между двумя смежными CH ₂ -группами, измеренное в направлении длинной оси c цепи (s)	2,51 Å
8. s/c	0,03286 ± 0,00002
9. Расстояние W между двумя смежными рядами углеродных атомов в цепи	1,6 Å > W > 1,2 Å
10. Расстояние D_1 между двумя смежными атомами С в зигзаге цепи ($D_1 = \sqrt{W^2 + s^2/4}$)	2,0 Å > D_1 > 1,8 Å
11. Угол зигзага $\varphi = 180^\circ - 2\varphi$ (см. рис. 82)	76° < φ < 90°
12. Валентный угол α между связями С—С	109°28' **)
13. Угол γ между плоскостью, в которой расположен углеродный скелет цепи, и плоскостью симметрии кристалла	23° < γ < 30°
14. Расстояние между концами следующих друг за другом цепей в кристалле (измеренное в направлении оси c) $\varepsilon = c \left(\frac{1}{2} - 14 \frac{s}{c} \right)$	3,09 Å
15. Расстояние D_2 наибольшего сближения между двумя центрами (CH ₂ -группами) двух соседних молекул (измеренное как боковое расстояние между параллельными цепями в кристалле)	3,6 Å < D_2 < 3,9 Å
16. Расстояние D_3 наибольшего сближения между двумя концевыми центрами (CH ₃ -группами) двух соседних молекул (измеренное так же, как и D_2)	~4,0 Å
17. Наименьшие расстояния $r'_{\text{H}-\text{H}}$ и $r''_{\text{H}-\text{H}}$ между атомами водорода CH ₂ -групп (параллельных молекулярных цепей в кристалле)	2,4 п 2,94 Å

*) Погрешность 0,5%.

**) По А. И. Китайгородскому 112°.

Строение граничных смазочных слоев, рассматриваемых как молекулярные кристаллы, осложняется явлениями адсорбционного адаптиро-

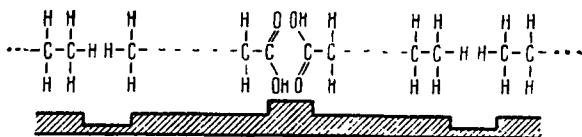


Рис. 87. Диаграмма распределения плотности в кристалле жирной кислоты параллельно его длине [133].

вания молекул в поле твердой поверхности. Эта часть проблемы (гл. VII, § 5) особенно нуждается в дальнейших исследованиях.

Обратимся теперь к краткой характеристике упомянутых выше работ последнего времени.

§ 3. ТЕОРИЯ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ

Очевидно, что пространственное размещение молекул в кристалле («упаковка») должно следовать термодинамическому закону, выражающему стремление системы к минимуму свободной энергии. Рассматривая вопрос об упаковке молекул, необходимо, однако, располагать сведениями об их «форме». Можно показать, основываясь на идее «поверхности действия» молекулы (универсальных межмолекулярных радиусов), что молекулы, и в особенности молекулы органических веществ, имеют сложные пространственные очертания на рис. 88 в качестве примера приведена модель молекулы бензола

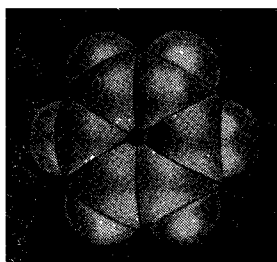
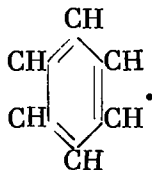


Рис. 88. Модель молекулы бензола, построенная на основании учета межмолекулярных радиусов взаимодействия [122].



Из этих предпосылок следует, что плотнейшая упаковка молекул должна достигаться при таких условиях, когда «выступы» конфигурации данной молекулы наилучшим образом заполняют «выемки» конфигураций ее соседей (рис. 89).

Таким образом, стремление молекул к плотнейшей упаковке есть одно из следствий второго начала термодинамики.

Как показало сопоставление расчетов А. И. Китайгородского с данными экспериментов, развитая им теория упаковки обладает значительным эвристическим потенциалом, допуская по заданной конфигурации молекул предсказание класса кристаллической системы, к которой должен принадлежать кристалл, образуемый этими молекулами.

Таким образом, по А. И. Китайгородскому, в межмолекулярных взаимодействиях основную роль играет *форма* молекул, иначе говоря, их локальные микрополя, а не результирующие силовые направления. Поэтому электрические моменты системы, ее поляризуемость и тому подобные характеристики не имеют решающего влияния на межмолекулярное

взаимодействие. В сущности, предложенное Китайгородским обоснование теории молекулярной упаковки твердых тел (кристаллов) равнозначно

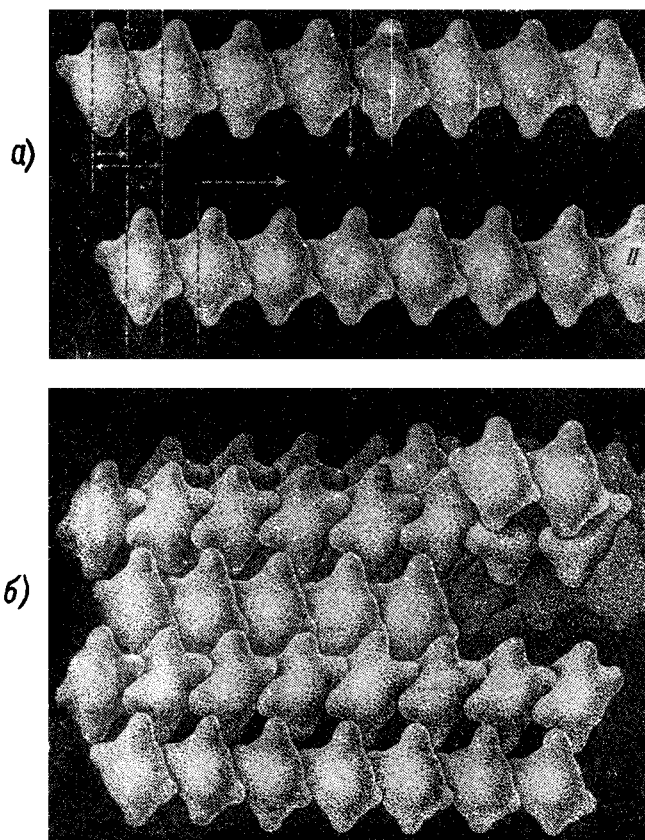


Рис. 89. Схемы плотнейшей упаковки молекул произвольной формы [122]: *a* — молекулярные цепи; цепь *II* смещена относительно *I* на полупериод трансляции; *б* — упаковка молекул в кристалле. Часть молекул удалена, чтобы показать лежащие за ними слои. Нижний и верхний молекулярные ряды смещены относительно средних в противоположных направлениях на полупериод трансляции.

введению прямоугольного потенциала взаимодействия (твердых молекул, притягивающихся вплоть до соприкосновения).

3.1. Алифатические (метиленовые) цепи

Теория плотнейшей упаковки в применении к алифатическим цепям строения $R - (CH_2)_n - R'$ в первом приближении (без учета влияния концевых групп) приводит к следующим результатам.

Поперечное сечение цепи приведено на рис. 90, *a*; оно ближе к окружности (с радиусом $2,6 \text{ \AA}$), чем к эллипсу, как было показано по Мюллеру на рис. 85. Эта поправка вносится на основании учета межмолекулярных радиусов атомов водорода ($R_H = 1,30 \text{ \AA}$), положение которых рентгенографически установить было нельзя ввиду слабости обусловленного ими рассеяния. Радиусы молекулярного действия атомов водорода определяют небольшие выступы, по два в каждом периоде цепи.

Округлость сечения цепей при параллельном их размещении в кристаллах объясняет сравнительно высокую подвижность цепей относительно

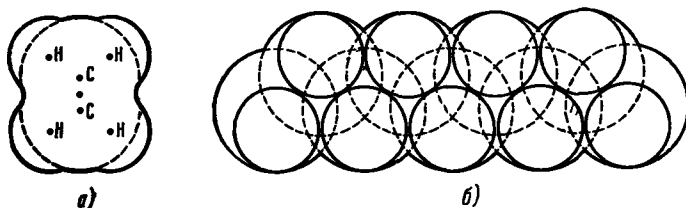


Рис. 90. Проекция метиленовой цепи: *a* — вдоль ее оси, *b* — на плоскость ее углеродного скелета.

продольных осей (колебания, вращения), что связано со способностью к образованию аллотропических модификаций твердых фаз, легко переходящих одна в другую.

Проекция алифатической цепи на плоскость ее углеродного скелета (плоскость зигзага —C—C—C—) показана на рис. 90, б. Структура

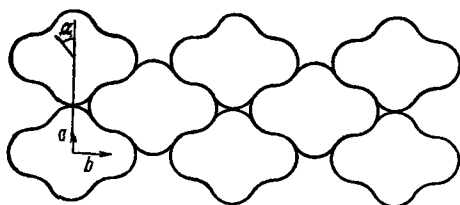


Рис. 91. Схема поперечного сечения монокристалла парафина, поясняющая упаковку метиленовых цепей. Случай прямоугольной ячейки, $a = 5 \text{ \AA}$; $b = 7,16 \text{ \AA}$; $\alpha = 40^\circ$.

повторяется через каждые $2,54 \text{ \AA}$, и при этом водородные «выступы» правильно чередуются.

3.2. Нормальные парафины

При наличии пяти и более атомов углерода в цепи все парафины образуют структуры, которые представляют собой плотно упакованные слои из параллельно ориентированных молекул; эти слои в кристалле в свою очередь

плотно накладываются друг на друга (рис. 91).

Известен ряд кристаллических модификаций парафинов. Кристаллизация в той или иной форме зависит от ряда обстоятельств: от длины

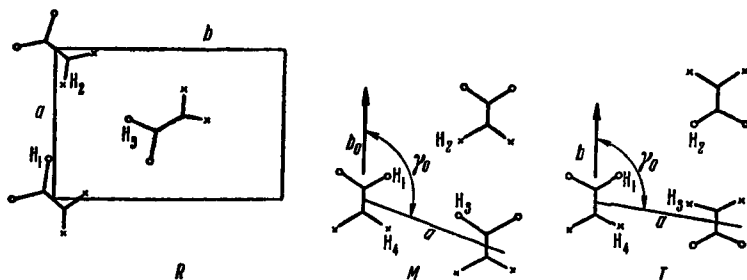


Рис. 92. Схемы ячеек молекулярных слоев парафинов. *R*—ромбическая, *M*—моноклинная, *T*—триклинная ячейки. Атомы водорода, отмеченные крестиками, лежат на $1,27 \text{ \AA}$ выше отмеченных кружками. Ось z перпендикулярна к плоскости чертежа [122].

цепи, степени чистоты препарата, метода кристаллизации, режима охлаждения и т. д. В литературе описываются три вида кристаллов, обычно

обозначаемых буквами A , B , C . По А. И. Китайгородскому [137] они соответствуют ромбической (R), моноклинной (M) и триклинной (T) системам. Молекулы парафинов с нечетным числом атомов углерода в цепи обладают плоскостью симметрии, перпендикулярной к оси цепи, которая, надо полагать, сохраняется и в кристалле. Поэтому они образуют ромбические кристаллы. Молекулы парафинов с четным числом атомов углерода обладают центром инверсии и сохраняют этот элемент симметрии в кристаллах. Согласно теории упаковки им свойственны моноклинная и триклинная решетки. Слоевые ячейки *), отвечающие этим трем кристаллическим системам, приведены на рис. 92.

Упаковка слоев характеризуется углом наклона α плоскости, проходящей через концевые группы молекул, к осям цепей (рис. 93). Если $\alpha = 90^\circ$, слои называются прямыми, в противоположном случае — косыми. Возникновение косых слоев из прямых можно рассматривать как результат сдвига (трансляции) тождественных молекул вдоль оси цепей (ось a). Величину сдвига λ можно считать пропорциональной периоду зигзага $c_0 = 2,54 \text{ \AA}$: $\lambda = mc_0$, и при этом ограничиться значениями $m = 0, 1/2, 1^{**}$). Если, кроме того, ввести трансляцию по оси b , то символы ячеек слоев будут иметь вид: $R[m, n]$; $M[m, n]$; $T[m, n]$; например: $T[\frac{1}{2}, 0]$; $M[\bar{1}, 0]$; $R[0, 0]$; $R[1, 1]$ и т. д.

Слои, близкие между собой по размерам ячейки (например, $M[1, 0]$; $M[0, 1]$), образуют тем не менее различные структуры.

Из теории упаковки следует, что нечетные парафины способны к образованию лишь прямых слоев $R[0, 0]$, четные, наоборот, должны характеризоваться большим разнообразием структурных форм.

При наложении друг на друга слоев в условиях максимально возможной или близкой к ней плотности упаковки образуются, в соответствии со структурой слоев, объемные монокристаллы парафинов. Структуры этих кристаллов являются наиболее вероятными и характеризуются значительным разнообразием форм.

В дальнейшем, при рассмотрении структур граничных смазочных слоев, образованных молекулами углеводородов на поверхности металла, нам придется неоднократно ссылаться на приведенные выше характеристики и свойства молекулярных кристаллов углеводородов, как и вообще на материалы гл. III, трактующей вопросы структурной механики

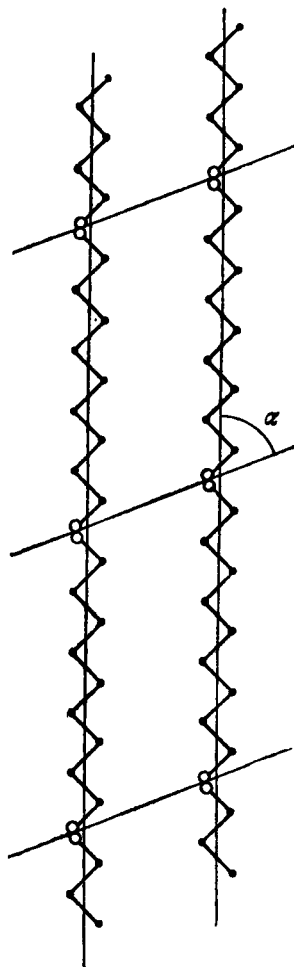


Рис. 93. Упаковка слоев цепных молекул парафинов и жирных кислот характеризуется углом α .

*) Элементарная ячейка слоя не является объемной ячейкой кристалла; поэтому ее называют псевдоячейкой (субъячейкой).†

**) На основании принципа плотнейшей упаковки.

метиленовых цепей. По нашему глубокому убеждению, такой в известной мере новый путь исследований является наиболее перспективным для понимания физических свойств граничных слоев и определяемых ими физико-технических эффектов.

В интересах дальнейшего здесь же полезно сделать следующие два замечания.

1) Теория упаковки показывает, что косые слои по сравнению с прямыми дают выигрыш в плотности упаковки. Можно предполагать, что

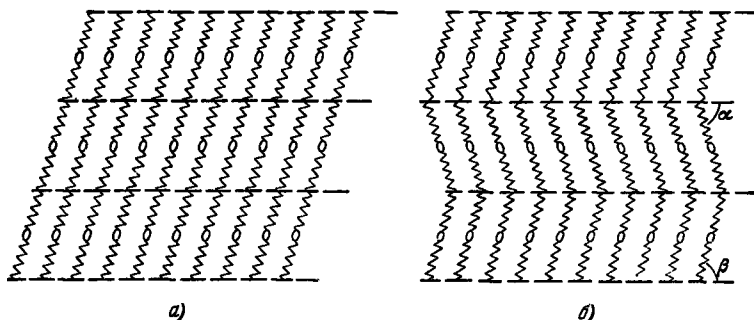


Рис. 94. Расположение димеров в молекулярных кристаллах высокоатомных жирных кислот; a — наклон димеров в молекулярных рядах постоянен; b — наклон поочередно переменного знака («елочная» структура).

такого рода трансформация структуры может иметь место при одноосном сжатии и одновременном сдвиге слоев. Если допустить, что увеличение плотности системы слоев влечет за собой увеличение сопротивления одностороннему сжатию (упругости на сжатие), то возникает возможность с указанной точки зрения объяснить некоторые наблюдаемые на опыте особенности упругих диаграмм граничных смазочных слоев (гл. VIII, § 2).

2) Имеется ряд данных, говорящих в пользу существования особой формы косых слоев, до сего времени не рассматривавшихся, которые можно было бы назвать слоями с «елочной» структурой (рис. 94). В этом случае направление наклона цепей молекул в последовательном ряду слоев является поочередно противоположным. Углы α и β , характеризующие эту структуру, в частном и наиболее вероятном случае равны друг другу. Очень возможно, что подобное строение также представляет интерес с точки зрения деформации структуры смазочных слоев.

3.3. Ближайшие производные нормальных парафинов. Насыщенные жирные кислоты

Строение слоев и кристаллов производных парафинового ряда при достаточной длине углеродных цепей близко к строению парафинов. Это легко объясняется тем, что характер упаковки (структуры) подобных систем определяется главным образом упаковкой цепей; влияние же концевых радикалов сводится к некоторым нарушениям этой упаковки.

Мы рассмотрим здесь кристаллы особенно интересующих нас нормальных карбоновых кислот *). В этом случае отклонения от строения, свойственного парафинам, определяются стерическими затруднениями, связанными главным образом с размещением в решетке спаренных карбоксильных групп димеров, всегда образуемых молекулами жирных кислот.

К числу общих характеристик структурных форм кристаллов жирных кислот относятся: слоистое строение, параллельное размещение цепей в слоях, во всех случаях являющихся косыми, а также формирование структуры в целом исключительно из транс-изомеров цепей **), соответственно с основными требованиями термодинамики.

Нарушения идеального (парафинообразного) строения кристаллов жирных кислот, как вызванные присутствием спаренных карбоксильных

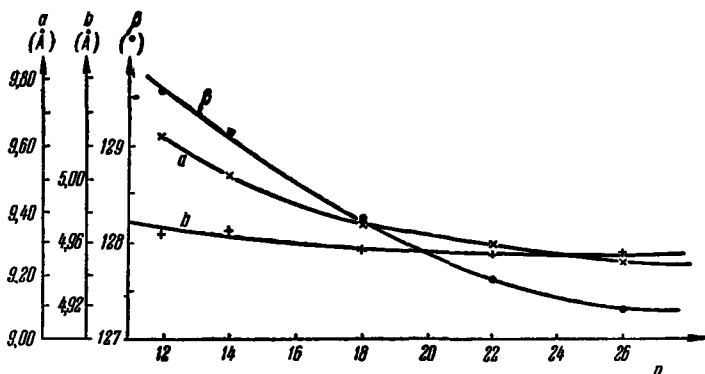


Рис. 95. Изменение параметров элементарной ячейки молекулярных кристаллов в гомологическом ряду нормальных жирных кислот с четным числом атомов углерода в цепи [135].
n — число углеродных атомов в цепи.

групп, так и не зависящие от них, сводятся к следующим структурным изменениям: относительные смещения цепей (на величину, меньшую полу-периода трансляции $c_0/2$), закручивания хвостовых частей димеров и угловые смещения плоскостей мономеров.

Известно по меньшей мере шесть различных видов структуры кристаллов жирных кислот: три (обозначаемые A, B, C) для четных и три (обозначаемые A', B', C') для нечетных цепей. Так как каждый из представителей ряда может существовать во всех трех структурных модификациях, то это соответствует наличию шести гомологических рядов структур.

Экспериментальные данные о структурных параметрах этих кристаллов в настоящее время еще крайне скудны, большинство их еще не получено в изолированном виде, а вследствие этого неясны и их термодинамические характеристики. Тем не менее общая классификация и описание кристаллов жирных кислот возможны на основании теории плотнейшей упаковки и общих принципов структурной кристаллохимии. Мы ограничимся здесь краткой характеристикой этого весьма специального материала,

*) С принципиальной стороны это рассмотрение будет в известной мере характеризовать и строение кристаллов других ближайших производных нормальных парафинов.

**) Возможны, однако, частные условия, при которых молекулярная решетка содержит и поворотные изомеры цепей.

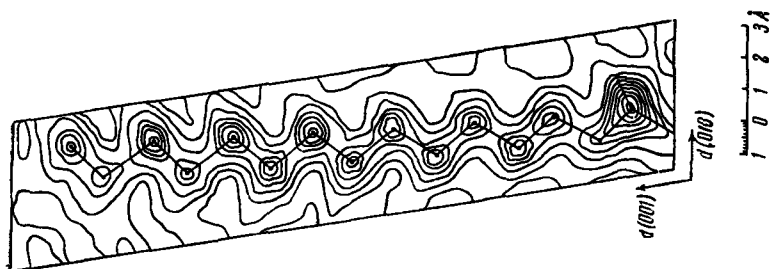


Рис. 96. A' -форма n -пентадекановой кислоты $C_{15}H_{30}O_2$ [135]. Триклинная ячейка; $a = 4,25 \pm 0,02$ Å; $b = 5,01 \pm 0,02$ Å; $c = 42,76 \pm 0,17$ Å; $\alpha = 89^\circ 50' \pm 25'$; $\beta = 111^\circ 5' \pm 20'$; $\gamma = 112^\circ 10' \pm 20'$; $d(001) = 39,43 \pm 0,16$ Å. Две молекулы в ячейке. Число электронов 272. Плотность $1,034 \pm 0,016$ г/см³. $C'_1 - P1$ или $C'_1 - P_1$. Проекция вдоль

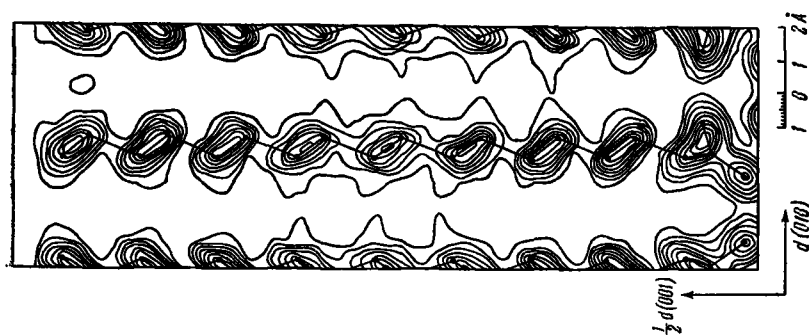


Рис. 97. B -форма стеариновой кислоты $C_{18}H_{36}O_2$ [135]. Та же проекция. Четыре молекулы в ячейке. Число электронов 640. Пространственная группа $C'_{2h} - P2_1/a$.

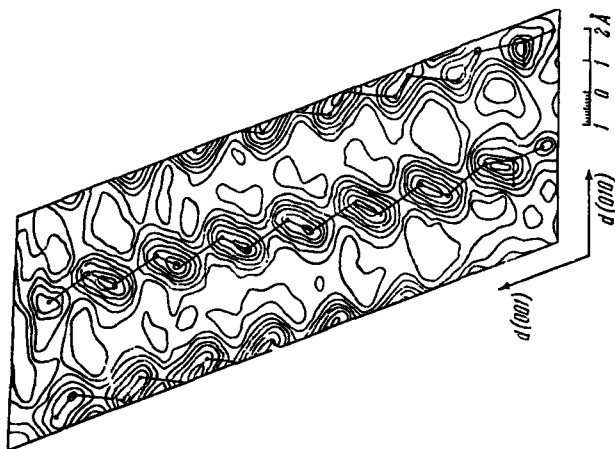


Рис. 98. B' -форма пентадекановой кислоты $C_{15}H_{30}COOH$ [135]. Триклинная ячейка. Четыре молекулы в ячейке. Число электронов 544. $C'_1 - P1$ или $C'_1 - P1$. Та же проекция.

отослав интересующихся к оригинальным работам А. И. Китайгородского [122, 134, 137] и Эрика фон Сидоу [135, 136].

Кривые на рис. 95 дают представление об изменении параметров ячейки в гомологическом ряду четных кислот. На рис. 96—99 приведены проекции электронной плотности для некоторых из упомянутых выше структур.

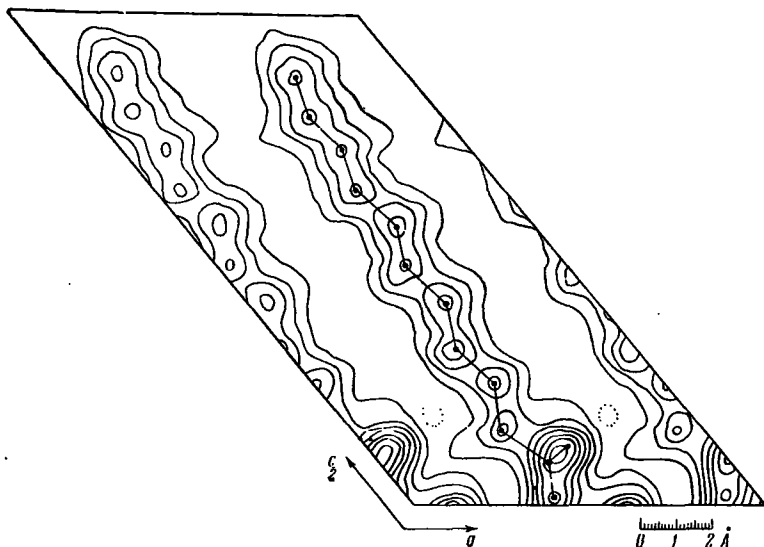


Рис. 99. C' -форма ундекановой кислоты $C_{10}H_{21}COOH$ [135]. Моноклинная ячейка. Четыре молекулы в ячейке. Число электронов 416. Группа $C_{2h}^2 - P2_1/a$. Та же проекция.

1) *Структуры А и А'.* Имеются рентгенографические данные лишь о монокристаллах пентадекановой (A') кислоты $CH_3-(CH_2)_{13}-COOH$ и лауриновой (A) $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$.

Угол наклона косых слоев этих структур $\alpha = 20^\circ$, а структурная группа соответствует $T\left[\pm \frac{1}{2}, 0\right]$. Таким образом, идеальная упаковка в этих структурах нарушена так, что CH_2 -группы данной молекулы размещены строго посередине между CH_2 -группами соседних параллельных цепей.

Полученные данные как будто бы указывают на наличие у лауриновой кислоты своеобразной сверхструктуры (трехрядные слои), что, однако, вряд ли характерно для других представителей структур типа A , которые, впрочем, остаются пока неисследованными.

2) *Структуры В и В'.* Вторая относится к типу $R[1, 1]$, характер положения слоев для нее неизвестен. Структура B относится к типу $R[1, 0]$. В этом случае, вероятно, имеется незначительный ($\alpha \approx 50'$) сдвиг цепей. В изученных кристаллах стеариновой кислоты (C_{36}) этого типа замечательным является то, что наличие карбоксильных пар почти не повлияло на упаковку цепей, составляющих, таким образом, аналогию цепям соответственного парафина (гексатриаконтана $C_{36}H_{74}$).

3) *Структуры С и С'.* обе принадлежат к категории $R[0, 2]$ со значительным сдвигом осей молекул. Это смещение равно $0,3 \text{ \AA}$, что соответствует четверти полупериода трансляции. Такое размещение цепей

энергетически невыгодно; весьма вероятно, что этот проигрыш компенсируется за счет размещения карбоксильных пар.

Возникновение тех или иных структурных форм жирных кислот определяется, как и в случае парафинов, рядом факторов, в частности влиянием природы среды (растворителя), в которой происходит кристаллизация.

§ 4. СЛОИСТЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ

Слоистое строение молекулярных кристаллов (рис. 81, *в*) в частном случае нормальных жирных кислот выражается в образовании из димеров молекул димерных листов. Димерные листки представляют собой довольно прочные образования, что объясняется прочностью димерной связи водородного и дипольного характера*), а также дисперсионным взаимодействием атомных групп вдоль параллельно ориентированных молекулярных цепей. На поверхностях соприкосновения димерных бимолекулярных листов действуют, однако, относительно слабые**) силы Ван-дер-Ваальса.

Граничные слои жирных кислот на поверхности металла могут иметь поликристаллическое или монокристаллическое строение. В последнем случае особые свойства димерных листов могут быть привлечены к объяснению молекулярного механизма скольжения (гл. IX).

Имеются, таким образом, основания рассматривать димерные листки как в известной степени автономные кристаллические единицы, аналогичные чешуйкам ряда других кристаллических систем. Эта точка зрения основывается на наличии метильных плоскостей минимальной энергии взаимодействия. Разделение молекулярного кристалла на части (пластины и слои) по этим плоскостям, как естественным *плоскостям спайности*, может происходить, однако, лишь в определенных благоприятных условиях и связано с образованием кристаллических пластин, толщина которых кратна толщине димерного листка; при этом предельное значение коэффициента кратности $\rho = 1$.

В отсутствие этих условий свойства молекулярных кристаллов как ламеллярных систем полностью утрачиваются. Как показывают исследования мультимолекулярных смазочных слоев строго регулярного кристаллического строения, эти слои или обнаруживают исключительную легкость тангенциального скольжения, или развивают значительное сопротивление такому смещению.

Подобные эффекты явно связаны с особым состоянием молекулярных кристаллов как адсорбционных граничных слоев и с процессами изменения их структуры под влиянием, в частности, переменных напряжений и смещений, имевших место в истории их «жизни» (см. гл. VI и VIII).

Слоистое строение молекулярных кристаллов и автономность образующих их слоев становятся тем более выраженными, чем в большей степени развита в этих слоях система межмолекулярных связей, не распространяющаяся, однако, на соседние слои, иначе говоря, чем в большей

*) Ориентационное взаимодействие карбоксиллов в димерах не следует связывать с ликвидацией поля такой системы зарядов, так как димер представляет собой квадруполь. Поле последнего, правда, слабее поля диполя: энергия взаимодействия в случае квадрупольного убывает пропорционально третьей степени расстояния, а в случае диполя — пропорционально второй степени.

**) В граничных смазочных слоях в зависимости от величины внешней нормальной нагрузки (от расстояния между концевыми центрами взаимодействия — атомами водорода) эти слои или могут быть близки к нулю (явления чрезвычайно легкого скольжения, впервые наблюдавшиеся В. Гарди, гл. IX), или же иметь относительно большую величину.

степени кристалл можно трактовать как систему слабо связанных между собой двумерных сеток. Если же система межмолекулярных связей развита и по третьей оси, то кристалл представляет собой трехмерную сетку связей, лишенную плоскостей с особо низкой энергией связи.

Среди межмолекулярных связей физической природы особый интерес вызывают водородные связи, энергия которых относительно велика (~ 10 ккал/моль). Эта категория связи определяет многие виды коллективизации молекул углеводородов: образование димеров, макромолекул, имеющих лентообразное или объемно-цепочечное строение, в которых длина во много раз превышает поперечное сечение (ширину), а также двумерных и трехмерных сетчатых структур.

Условия для образования макромолекул и сетчатых структур особенно благоприятны в тех случаях, когда возникновение водородных связей возможно не менее чем в двух «точках» по длине цепи. Таковы, в частности, двух- и многоосновные карбоновые кислоты, представляющие наряду с оксикислотами выдающийся интерес как компоненты смазок (гл. IX, § 2).

Низшие гомологи этих соединений образуют бесконечно протяженные двумерные слои с расположением осей молекул в плоскости слоя, причем каждая из молекул взаимодействует (двумя своими независимыми атомами кислорода) не с одной, а с двумя соседними молекулами. Из таких слоев и формируется слоистая структура кристалла с компланарным расположением молекул в слоях. Такова, например, стабильная α -модификация павелевой кислоты ($\text{HOOC} - \text{COOH}$), образующая кристаллы ромбической системы. Известна и метастабильная ее β -форма, кристаллизующаяся в моноклинной системе C_{2h}^5 ($z = 2$) с параллельным (коллинеарным) размещением независимых молекулярных цепей. Между этими двумя формами существуют различия в прочности водородной связи, что выражается в различных расстояниях $\text{OH} \cdots \text{O}$: для α -модификации оно равно $2,55 \text{ \AA}$, для β — $2,71 \text{ \AA}$. Весьма интересны механические свойства таких кристаллов, спайность которых различна: кристаллы α -формы разделяются на чешуйки, кристаллы β -формы — на палочки. В числе факторов, вызывающих указанную трансформацию строения, прежде всего следует назвать изменение температуры. Подобные полиморфные превращения молекулярных кристаллов углеводородов и их производных отмечены и у высших гомологов.

При наличии разветвления цепей или свободных активных радикалов по длине цепей (не участвующих в сшивании макромолекул) возникают объемные сетчатые молекулярные структуры. Во втором случае коллинеарное кристаллическое строение при наличии поперечных связей между цепями частично сохраняется. Вещества, принадлежащие к этому обширному классу линейных полимеров, представляют, как известно, большой практический и научный интерес (см., например, [138]). В последнее время наметились, по-видимому, пути к использованию подобных веществ и в качестве смазок (гл. X).

§ 5. ПОЛИМОРФИЗМ КРИСТАЛЛОВ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ

Все упоминавшиеся выше кристаллы углеводородов, особенно карбоновых кислот, характеризуются богатством полиморфных структур. Переходы от одной кристаллической модификации к другой вызываются изменением температур, обычно в весьма узком их интервале (рис. 100),

а соответственные изменения кристаллических систем сводятся к переходу от моноклинной (низкие температуры) к высокосимметричной гексагональной системе (рис. 101) (более высокие температуры). Эти трансформации структуры связаны с изменением состояния движения молекул в кристаллах.

Подвижность молекул в кристаллах, конечно, весьма ограничена; как показывают главным образом спектрометрические наблюдения, она тем больше, чем выше температура.

Известны следующие виды подвижности молекул в кристаллической решетке:

а) Колебания молекул с некоторой амплитудой относительно центра их тяжести, свойственные всем кристаллам.

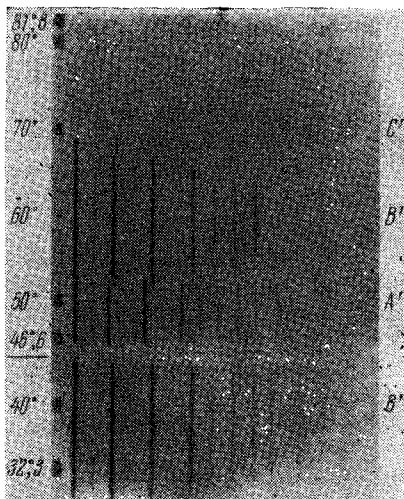


Рис. 100. Изменения дифракционных спектров рентгеновских лучей (K -излучение меди с никелевым фильтром) на кристалле нонадекановой кислоты (C_{19}), вызванные изменением температуры. При 45° С препарат был выдержан в течение 45 минут, после чего исходная B -форма нонадекановой кислоты (кристаллизованная из ледяной уксусной кислоты) превращалась в A' -форму [139].

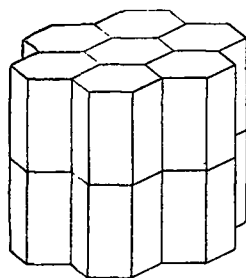


Рис. 101. Углеводороды нередко кристаллизуются в гексагональной системе. На схеме приведено заполнение пространства гексагональными призмами (молекулярный кристалл углеводорода).

б) Вращение, ограниченное некоторой амплитудой, как всей молекулы, так и ее структурных элементов в виде крутильных колебаний.

в) Возможно также перемещение молекул внутри решетки. Такое движение, носящее характер диффузионного, осуществляется за счет наличия дефектов строения решетки и протекает как заполнение последних соседними молекулами. Нетрудно видеть, что при такого рода «дырочном» или «эстафетном» механизме молекулярной подвижности движение каждой данной молекулы ограничено ее смещением на один период решетки, а перемещается лишь вакантный узел решетки.

г) Как особый случай молекулярного движения отметим также поверхностную или слоевую миграцию молекул неравновесной двумерной решетки адсорбционных граничных слоев, подробно рассмотренную ниже (гл. VII, § 10).

Для теории граничных слоев и граничного трения представляет интерес вопрос о степени свободы вращения молекул парафинов и их производных (жирных кислот) в образованных ими кристаллах и граничных

слоях. Вращение метиленовых цепей относительно их длинной оси (c) соответственно типу их симметрии и стерическим условиям является единственным видом их подвижности (единственной степенью свободы). Такого рода вращательным колебаниям должны благоприятствовать эллиптическое, близкое к круговому сечение цепей (ср. рис. 85 и 90), а также пространственное распределение атомов водорода в метиленовой цепи, которое позволяет рассматривать углеродные скелеты цепей как бы окруженными оболочками из атомов водорода.

Величину потенциала торможения вращения метиленовых цепей в указанных выше условиях и вероятности перехода их к свободному вращению возможно оценить на основании работ А. Мюллера (§ 6) по определению энергии взаимодействия CH_2 -групп в кристаллах парафинов в зависимости от угла, на который поворачивается плоскость углеродного скелета цепи относительно осей кристалла (граничного слоя). Согласно данным Мюллера, разность между максимумом и минимумом энергии вращения цепи, выражающая высоту энергетического барьера при ее вращении, $\Delta U = 5 \cdot 10^{-14}$ эрг на одну CH_2 -группу (при комнатной температуре). Если допустить, что в цепи имеется 20 атомов углерода, то потенциал ее торможения $U' = 20 \cdot 5 \cdot 10^{-14} = 10^{-12}$ эрг. С другой стороны, кинетическая энергия жесткого ротатора при комнатной температуре $U'' \approx 300 \cdot \frac{k}{2} = 2 \cdot 10^{-14}$

эрг, что составляет лишь $1/50$ потенциального барьера. К этому следует добавить, что вращение молекул ограничено также и нестройностью этих движений. Таким образом, можно сделать заключение, что вполне свободное вращение молекул при комнатной температуре должно быть явлением очень редким.

При повышении температуры объем таких веществ, как парафины и их ближайшие производные (жирные кислоты), возрастает особенно значительно в интервале температур $15\text{--}20^\circ\text{C}$ ниже точки плавления, расстояния между цепями увеличиваются (от $2,41 \text{ \AA}$ до $3,15 \text{ \AA}$ и более), энергия взаимодействия, а следовательно, и потенциал торможения уменьшаются. В этих условиях амплитуда колебаний возрастает, и вблизи точки плавления большинство метиленовых цепей в кристалле (граничном слое) переходит к свободному согласованному вращению (рис. 102).

Таким образом, изменение характера движения молекул в кристаллах при изменении температуры и вызванная им перестройка структуры заключаются в переходе от ограниченной подвижности (колебаний) молекул или димеров (низкие температуры) к свободному их вращению (более высокие температуры).

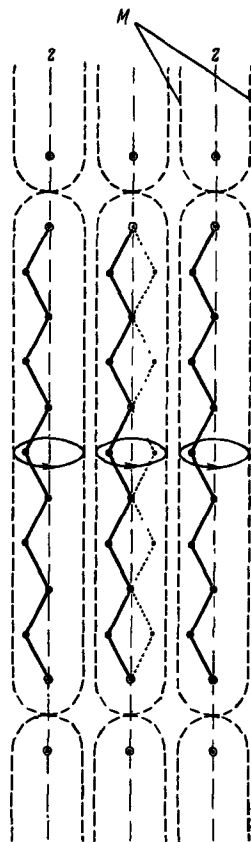


Рис. 102. Схема согласованного свободного вращения метиленовых цепей в монокристалле парафина. z — оси вращения. Точки обозначают CH_2 -группы, кружки — конечные CH_3 -группы. Пунктиром (M) показаны водородные «оболочки» углеродных скелетов молекулярных цепей. Эти результирующие поверхности действия CH_2 - и CH_3 -группы близки по форме к цилиндрам с осью вращения в виде полушара.

При таких превращениях нередко изменяются углы наклона димеров. Термодинамические условия перестройки структуры весьма своеобразны; переход от модификации β к модификации α , будучи термодинамически более выгодным, совершается свободно; обратный же переход $\alpha \rightarrow \beta$, термодинамически возможный, но маловероятный, не имеет места. Процесс полиморфного теплового превращения структуры углеводорода является необратимым; исходную структурную фазу β удается вновь получить лишь из расплава. Так, например, ведет себя ундециловый спирт $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$, который, отвердевая при 24° в кристаллы гексагональной β -формы со свободным вращением молекул, при понижении температуры ниже 16° превращается в α -модификацию моноклинной сингонии с ограниченной подвижностью молекул [140]. Этот процесс является необратимым.

§ 6. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Энергия кристаллической решетки U измеряется в расчете на 1 г-моль вещества работой изотермической сублимации кристалла при переходе его в идеальное газовое состояние. Величина U определяется выражением (см., например, [141]):

$$U = U_\infty + \frac{1}{n} \left(\sum \sigma_{f_1} \omega_{f_1} + \sum \sigma_{f_2} \omega_{f_2} + \dots \right). \quad (\text{IV},1)$$

Первый член в этой формуле (U_∞) можно назвать «объемной энергией» решетки, так как эта (преобладающая по величине) часть полной энергии решетки определяется потенциальной энергией атомных частиц (атомов, ионов, молекул), находящихся за пределами действия поверхностных сил (переходных слоев).

Второй член (полином) выражает сумму удельных поверхностных энергий граней кристалла; n — число грамм-молей, индексы f_1, f_2 обозначают фазовые поверхности кристалла определенных кристаллографических категорий*), ω — общая величина поверхностей данного класса. Величину второго члена по сравнению с первым можно оценить, зная отношение числа частиц, образующих поверхностные слои, к общему числу частиц, образующих кристалл.

Удельная поверхностная энергия σ_f данной кристаллической грани f равна работе образования 1 см^2 поверхности при разделении кристаллической решетки на две независимые друг от друга части по поверхности раздела f (предполагается, что разделение происходит в вакууме или в среде инертного газа при атмосферном давлении):

$$\sigma_f = \sigma_{f_1} + \sigma_{f_2}, \quad (\text{IV},2)$$

где σ_{f_1} — составляющая, соответствующая образованию 1 см^2 новой поверхности при расположении атомов на ней таком же, какое они имели, образуя кристаллическую плоскость внутри кристалла. Это условие является, однако, идеализацией. Атомы, образовавшие после разделения кристалла его новую фазовую поверхность, не находятся в равновесии, обладая некоторым избытком энергии. Величина σ_{f_2} (в расчете на 1 см^2) выражает энергию перехода этих атомов в новых условиях к состоянию минимума потенциальной энергии. Во многих случаях σ_{f_2} невелика

*) Различные грани и «особые места» (ребра, углы и т. д.) на поверхности кристалла (см. рис. 186, стр. 220).

и носит характер поправки или даже, как, например, в интересующем нас случае молекулярных кристаллов, может не приниматься во внимание.

Ниже рассматриваются вопросы теоретического расчета и экспериментальных измерений энергии решеток кристаллов высокомолекулярных углеводородов. Предварительно, однако, целесообразно указать на те мотивы, которые послужили основанием для введения этих материалов в книгу.

Энергия притяжения и отталкивания между CH_2 -, а также CH_3 -группами молекулярных цепей в кристаллах парафинов (и близких к ним по структуре других углеводородов, например насыщенных жирных кислот, спиртов, эфиров) определяет энергию кристаллической решетки этих веществ, а следовательно, и ряд их физических свойств. К ним относятся, например, параметры таких фазовых переходов, как плавление и сублимация, константы упругости для всех видов деформаций, в том числе характеризующие сжатие, сдвиг и пластическое течение (относительное смещение и трансляцию кристаллических плоскостей решетки как плоскостей спайности).

Если рассматривать граничные смазочные слои как кристаллические или кристаллообразные системы, то с указанной точки зрения становится ясным, что величина энергии взаимодействия молекул в этих кристаллах и закон ее изменения с изменением межмолекулярных расстояний определяют их механические (упруго-пластические) свойства. Отсюда следует, что для молекулярно-физической теории граничного трения, адгезии и прочности граничных слоев важное значение имеют эти фундаментальные исходные данные, характеризующие энергию притяжения и отталкивания молекул и их атомных групп в кристаллах углеводородов, а также метод расчета этих величин в функции расстояния между молекулами и атомными группами.

Действительно, энергия аттракционного взаимодействия между метиленовыми CH_2 -группами смежных молекул, например, жирных кислот в граничном слое характеризует поперечные когезионные связи между молекулами в димерных рядах и таким образом определяет прочность граничных слоев, а также их свойства как ламеллярных структур*). Энергия взаимодействия конечных метильных CH_3 -групп этих же молекул имеет значение основной характеристики при рассмотрении атомного механизма скольжений в граничных слоях и в значительной мере определяет величину их адгезии.

Приведенными соображениями руководствовался автор при введении в книгу указанных материалов, которые, по его мнению, имеют исключительно большое значение для теории физического состояния граничных слоев углеводородов.

Методы расчета потенциалов Ван-дер-Ваальса и отталкивания CH_2 -групп в монокристаллах парафинов были разработаны в серии фундаментальных работ А. Мюллера [142—145]. Им же был произведен ряд весьма важных экспериментальных исследований в этой области.

Основами расчета энергии кристаллической решетки углеводородов в работах А. Мюллера являлись:

- 1) аппроксимация атомных групп CH_2 и CH_3 как точечных центров сил;
- 2) закон аддитивного сложения дисперсионных сил;

*) Энергия квадрупольного взаимодействия спаренных полярных групп (карбоксил) в димерах относительно невелика.

3) точная модель атомно-молекулярной структуры монокристаллов углеводородов.

При этих допущениях может быть рассчитана энергия взаимодействия молекулярных цепей в кристалле, а также энергия взаимодействия между кристаллическими плоскостями, например метильными. В этом случае рассчитывается, следовательно, энергия двух автономных частей монокристалла, взаимодействующих по данной кристаллической плоскости.

Отметим попутно, что таким же методом можно рассчитать энергию взаимодействия двух кристаллических граничных слоев в плоскости, например, их относительного скольжения (трения).

Обратимся теперь к характеристике расчета парных взаимодействий изолированных групп CH_2-CH_2 , CH_3-CH_3 и CH_2-CH_3 .

Ввиду того, что энергия притяжения и отталкивания между атомами выражается хотя и однотипными, но не тождественными функциями, их целесообразно рассмотреть отдельно. Рассмотрим сперва энергию притяжения.

§ 7. ЭНЕРГИЯ ПРИТЯЖЕНИЯ МЕТИЛЕНОВЫХ (CH_2) И МЕТИЛЬНЫХ (CH_3) ГРУПП

Энергия взаимодействия U между двумя атомами (гл. I) представляет собой сумму энергии притяжения U_A и энергии отталкивания U_R :

$$U = -U_A + U_R = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}. \quad (\text{IV},3)$$

U_A и U_R , следовательно, выражаются двумя неоднозначными функциями расстояния r между атомами: $U_A = \varphi_1(r)$ и $U_R = \varphi_2(r)$. Обе они относятся к категории показательных функций, однако U_R значительно быстрее убывает с увеличением r , чем U_A . Отсюда следует, что силы отталкивания являются силами весьма короткого радиуса действия (порядка $1 \text{ \AA}$), тогда как силы притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) — силами «дальнего» радиуса действия (порядка сотен и тысяч ангстрем).

Таким образом, между частицами одновременно действуют силы той и другой категории (рис. 2, стр. 12). Однако на каждом данном расстоянии между атомами вследствие различия между $\varphi_1(r)$ и $\varphi_2(r)$ преобладает та или иная категория сил: на малых расстояниях ($r < r_0$) — силы отталкивания, на больших ($r > r_0$) — силы притяжения.

7.1. Формула Лондона — Кирквуда

Энергия ван-дер-ваальсового притяжения между двумя различными атомами согласно теории дисперсионных сил Лондона выражается формулой (I,12). Чтобы применить эту формулу к атомным группам CH , CH_2 , CH_3 , необходимо знать входящие в нее коэффициенты поляризации α и ионизационные потенциалы J . Коэффициенты поляризации могут быть найдены (см. ниже). Ионизационные же потенциалы для указанных радикалов, к сожалению, не известны, так как их определение встречает затруднения.

Между тем Кирквудом [146] было показано, что в формуле энергии атомных взаимодействий (стр. 17) нулевая энергия электрона $\frac{h\nu_0}{2}$ может быть выражена не через ионизационный потенциал, как это было сделано

Лондоном, а через диамагнитную восприимчивость β атомов или атомных групп. В связи с этим Кирквудом для энергии взаимодействия атомов двух различных видов была предложена формула

$$U_A = -6mc^2 \frac{\beta_1 \beta_2}{\frac{\beta_1}{\alpha_1} + \frac{\beta_2}{\alpha_2}} \frac{1}{r^6}, \quad (\text{IV},4)$$

где β_1 и β_2 — магнитные восприимчивости атомов. Нетрудно видеть, что формула (IV,4) получается, если в формуле (I,12) положить

$$J = 4mc^2 \frac{\beta}{\alpha}.$$

Если речь идет не о парном взаимодействии двух атомов, а об энергии системы атомов двух видов (кристаллической решетки), то может быть применена формула Кирквуда—Лондона в следующем виде:

$$U_A = \frac{3}{2} mc^2 \left(\alpha_1 \beta_1 \sum \frac{1}{r_1^6} + \frac{2\beta_1 \beta_2}{\frac{\beta_1}{\alpha_1} + \frac{\beta_2}{\alpha_2}} \sum \frac{1}{r_{1,2}^6} + \alpha_2 \beta_2 \sum \frac{1}{r_2^6} \right). \quad (\text{IV},5)$$

Здесь первый и третий члены выражают энергию взаимодействия одноименных атомов того и другого вида, а второй член — различных атомов. Например, если решетка образована двухатомными молекулами AB , то U_A в формуле (IV,5) можно рассматривать как энергию взаимодействия (притяжения) данной молекулы $A_1 B_1$ со всеми прочими молекулами, образующими решетку. Первый член формулы (IV,5) выражает энергию притяжения атома A_1 молекулы $A_1 B_1$ всеми прочими атомами A решетки, второй член — энергию притяжения атома A_1 всеми атомами B решетки, а третий член — энергию притяжения атома B_1 той же молекулы всеми атомами B . Величины $\sum \frac{1}{r^6}$ рассчитываются как суммы обратных величин от шестых степеней расстояний между всеми атомными парами $A - A$, $A - B$ и $B - B$.

Следует заметить, что приведенные формулы Кирквуда надо рассматривать как некоторое улучшение формул Лондона. Действительно, из расчетов, произведенных Мюллером [144], следует, что метод приближения, предложенный Кирквудом для простых систем, подобных, например, гелию, приводит к лучшему согласию с опытом. Кроме того, замена ионизационных потенциалов величинами магнитной восприимчивости придает формулам Лондона большую общность, так как магнитные восприимчивости более доступны для экспериментальных измерений. Наглядной иллюстрацией последнего положения может служить успешное применение Мюллером формул Лондона—Кирквуда к расчету энергии притяжения CH_2 -групп в кристаллах парафинов *).

7.2. Поляризуемость и диамагнитная восприимчивость атомных групп CH , CH_2 , CH_3

Для вычисления энергий взаимодействия CH_3 - и CH_2 -групп в кристаллах парафинов, жирных кислот и в граничных слоях, образованных этими веществами, необходимо знать, как указывалось выше, коэффициенты поляризации и диамагнитные восприимчивости этих групп.

*) Возможность применения формул Кирквуда в указанном расчете была подтверждена Эйзеншитцем (соавтором Лондона) в беседе между Эйзеншитцем и Мюллером (см. [144], стр. 626).

Коэффициенты поляризации обычно вычисляются по формуле Клау-зюса—Мосотти:

$$\alpha = \frac{3}{4N\pi} D, \quad (\text{IV}, 6)$$

где α — молярная поляризация, N — число Авогадро, $D = \frac{1-\mu}{2+\mu^2} \cdot \frac{M}{\rho}$ — молярная рефракция, μ — показатель преломления, M — молекулярный вес, ρ — плотность.

Весьма существенно, что молярная поляризация есть аддитивное свойство веществ; например, поляризация молекулы выражается суммой поляризаций образующих ее атомов. Поэтому, зная атомные поляризации, можно вычислить поляризацию молекулы или атомной группы.

Мюллер, основываясь на величинах рефракции, полученных Штейгером [147], подсчитал α для C—H-связи и CH₂-группы:

$$\alpha_{\text{CH}_2} = 1,777 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

В литературе нам не удалось найти сведений о величине поляризации метильной группы. Ее, однако, легко рассчитать на основе величин поляризации атомов углерода и водорода. Действительно,

$$\alpha_{\text{CH}_3} = \alpha_{\text{C}} + 3\alpha_{\text{H}} = (0,937 + 3 \cdot 0,420) \cdot 10^{-24} = 2,197 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Диамagnetные восприимчивости CH₂- и CH₃-групп можно рассчитать таким же путем, как и поляризацию, так как и в этом случае применим закон аддитивности. Необходимые для такого расчета величины магнитных восприимчивостей атомов углерода и водорода приведены в работе Кабрера [148]. Мюллер на основе этих данных рассчитал β_{CH_2} :

$$\beta_{\text{CH}_2} = 18,94 \cdot 10^{-30} \text{ см}^3.$$

Диамagnetную восприимчивость для метильного радикала (β_{CH_3}) легко рассчитать так же, как это было сделано выше для его поляризации:

$$\beta_{\text{CH}_3} = \beta_{\text{C}} + 3\beta_{\text{H}} = (10,54 + 3 \cdot 4,20) \cdot 10^{-30} = 23,14 \cdot 10^{-30} \text{ см}^3.$$

7.3. Аппроксимация атомных систем на основе представления о точечных центрах сил

Расчет потенциальной энергии многоатомной системы (кристаллической решетки) как суммы парных взаимодействий атомов весьма трудоемок. Даже для относительно простых решеток, к числу которых можно, например, отнести кристаллы парафинов и двумерные кристаллы граничных слоев жирных кислот, вычисление величины $\sum \frac{1}{r^6}$ требует учета очень большого числа слагаемых. Как будет показано ниже, эти расчеты можно вести по крайней мере тремя способами, причем результаты, полученные с их помощью, несущественно отличаются друг от друга. Наименее трудоемкий из этих методов расчета основан на приближенном рассмотрении CH₂- и CH₃-групп как точечных центров сил.

В общем виде этот метод приближения заключается в том, что каждую из молекул, образующих кристалл, представляют разделенной на ряд малых частей (атомных групп), которые рассматриваются как точечные силовые центры. Положение этих центров должно совпадать с центрами «тяжести» электрических зарядов, образующих атомные группы, или, что то же самое, с центрами рассеяния ими рентгеновских лучей.

Само собой разумеется, что такое приближение остается допустимым до тех пор, пока размеры атомных групп, приближенно рассматриваемых как точечные центры сил (межатомные расстояния), малы по сравнению с расстояниями между молекулами.

Указанный метод приближения был применен в рассматриваемых ниже работах Мюллера, Камерона, а также во всех произведенных нами расчетах, в частности, расчетах энергии взаимодействия двух изолированных атомных групп.

7.4. Энергия притяжения двух изолированных атомных групп $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ и $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$

Энергия взаимодействия радикалов CH_2 и CH_3 как одиночных пар $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$; $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ и $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ представляет интерес с точки зрения сопоставления этих величин как между собой, так и, в особенности, с энергией взаимодействия этих же атомных групп в кристаллах и граничных слоях.

Выражение для энергии притяжения U_A двух одинаковых атомных групп вытекает из формулы (IV,5), в которой α_2 и β_2 приравнены нулю:

$$U_A = -\frac{3}{2} mc^2 \alpha \beta \frac{1}{r^6} = -B \frac{1}{r^6}. \quad (\text{IV},7)$$

Энергия притяжения двух различных атомных групп на основании той же формулы (IV,5) равна

$$U_A = -\frac{3}{2} mc^2 \frac{\beta_1 \beta_2}{\frac{\beta_1}{\alpha_1} + \frac{\beta_2}{\alpha_2}} \frac{1}{r^6} = -B_1 \frac{1}{r^6}. \quad (\text{IV},8)$$

Величина U_A для CH_3 - и CH_2 -групп может быть вычислена на основании формул (IV,7) и (IV,8) как энергия притяжения двух точечных центров сил. Ясно, что $U_A = f(r)$; поэтому для получения сравнимых результатов во всех случаях в дальнейшем расстояние между центрами принимается постоянным: $r = r_m = \text{const}$. Значение r_m было избрано равным наименьшему расстоянию между смежными CH_2 -группами в кристаллах парафинов, которое согласно рентгенографическим измерениям Мюллера равно 3,09 Å. Значения констант α и β для CH_2 - и CH_3 -групп приводились выше. Константы B имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{для } \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{-групп } B' &= 0,414 \cdot 10^{-10} \text{ эрг} \cdot \text{см}^6; \\ \text{для } \text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{-групп } B'' &= 0,624 \cdot 10^{-10} \text{ эрг} \cdot \text{см}^6; \\ \text{для } \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{-групп } B''' &= 0,494 \cdot 10^{-10} \text{ эрг} \cdot \text{см}^6. \end{aligned}$$

При $r = 3,09 \text{ Å}$ и $\frac{1}{r^6} = 1,15 \cdot 10^{-3}$ получаем:

$$\begin{aligned} (U_A)_{\text{CH}_2 - \text{CH}_2} &= 0,476 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}, & (U_A)_{\text{CH}_3 - \text{CH}_3} &= 0,718 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}, \\ (U_A)_{\text{CH}_3 - \text{CH}_2} &= 0,568 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}. \end{aligned}$$

7.5. Энергия притяжения CH_2 -групп в кристаллах парафинов

Обратимся теперь к энергии взаимодействия CH_2 - и CH_3 -групп в образованных ими конденсированных системах (кристаллах). В первую очередь при этом целесообразно выяснить, как велика эта энергия для CH_2 -групп в кристаллах парафинов. По этому вопросу имеется как экспериментальный материал, так и результат теоретического расчета.

Экспериментальные данные. Энергию решетки кристалла парафина, рассматриваемую с точки зрения энергии CH_2 -связей между параллельно ориентированными молекулярными цепями, можно трактовать как энергию сублимации такой решетки*). Эта величина представляет собой сумму теплоты плавления кристалла Q_1 , теплоты испарения Q_2 , работы против внешнего давления при испарении Q_3 и тепловой энергии Q_4 , затрачиваемой на изменение удельной теплоемкости при изменении агрегатного состояния:

$$(U_A)_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} \sim Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4. \quad (\text{IV},9)$$

Последние две величины ввиду их малости по сравнению с Q_1 и Q_2 могут не приниматься во внимание.

Мюллер [144] приводит следующие величины теплот испарения парафинов Q_2 , полученные на основании данных о давлении пара:

н-гексан	$Q_2 = 1,00 \cdot 10^{-13}$	эрг	на одну группу CH_2
н-гептан	$Q_2 = 0,88 \cdot 10^{-13}$	» » » »	CH_2
н-октан	$Q_2 = 0,92 \cdot 10^{-13}$	» » » »	CH_2

Среднее Q_2 равно $0,93 \cdot 10^{-13}$ эрг на одну группу CH_2 .

Теплота плавления парафинов Q_1 по Гарнеру [149] составляет $1,0$ ккал на грамм-моль CH_2 , или $Q_1 = 0,69 \cdot 10^{-13}$ эрг на одну группу CH_2 .

Поэтому энергия сублимации парафинов приблизительно равна

$$\begin{aligned} (U_A)_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} &= -(0,93 + 0,69) \cdot 10^{-13} = \\ &= -1,62 \cdot 10^{-13} \text{ эрг на одну группу } \text{CH}_2, \end{aligned}$$

или в расчете на 1 г-моль (без учета поверхностной энергии**) энергия кристаллической решетки парафинов $U = 2,3$ ккал/моль.

Энергия кристаллических решеток насыщенных жирных кислот (и других аналогичных производных парафинов) должна быть близка к этой величине, так как для высокомолекулярных соединений поправки на квадрупольное взаимодействие спаренных полярных (карбоксильных) групп должны быть весьма малы***).

Энергию связи метильных CH_3 -групп в молекулярных кристаллах можно было бы найти таким же путем на основании измерений тепловых констант, например этана CH_3-CH_3 (температура плавления -172°C , температура кипения -93°C). К сожалению, нам не удалось обнаружить в литературе сведений о величине энергии сублимации (плавления и испарения) кристаллического этана, а также и других веществ, подходящих для указанных измерений****).

Все вышеизложенное касалось энергии аттракционного взаимодействия метиленовых цепей в кристаллической решетке парафинов. Экспериментальные данные об энергии их отталкивания могут быть получены из

*) Энергия взаимодействия CH_3 -групп в таких кристаллах $U_{\text{CH}_3-\text{CH}_3}$ мала по сравнению с $U_{\text{CH}_2-\text{CH}_2}$.

**) Поверхностная энергия кристалла парафина гексагональной сингонии (с массой, равной 1 г-моль) на несколько порядков меньше U .

***). Предполагается, в соответствии с экспериментальными данными, что диссоциация димеров при испарении не происходит.

****). Объектом таких измерений мог бы послужить не только этан, но и любые молекулярные кристаллы, энергия решетки которых определяется метильными связями, каковы, например, тетраметилэтан $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и гексаметилбензол $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$.

измерений сжимаемости парафинов. Относящиеся к этой группе вопросов материалы рассматриваются ниже (§ 8).

Расчет энергии притяжения CH_2 -групп. Величины теплот сублимации парафинов показывают, что ван-дер-ваальсово притяжение CH_2 -групп в кристаллах этих веществ имеет тот же порядок величины, как и силы, рассмотренные Лондоном, для кристаллов, построенных из атомов и простых молекул (N_2 или CO_2). Отсюда следует, что теорию Лондона можно применить и к кристаллам более сложным, в частности к кристаллам парафинов и жирных кислот.

Расчет энергии взаимодействия CH_2 -групп в кристаллах парафинов был произведен А. Мюллером [144, 145], автором фундаментальных рентгенографических исследований структуры парафинов. При этом он воспользовался формулой Лондона — Кирквуда.

Мюллер проделал три варианта расчетов энергии взаимодействия CH_2 -групп, соответствующих трем методам аппроксимации кристалла парафина как системы точечных центров сил, полагая, что:

1) CH_2 -группы содержат три центра взаимодействия, совпадающих с ядрами атомов С и Н,

2) три центра сил находятся в средних точках расстояний С—С и С—Н,

3) эти центры сил совпадают с центрами рассеяния рентгеновских лучей CH_2 -группами.

Не имея возможности входить здесь в детали этих расчетов, укажем лишь, что наиболее трудоемкими являются вычисления сумм

$$\sum_1^n \frac{1}{r_i^6} = \frac{1}{r_1^6} + \frac{1}{r_2^6} + \dots + \frac{1}{r_n^6}. \quad (\text{IV}, 10)$$

Здесь r_1, r_2 и т. д. — расстояния между данным центром M некоторой молекулы (ее собственный потенциал из расчета исключается) и всеми прочими центрами решетки.

Ввиду того, что энергия и силы притяжения между CH_2 -группами весьма быстро убывают с расстоянием, суммирование возможно ограничить некоторой сферой «действия» центра M (рис. 103). Радиус этой сферы r_m определяется заданной точностью расчета, который ведется методом последовательных приближений. Технические средства при этом могут служить таблицы (для больших по величине членов суммы), логарифмическая линейка и интегрирование.

В табл. 7, составленной по Штейгеру, Кабрера и Мюллеру, приведены значения $\sum \frac{1}{r^6}$, вычисленные для атомов С и Н, атомных связей и атомных групп; в таблицу включены также величины α и β и $(U_A)_{\text{CH}_2-\text{CH}_2}$.

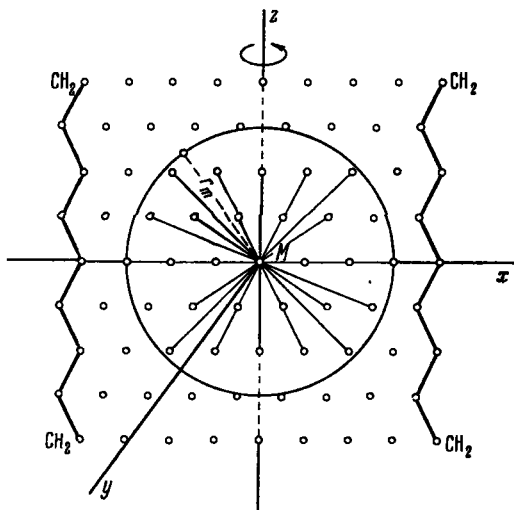


Рис. 103. К расчету энергии монокристалла парафина.

Результаты расчетов показали, во-первых, что метод аппроксимации, избираемый для определения положения центров взаимодействия, не имеет большого влияния на результаты вычислений, и, во-вторых, что предложенная теория правильно определяет порядок величины энергии связи

Таблица 7

Величина	Метод расчета		
	I Центры взаимодействий: ядра атомов C и H	II Центры взаимодействий: средние точки расстояний C—C; C—H	III Центры взаимодействий: рассеивающие центры CH ₂ -групп
$\sum \frac{1}{r_1^6}, \text{ \AA}$	Связь H—H 45,766 · 10 ⁻³	Связь CH—CH 19,868 · 10 ⁻³	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \sum \frac{1}{r_6^6} = 3,768 \cdot 10^{-3}$
$\sum \frac{1}{r_{1,2}^4}, \text{ \AA}$	Связи H—C; C—H 23,270 · 10 ⁻³	Связи CH—CC; CC—CH 15,269 · 10 ⁻³	
$\sum \frac{1}{r_2^6}, \text{ \AA}$	Связь C—C 3,391 · 10 ⁻³	Связи C—C; C—C 2,986 · 10 ⁻³	
Константа поляриза- ции $\alpha_1, 10^{-24} \text{ см}^3$	Атом водорода —0,420	Связь C—H —0,654	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{CH}_2\text{-группа} \\ -1,777$
Константа поляриза- ции $\alpha_2, 10^{-24} \text{ см}^3$	Атом углерода —0,937	Связь C—C —0,469	
Диамagnetная воспри- имчивость $\beta_1,$ 10 ⁻³⁰ см ³	Атом водорода 4,20	Связь C—H 6,99	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{CH}_2\text{-группа} \\ 18,94$
Диамagnetная воспри- имчивость $\beta_2,$ 10 ⁻³⁰ см ³	Атом углерода 10,54	Связь C—C 4,95	
$\left. \begin{array}{l} \text{Энергия вза-} \\ \text{имодействия} \\ \text{(притяжения)} \\ \text{CH}_2\text{-групп, эрг} \end{array} \right\}$	из рас- чета	2,58 · 10 ⁻¹³	1,77 · 10 ⁻¹³
	из опыта (энергия субли- мации)	1,62 · 10 ⁻¹³	

метиленовых цепей в молекулярных кристаллах парафинов по отношению к значению этой величины, найденной из опыта (энергии сублимации).

Таким образом, величина $(U_A)_{\text{CH}_2-\text{CH}_2}$, рассчитанная как среднее арифметическое из значений, найденных с помощью трех указанных выше методов расчета, равна

$$(U_A)_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} = -\frac{(2,58 + 1,77 + 1,57)}{3} \cdot 10^{-13} = -1,97 \cdot 10^{-13} \text{ эрг на одну группу CH}_2.$$

Если же пользоваться третьим методом расчета (считая центры сил совпадающими с центрами тяжести электрических зарядов атомных групп), что и принято нами в дальнейших расчетах, то

$$(U_A)_{CH_2-CH_2} = -1,57 \cdot 10^{-13} \text{ эрг на одну группу } CH_2.$$

Энергия отталкивания CH_2 -групп в кристаллах парафинов, как показали расчеты Мюллера,

$$(U_R)_{CH_2-CH_2} = 0,24 \cdot 10^{-13} \text{ эрг.}$$

Она, таким образом, носит характер поправки, величина которой изменяется в пределах от 9 до 15% в зависимости от метода расчета энергии притяжения.

Если основываться на среднем арифметическом значении U_A , то энергия сублимации получится равной

$$-1,97 \cdot 10^{-13} + 0,24 \cdot 10^{-13} = -1,73 \cdot 10^{-13} \text{ эрг на одну группу } CH_2,$$

что весьма близко соответствует опыту ($1,62 \cdot 10^{-13}$ эрг на одну группу CH_2).

В заключение существенно подчеркнуть, что величина энергии притяжения CH_2 -групп в кристаллах парафинов с достаточной точностью выражает и энергию притяжения этих же групп в кристаллах высокомолекулярных жирных кислот, а также в образованных ими граничных адсорбционных слоях и других кристаллах, структуры которых тождественны или весьма близки к структуре парафинов.

Обратимся теперь к рассмотрению энергии отталкивания атомных групп, образующих молекулярные цепи в кристаллах углеводов.

§ 8. ЭНЕРГИЯ ОТТАЛКИВАНИЯ МЕТИЛЕНОВЫХ (CH_2) И МЕТИЛЬНЫХ (CH_3) ГРУПП

8.1. Измерения сжимаемости парафинов

Измерения сжимаемости парафинов были произведены Мюллером [145] на уникальных по их чистоте препаратах парафинов (трикозана $n-C_{23}H_{48}$ и нонакозана $n-C_{29}H_{60}$). Идея этих интересных экспериментов заключалась в том, чтобы, подвергнув испытываемый образец всестороннему значительному давлению (~ 1000 атм), рентгенографически установить изменения размеров элементарной ячейки парафинов, что позволило бы рассчитать коэффициенты линейной сжимаемости цепей по трем их осям a , b , c .

Предварительные расчеты показали, что при давлении 1000 атм следует ожидать изменения размеров решетки порядка 0,1—1%. В обычных условиях такого рода измерения с помощью метода дифракции рентгеновских лучей можно произвести с большой степенью точности. Однако в силу специфических особенностей задачи ряд технических трудностей снизил точность измерений.

Не входя в подробности, укажем на некоторые важные детали методики Мюллера. Испытуемый объект находился в металлическом контейнере (капилляре) со стенками возможно более тонкими, для того чтобы ослабить поглощение рентгеновских лучей. Это требование (при наличии высокого давления) влечет за собой необходимость использовать столь малый объем материала, сколь это только возможно (несколько кубических миллиметров). В этом заключалась одна из главных трудностей

экспериментов, так как при весьма малом объеме объекта не может быть достигнута хорошая фокусировка рентгеновских лучей. В экспериментах были использованы K_{α} -линия серебра и медное излучение весьма мощных источников. Применялись капилляры из электрона и бериллия с толщиной стенок и диаметром канала в 1 мм. Давление осуществлялось с помощью гидравлического пресса.

Мюллер получил следующие значения линейной сжимаемости в направлении главных осей (a , b , c) элементарных ячеек углеводородов при комнатной температуре:

Вещество	$\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{\Delta a}{a}, \text{см}^2/\theta\text{н}$	$\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{\Delta b}{b}, \text{см}^2/\theta\text{н}$	$\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{\Delta c}{c}, \text{см}^2/\theta\text{н}$
н-С ₂₃ H ₄₈	10·10 ⁻¹²	11·10 ⁻¹²	< 3·10 ⁻¹³
н-С ₂₉ H ₆₀	2,5·10 ⁻¹²	3·10 ⁻¹²	< 3·10 ⁻¹³
Продажный воск	9·10 ⁻¹²	8·10 ⁻¹²	< 3·10 ⁻¹³

8.2. Теоретический расчет линейной упругости метиленовых цепей в кристаллах парафинов

Мюллером [145] была разработана также теория сжимаемости кристаллов, образованных метиленовыми цепями (парафинов)*), в основе которой лежат нижеследующие представления о потенциале и силах отталкивания между СН₂-группами параллельно ориентированных углеводородных цепей.

Вычисление линейной сжимаемости на основании потенциальной функции $U = f(r)$ сводится, как известно, к нахождению второй производной потенциала по координате:

$$\frac{d^2U}{dr^2} = \frac{df}{dr}.$$

Относительно потенциала отталкивания Мюллер выдвинул идею, подтвержденную его экспериментами и расчетами, согласно которой отталкивание определяется силами «того же типа и той же величины, которые существуют между атомами гелия», и этими силами являются силы отталкивания между атомами водорода. Действительно, распределение атомов водорода в структуре метиленовых цепей таково, что их углеродные скелеты можно рассматривать как бы окруженными оболочками из атомов водорода**). При всестороннем сжатии кристалла парафина происходит сближение атомов водорода этих «оболочек» и между ними возникают на расстояниях $r < r_0$ силы отталкивания.

Представим себе одиночную СН₂-группу, к которой в направлении связи С—Н приближается атом Н. Так как спин водородного атома ком-

*) Эта теория в ее основе пригодна и для характеристики сжимаемости кристаллов, а также граничных слоев, образованных насыщенными жирными кислотами, что представляет значительный интерес для теории граничных смазочных слоев.

**) Такое представление, помимо пространственного распределения атомов водорода (гл. III), подкрепляется наличием более или менее свободного (в зависимости от температуры) вращения углеводных цепей относительно их осей симметрии соответственно единственной степени свободы, которой они обладают в кристаллах и граничных слоях.

пенсирован химической связью, а электронная плотность близка к электронной плотности атомов гелия, то следует ожидать, что силы отталкивания в системе CH_2-CH_2 будут того же порядка величины, как и между двумя атомами гелия. Аналогичные соображения могут быть высказаны и по отношению к взаимодействию CH_3 -групп. Эти заключения находят подтверждение в химической инертности как атомов гелия, так и насыщенных парафинов.

Эти представления, как мы полагаем, могут быть распространены в теории граничных смазочных слоев и на концевые метильные группы молекул парафинов, а также димеров карбоновых кислот. Такая постановка вопроса создает весьма благоприятную перспективу применения методики расчетов Мюллера к теоретическому рассмотрению процессов сжатия смазочных граничных слоев под действием нормальных нагрузок и развиваемого ими при этом сопротивления.

Потенциал отталкивания для атомов гелия был теоретически получен Слетером (1928 г.) в виде экспоненциальной функции следующего вида:

$$(U_R)_{\text{He}} = M e^{-\varepsilon r}, \quad (\text{IV}, 11)$$

где $M = 7,70 \cdot 10^{-10}$; $\varepsilon = \frac{2,43}{a_0}$; a_0 — боровский радиус $0,528 \text{ \AA}$; r — расстояние между ядрами. Так как

$$e^{-2,43/0,528} = 10^{-1,999} \sim 10^{-2},$$

то

$$(U_R)_{\text{He}} = 7,70 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2r} \text{ эрг.}$$

Расчет по формуле Слетера значительно менее трудоемок, чем расчет потенциала Ван-дер-Ваальса, так как требует вычисления только двух членов суммы. Происходит это потому, что в рассматриваемой структуре имеются только два (наименьших) расстояния между атомами водорода $r'_{\text{H-H}} = 2,41 \text{ \AA}$ и $r''_{\text{H-H}} = 2,94 \text{ \AA}$, для которых величина потенциала отталкивания превышает заданную точность расчета.

Полученные Мюллером результаты:

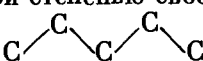
Потенциал отталкивания при $r'_{\text{H-H}} = 2,41 \text{ \AA}$. . . $U'_R = 0,23 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$

Потенциал отталкивания при $r''_{\text{H-H}} = 2,94 \text{ \AA}$. . . $U''_R = 0,02 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$

Полный потенциал отталкивания $U_R = U'_R + U''_R = 0,25 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$

Потенциал Ван-дер-Ваальса $U_A = -1,52 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$

Полный потенциал взаимодействия CH_2 -центра $U = U_A + U_R = -1,27 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$

Следует заметить, что величина U зависит от угла γ (рис. 82, стр. 102), образуемого плоскостью углеродного скелета цепи с плоскостью симметрии ячейки. Приведенные результаты относятся к значению $\gamma = 30^\circ$. В кристаллах и граничных слоях молекулы при параллельной ориентации своих длинных осей имеют лишь одну степень свободы, допускаемую при этом типом симметрии (тип стержней): вращение относительно оси c . Понятие «угла положения» γ углеродной цепи следует, таким образом, связывать с этой степенью свободы, т. е. с поворотом плоскости «углеродного зигзага»  относительно оси c .

Изменение величины γ влечет за собой изменение расстояний между силовыми центрами смежных молекул, а следовательно, и изменение

величины U . О характере зависимости $U = -U_A + U_R = f(\gamma)$ можно судить по приведенным в таблице цифрам; минимум этой функции (максимум притяжения) для кристаллов парафинов лежит при $\sim 30^\circ$.

γ	$U_R, \text{ эрг}$	$U_A, \text{ эрг}$	$U, \text{ эрг}$
0°	$0,94 \cdot 10^{-13}$	$-1,86 \cdot 10^{-13}$	$-0,92 \cdot 10^{-13}$
30°	$0,25 \cdot 10^{-13}$	$-1,52 \cdot 10^{-13}$	$-1,27 \cdot 10^{-13}$
60°	$0,31 \cdot 10^{-13}$	$-1,48 \cdot 10^{-13}$	$-1,17 \cdot 10^{-13}$
90°	$1,00 \cdot 10^{-13}$	$-1,75 \cdot 10^{-13}$	$-0,75 \cdot 10^{-13}$

Что касается величин линейных (осевых) сжимаемостей метиленовых цепей, то, как указывалось выше, они могут быть вычислены [145] как вторые частные производные полного потенциала взаимодействия

$$U = -B \sum \frac{1}{r^6} + M e^{-\epsilon r}.$$

Особенно трудоемок расчет этих величин

$$\frac{\partial^2 U}{\partial a^2} + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial a \partial b} + \frac{\partial^2 U}{\partial b^2} \left(\frac{\Delta b}{\Delta a} \right)^2 *$$

для потенциала Ван-дер-Ваальса, так как даже приближенный расчет требует учета около 50 членов суммы $\sum \frac{1}{r^6}$. Большую помощь при этом для нахождения численных значений величин r , а также углов между векторами и осями кристалла может оказать модель его структуры. Константы в формуле Слетера (M , ϵ) могут быть найдены на основании экспериментальных данных по энергии взаимодействия и сжимаемости.

Расчет, произведенный Мюллером, следует рассматривать как приближенный вследствие ряда принятых им допущений: модель кристалла была принята статической, система — изотропной и т. д. Тем не менее результаты вычислений оказались вполне удовлетворительно соответствующими данным опыта: коэффициенты сжимаемости согласно вычислениям изменяются в пределах: $3,8 \cdot 10^{-12} \div 10,8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дн}$, а согласно экспериментальным данным — в пределах $2,5 \cdot 10^{-12} \div 11,0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дн}$.

Интересно, что численные значения констант M и ϵ для потенциала отталкивания атомов водорода в метиленовых группах цепей близки к их значениям для атомов гелия: $44 \cdot 10^{-10} e^{-5,0 \cdot r} \text{ эрг}$ на каждую пару H—H и $77 \cdot 10^{-10} e^{-4,6 \cdot r} \text{ эрг}$ на каждую пару He—He.

8.3. Осевые модули упругости метиленовых цепей

На основании результатов работы Мюллера легко можно найти величины модулей упругости метиленовых цепей в кристаллах парафинов по трем их осям a , b , c . Приводим их.

*) Принимается, что по оси c цепь является жесткой; Δa и Δb — составляющие по осям a и b .

Вещество	$E_a, \text{ дн/см}^2$	$E_b, \text{ дн/см}^2$	$E_c, \text{ дн/см}^2$
$\text{H-C}_{23}\text{H}_{48}$	10^{11}	10^{11}	$< 33,3 \cdot 10^{11}$
$\text{H-C}_{29}\text{H}_{60}$	$4,0 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$< 33,3 \cdot 10^{11}$
Продажный воск	$1,25 \cdot 10^{11}$	$1,25 \cdot 10^{11}$	$< 33,3 \cdot 10^{11}$

Особый интерес вызывает последняя цифра в таблице — величина модуля Юнга метиленовых цепей по их длинной оси c . Упругость по этой оси примерно на один порядок выше, чем по осям a и b . Следует заметить, что и коэффициент линейного теплового расширения парафинов (метиленовых цепей) по оси c много меньше, чем по другим осям. Обоим этим явлениям может быть дано одно и то же объяснение: изменению размеров по длинной оси препятствуют ковалентные связи, тогда как в направлениях, перпендикулярных к указанному, действуют значительно более слабые силы поляризационной природы.

Весьма замечательно, что величина $E_c = 33 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2$, найденная Мюллером для метиленовых цепей на основании рентгенографических измерений, почти точно совпадает со значением этой же величины, найденным Шиманоучи и Мидзусимой (стр. 91) для тех же цепей совершенно иным методом на основании спектров поглощения жидких парафинов в инфракрасной области. Такое совпадение свидетельствует о полной достоверности результатов обеих работ, согласно которым, подчеркнем еще раз, модуль осевой упругости метиленовых цепей почти в точности равен модулю Юнга алмаза по соответственной его оси!

§ 9. СТРУКТУРА ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

В заключение этой главы мы переходим к характеристике свойств граничных адсорбционных слоев углеводородов, возникающих в результате адсорбции на поверхности твердых тел (металла).

Эти слои, представляющие собой, с одной стороны, адсорбционные, а с другой — кристаллические образования, представляют, как известно, исключительно большой технический интерес и находят широкое применение в разнообразных технологических процессах. Обусловливаемые этими слоями различные физико-технические эффекты остаются, однако, с точки зрения их молекулярного механизма почти не изученными. Мы считаем, что структурно-механические свойства цепных молекул, а также кристаллов углеводородов составляют ту отсутствующую до сего времени основу, без которой невозможно достаточно полное понимание упомянутых выше явлений. Именно эта идея являлась для нас руководящей при рассмотрении в дальнейшем (гл. VIII и IX) физических свойств граничных слоев, и поэтому в настоящей главе изложены основы структурной механики цепных молекул, что по замыслу автора должно послужить необходимым введением в молекулярную физику граничных слоев и граничного трения. В последующих главах рассматриваются методы исследования (гл. VI), процессы формирования (гл. VII) и механические свойства (гл. VIII) граничных адсорбционных слоев кристаллического строения, образуемых полярными молекулами углеводородов на поверхности

металла. Здесь же мы приведем предварительную характеристику этих слоев.

Граничный монокристалл, образованный как мультимолекулярный адсорбционный слой полярными цепными молекулами углеводорода (например, жирной кислоты) на поверхности металла (например, стали, Al, Pt, Au и т. д.), в основных чертах его строения подобен кристаллу, образованному теми же молекулами «свободно» в объеме, вне влияния сторонних сил. Таким образом, приведенные выше данные о структуре монокристаллов жирных кислот сохраняют свое значение и для граничных кристаллов этих веществ.

Однако свойства молекулярной решетки, образующейся в граничных условиях, особенно при двустороннем влиянии твердых фаз, нередко существенно отличаются от ее свойств при «объемных» условиях кристаллизации.

Эти различия определяются рядом факторов и в первую очередь влиянием мощного поля твердой фазы. Действие этого поля, в противоположность ранее существовавшим воззрениям, отчасти сохранившимся и ныне, не ограничено радиусом в несколько ангстрем, а прямо или косвенно распространяется на молекулы адсорбционного слоя, находящиеся на расстоянии сотен и тысяч ангстрем от твердой поверхности.

Известно, что уже при переходе из жидкого агрегатного или растворенного состояния в твердо-кристаллическое, при формировании, следовательно, кристаллической решетки, происходят мало изученные изменения в структуре молекул. По отношению к молекулам парафинов и насыщенных жирных кислот с полной очевидностью установлено, что эти изменения, в частности, заключаются в переходе от поворотных к транс-изомерным линейным конфигурациям молекул. По вопросу о том, какая именно структурная модификация граничного кристалла (A, B, C, A', B', C') при этом возникает, сведений нет. Можно думать, что категория структуры определяется, как и в объемных условиях, влиянием природы растворителя, но решающее значение в этом отношении, несомненно, имеет твердая фаза.

Эти процессы адсорбционного адаптирования молекул способны обуславливать переходы от одной изомерной или структурной формы к другой, иногда весьма далекой от исходной.

На монокристаллической подкладке (на поверхности кристаллического зерна) мультимолекулярный адсорбционный слой, например, жирной кислоты формируется согласно принципу кристалло-химического соответствия и в свою очередь является монокристаллическим образованием. Наличие таких двумерных кристаллов неоднократно было подтверждено экспериментально, а в последнее время особенно наглядно электронографически Белецким для случая стеариновой кислоты на поверхности алюминия.

На поликристаллической поверхности металла, особенно мелкозернистого строения, граничный адсорбционный слой является, таким образом, телом поликристаллическим. При значительной толщине слоя поликристаллическая структура по мере удаления от твердой поверхности постепенно переходит в монокристаллическую с единичными параллельными твердой поверхности плоскостями спайности.

Исследование механических и электрических свойств монокристаллических граничных слоев полярных углеводородов показывает, что они обладают одноосной анизотропией при полной изотропности по всем осям, тангенциальным твердой поверхности.

Характерной особенностью таких слоев является неоднозначность механических свойств по толщине (по нормальной оси), что составляет их фундаментальное отличие от аналогичных структур, находящихся вне влияния поля чуждой конденсированной фазы. Зависимость нормальных градиентов упругости этих слоев от толщины (координаты) может объясняться падением напряжения поля поверхности твердой фазы вдоль той же координаты.

Необходимо различать граничные слои, образованные на поверхности твердого тела и граничащие с газовой или жидкой фазой, находящиеся, следовательно, под *односторонним* действием твердой фазы, от граничных слоев, заключенных в щелевом капиллярном пространстве между двумя твердыми поверхностями и находящихся под *двусторонним* влиянием твердых фаз. Иногда упускается из виду, что физические и, в частности, механические свойства граничных слоев в этих двух случаях при прочих равных условиях не только количественно, но даже качественно различны.

Механические свойства и строение граничных слоев весьма чувствительны по отношению к методам нанесения вещества на твердую поверхность, а также зависят от механической и термической «истории их жизни». Свойства слоев, полученных из расплава, растворов летучих растворителей, методом Блоджет — Ленгмюра и т. д., существенно различны.

Начиная с момента наложения друг на друга под давлением двух твердых поверхностей, несущих граничные слои, текут процессы объединения и стабилизации структуры граничной фазы, разделяющей твердые тела. Механическая «тренировка» таких слоев, а также термическая обработка существенно способствуют стабилизации их структуры и свойств.

Упругость, пластичность, вязкость граничных слоев являются ясно выраженными структурно-чувствительными свойствами этих слоев. Упругость граничных слоев, как будет показано ниже, определяется, с одной стороны, высокой «атомной упругостью» алмазоподобной структуры метиленовых цепей, а с другой — «структурной упругостью» их молекулярной решетки. Упругость зависит также от энергии адсорбционной связи первичного слоя граничной структуры с решеткой металла и является функцией ряда других факторов.

Не следует также забывать, что и в тех условиях, когда нет оснований ожидать образования на поверхности твердой фазы кристаллических граничных структур, обладающих упругостью формы, смазочные слои в большинстве случаев образованы веществами смектической природы, т. е. находятся в том мало изученном состоянии, которое обычно называют жидко-кристаллическим и которое характеризуется ближним порядком в расположении молекулярных цепей. Физико-механические свойства таких слоев определяются структурно-механическими свойствами молекул и образуемых ими квазикристаллических структур.

Таким образом, аномальные упруго-пластические свойства граничных слоев полярных углеводородов при сжатии, растяжении и сдвиге, обеспечившие им широчайшие технические применения, неразрывно связаны с особенностями их структуры.

Существует, однако, целая область структурных превращений в подобных слоях, почти еще не изученная. Таковы, например, трансформации гомогенных граничных структур, наступающие под влиянием изменения давления в статических и динамических условиях, а также под влиянием ряда других физических факторов.

Недавно на основании упругих диаграмм одноосного сжатия граничных слоев стеариновой кислоты было, например, показано (гл. VIII, § 2), что при постепенном повышении давления внезапно происходит перестройка в структуре слоя, приводящая к более высокой его упругости. Эти явления, по-видимому, аналогичны явлениям изменения структуры тел, установленным при их всестороннем сжатии в известных экспериментах Таммана, Бриджмена и других исследователей.

Совершенно не изучены, несмотря на их большую практическую важность, структуры, образуемые на поверхности твердых тел (металлов) смазками сложного состава, содержащими в виде компонентов различные углеводороды. К числу простейших подобных систем относится, например, раствор малой концентрации жирной кислоты в неполярной среде (масле).

Здесь полезно напомнить, что моно- и молекулярные кристаллические слои жирных кислот и их солей с произвольно заданным числом молекулярных рядов могут быть получены, как изолированные образования, методом Блоджет — Ленгмюра и подвергнуты детальному рентгено- и электронографическому исследованию.

Основываясь на исследованиях свойств пленок жирных кислот, полученных методом Блоджет — Ленгмюра, можно предполагать, что и в технических условиях смазки на поверхности металла возникают высокопрочные «скелетные» структуры полярных молекул жирной кислоты с большим числом регулярно размещенных полостей (вакантных мест), которые могут быть обратимо заполняемы неполярными молекулами растворителя.

Граничный смазочный слой, образованный как двухкомпонентная система кристаллической решеткой полярных цепных молекул (карбоновых кислот) со «вставленной» в нее второй решеткой неполярных изоморфных молекул углеводородов, можно рассматривать и с точки зрения твердых растворов углеводородов.

Условия образования твердых растворов органических соединений были рассмотрены А. И. Китайгородским [150] и экспериментально изучены Ю. В. Мнюх [151] для систем $C_{18}-C_{19}$, $C_{18}-C_{20}$ и $C_{20}-C_{19}$. Анализ литературных данных, а также собственные измерения привели авторов к следующему правилу взаимной растворимости двух *n*-парафинов: «При прочих равных условиях растворимость компонента с более короткой цепью больше, чем в обратном случае». Однако, по-видимому, существуют два различных механизма образования твердых растворов углеводородов: один, когда «растворителем» является компонент с более длинной цепью, и другой, когда соотношения являются обратными.

Несомненно, что в реальных условиях эксплуатации граничных смазочных слоев происходят различные изменения их структуры и свойств. Эти полиморфные превращения, трудно доступные непосредственному наблюдению, происходят под влиянием сложного напряженного состояния слоев, знакопеременных периодических сил, колебаний температуры, контактных явлений, а также различных процессов каталитического, пьезоэлектрического, механо-химического характера.

§ 10. ЭНЕРГИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

10.1. Модель граничного слоя

В целом ряде рентгено-электронографических работ (гл. VII) было установлено, что структура граничных слоев, например насыщенных жирных кислот на поверхности металла, по ее основным параметрам

не отличается от структуры монокристаллов парафинов и жирных кислот, установленной работами Мюллера, Сидоу и др. В связи с этим ниже рассматривается идеальный граничный слой, образованный полярными цепными молекулами (например, молекулами высокомолекулярной жирной кислоты с числом n углеродных атомов в цепи) на поверхности идеального металлического монокристалла. Такой граничный адсорбционный слой может быть моно- или мультимолекулярным.

Если фазовая поверхность адсорбционного слоя граничит с воздухом, то такую граничную систему можно назвать двухфазной *) в отличие от трехфазной, образованной в результате объединения в общую монокристаллическую систему граничных слоев двух двухфазных систем. Трехфазная система (металл — граничный слой — металл) характеризуется наличием одной или нескольких «плоскостей спайности», образованных в случае жирных кислот концевыми метильными группами молекул и обладающих свойствами легкого скольжения.

В простейшей трехфазной системе граничный слой, разделяющий металлические поверхности, построен из двух мономолекулярных адсорбционных

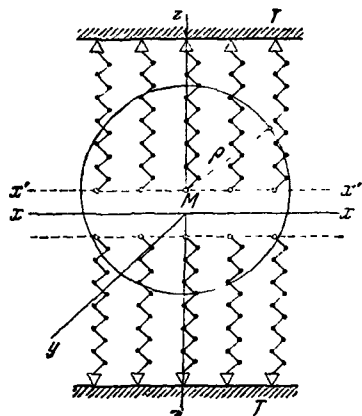


Рис. 104. Модель граничного слоя, образованного двумя мономолекулярными адсорбционными слоями молекул жирной кислоты на металлических поверхностях T . Обозначения: черные кружки — CH_2 -группы; белые кружки — CH_3 ; треугольники — COOH ; x', x'' — плоскости, в которых расположены концевые метильные группы молекул. Показаны радиус r и сфера действия одного из CH_3 -центров (M).

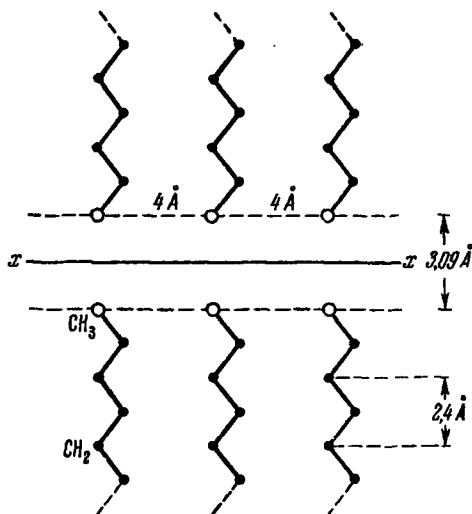


Рис. 105. Деталь рис. 104 с указанием основных межатомных расстояний.

слоев. На рис. 104—106 приведены схемы такой бимолекулярной системы с указанием основных ее параметров, установленных рентгенографически. Плоскость xu является для этой системы плоскостью ее зеркальной симметрии, разделяя ее на две вполне равноценные половины. Последние могут рассматриваться как два граничных монокристалла, находящиеся во взаимодействии друг с другом. Энергия такого взаимодействия по ее абсолютной величине определяется главным образом энергией взаимодействия «метильных» плоскостей, образованных CH_3 -группами.

Ниже рассматривается статистическая модель граничного слоя. Величина энергии взаимодействия граничных слоев U_r в этих усло-

виях определяется расстоянием r между метильными плоскостями граничных слоев. Вообще же U_r есть функция r (координаты z на рис. 104), вид

*) Имеются в виду конденсированные фазы.

которой для потенциалов притяжения и отталкивания определяется формулами Лондона — Кирквуда и Слетера.

Весьма важной (с точки зрения развития теории граничного трения) задачей является рассмотрение динамической модели граничных слоев.

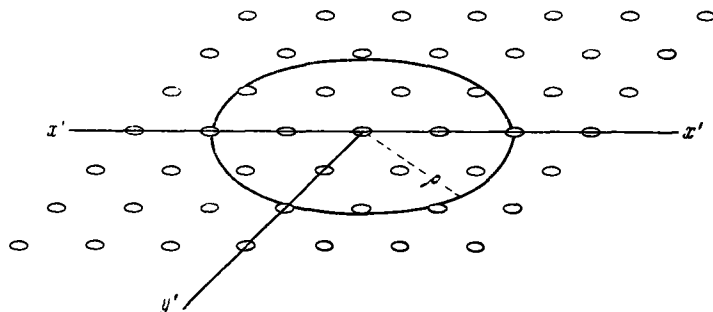


Рис. 106. Расположение концевых CH_3 -центров в плоскости $x'y'$.

Эта задача прежде всего связана с расчетом изменения энергии взаимодействия граничных слоев при их относительном перемещении (скольжении) в направлении оси x .

Нам остается в заключение этой характеристики модели граничного слоя перечислить ряд принятых нами допущений общего характера:

- 1) рентгенографически установленная структура молекул и граничных слоев;
- 2) представление об атомных группах (CH_2 , CH_3) как о точечных центрах сил;
- 3) аддитивность дисперсионных сил.

Кроме того, для упрощения задачи принято, что радиус действия силовых центров ρ меньше длины молекул (это равносильно исключению из расчетов потенциала концевых полярных групп молекул) и что влиянием молекулярных полей твердых фаз можно пренебречь.

10.2. Энергия кристаллической решетки граничного слоя

Энергия кристаллической решетки граничного слоя $(U_r)_{\text{реш}}$ может быть определена как энергия ее изотермической сублимации (имеется в виду двухфазная граничная система).

Однако при подсчете величины $(U_r)_{\text{реш}}$ необходимо учитывать специфическое граничное состояние адсорбционного монокристалла, находящегося под действием силового поля твердой фазы. Так, теплоты плавления Q'_1 и испарения Q'_2 граничного слоя должны отличаться от этих же величин в объемных условиях (Q_1 и Q_2). Экспериментально установлено, например, что температура плавления («дезориентации») граничных слоев на поверхности металлов значительно выше их температуры плавления в объеме. Необходимо также учитывать энергию, затрачиваемую на разрушение адсорбционных связей между полярными группами молекул и металлом ($Q_{\text{ад}}$).

Таким образом, выражение для энергии сублимации кристаллической решетки (§ 6) приобретает вид

$$(U_r)_{\text{реш}} = Q'_1 + Q'_2 + Q_3 + Q_4 + Q_{\text{ад}}. \quad (\text{IV}, 12)$$

Кроме того, при подсчете полной энергии решетки необходимо иметь в виду, что в силу специфического пространственного распределения вещества в граничных слоях их удельная поверхностная энергия относительно велика *) и поэтому также должна быть учтена.

Приближенно оценивая влияние перечисленных факторов на величину U_r и, в частности, учитывая, что $Q_{ад}$ для жирных кислот на поверхности металла согласно измерениям Фривинга (гл. IX) равна 10—13 ккал/моль, можно думать, что величина полной энергии 1 *г*-моля решетки граничного слоя не менее чем на один порядок выше энергии решетки того же вещества в объемных условиях.

10.3. Энергия взаимодействия граничных слоев

Рассматривается статическая модель трехфазной бимолекулярной граничной системы в принятых выше условиях ее идеализации (рис. 104). Энергия взаимодействия граничных слоев при этом трактуется как энергия взаимодействия двух монокристаллов углеводородов (жирных кислот), разделенных двумя плоскостями CH_3 -центров, находящихся друг от друга на расстоянии r . Величина r принята равной 3,09 Å (расстояние между метильными плоскостями в кристаллах парафинов и жирных кислот, рис. 105).

Основой для расчета энергии взаимодействия граничных слоев могут служить формулы для потенциалов парного притяжения и отталкивания атомов Лондона — Кирквуда и Слетера:

$$U = -\frac{A}{r^6} + Me^{-\epsilon r}. \quad (\text{IV}, 13)$$

Для нахождения энергии взаимодействия одиночного силового центра с решеткой в целом (приняв радиус действия центра равным ϱ) необходимо вычислить суммы парных взаимодействий:

$$U = -A \sum_1^n \frac{1}{r^6} + M \sum_1^n e^{-\epsilon r}. \quad (\text{IV}, 14)$$

Следует иметь в виду, что речь идет о взаимодействии двух видов точечных центров сил (CH_2 - и CH_3 -группы) и поэтому надлежит пользоваться формулой (IV, 4).

Расчет величины U , особенно потенциала Ван-дер-Ваальса, весьма трудоемок. Принимая радиус действия центра $\varrho = 4$ Å, приходится все же вычислять несколько десятков членов суммы **). Полученная нами величина U оказалась в заданных выше условиях ($r = 3,09$ Å; $\varrho = 4$ Å) равной $0,792 \cdot 10^{-13}$ эрг на 1 молекулу.

Если принять ретикулярную плотность CH_3 -центров $n = 6 \cdot 10^{14}$ см⁻², то энергия взаимодействия граничных слоев будет равна $U \approx 50,0$ эрг/см². Энергия отталкивания при этом мала ($r = 3,09$ Å; $r > r_0$) и носит характер поправки к величине энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия.

*) Число силовых центров (CH_3 -групп), образующих «переходный» слой граничной фазы, по отношению к общему числу центров может достигать десятков процентов.

**) Величины $\sum_1^n \frac{1}{r^6}$, приведенные в табл. 7 на стр. 126 для кристаллов парафинов, не могут быть использованы вследствие различий в постановке задачи вычислений в этих двух случаях.

Не следует забывать, что приведенные выше значения U относятся лишь к значению $r = 3,09 \text{ \AA}$ и что U есть функция r , вид которой определяется в пределах действия аттракционных сил формулой Лондона — Кирквуда, а на малых расстояниях — формулой Слетера.

Энергию взаимодействия граничных слоев можно трактовать и как работу A их удаления друг от друга на расстояние $r = \infty$. Если начальное значение r принять равным r_0 , которому соответствует энергия взаимодействия U_0 , то

$$A = - \int_{r_0}^{\infty} f \, dr = - \int_{r_0}^{\infty} \frac{dU}{dr} \, dr = U_0.$$

Таким образом, A определяется глубиной U_0 потенциальной ямы кривой $U = f(r)$ и выражает величину адгезии граничных слоев как работы их разделения. К сожалению, при экспериментальных исследованиях адгезии граничных слоев эта величина измерялась лишь как максимальное усилие, необходимое для их разрыва.

Порядок величины A можно, однако, оценить, рассматривая A как работу образования 1 см^2 новой поверхности граничных слоев. Согласно уравнению Дюпре — Гаркинса (V,7)

$$A = 2\sigma_{\text{CH}_3},$$

где σ_{CH_3} — удельная поверхностная энергия CH_3 -поверхности кристаллов углеводородов (жирных кислот). Такого рода экспериментальных данных мы в литературе не обнаружили.

Поверхностное натяжение жидких углеводородов и масел (при комнатной температуре) изменяется в пределах $20\text{—}35 \text{ эрг/см}^2$. В связи с этим можно думать, что σ_{CH_3} во всяком случае не меньше верхнего предела этих величин и, следовательно, A не меньше 70 эрг/см^2 .

ГЛАВА V

КЛАССИЧЕСКОЕ УЧЕНИЕ О ПЕРЕХОДНОМ СЛОЕ

§ 1. ПЕРЕХОДНЫЙ СЛОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Тонкие поверхностные слои конденсированной фазы, толщина которых не превышает радиуса молекулярного действия, имеют, как известно, иную структуру и иные физические свойства, чем вещество внутри фазы (гл. II). Эти слои, в отличие от граничных адсорбционного происхождения, мы будем в дальнейшем называть *переходными слоями* фазы. Между граничным и переходным слоями не всегда существует определенная поверхность раздела, так как молекулы граничных слоев, согласно работам Смекала, Ребиндера и др., способны проникать в переходные слои и даже в глубь твердой фазы. Естественными путями такого рода двумерной миграции служит внутренняя поверхность твердого тела (гл. II, § 4) — капиллярная сеть пронизывающих его микротрещин и других дефектов строения.

Граничный адсорбционный слой на поверхности конденсированной фазы (жидкой или твердой) находится под действием ее поля (гл. I). В этом смысле граничный слой взаимодействует со всеми молекулами, образующими фазу. Однако непосредственное и наиболее интенсивное взаимодействие происходит между молекулами граничного слоя и молекулами, образующими поверхность фазы. Адсорбционный граничный слой изменяет свободную энергию жидкой или твердой поверхности, а переходные слои фазы способны изменять распределение зарядов в молекулах граничного слоя (состояние поляризации молекул), обуславливать их изомерные превращения и вызывать другие изменения.

Таким образом, свойства граничных слоев тесно связаны со свойствами переходных слоев.

Поэтому, имея в виду в последующих главах рассмотреть физическое состояние и свойства граничных слоев, мы считали необходимым напомнить здесь основы классического учения о переходном слое.

§ 2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДАВЛЕНИЕ

Асимметрия сил взаимодействия молекул переходного слоя с окружающими их (в пределах объема молекулярного действия) молекулами приводит, как известно, к представлению о наличии тангенциальных и нормальных относительно поверхности раздела фаз сил, действующих на молекулы переходного слоя. Это — силы поверхностного межфазного натяжения и молекулярного давления.

Обе эти категории сил, действующих на молекулы, которые находятся на различных расстояниях от поверхности раздела фаз, не одина-

ковы по величине: они монотонно убывают в обоих направлениях по нормали к поверхности раздела фаз.

В этом легко убедиться, рассмотрев прохождение молекулы m через поверхность раздела фаз MN (рис. 107). Пусть, например, перемещение молекулы происходит через границу раздела между жидкостью и ее насыщенным паром с расстояния ρ радиуса молекулярного действия внутри жидкой фазы на то же расстояние в газообразной фазе. Молекула

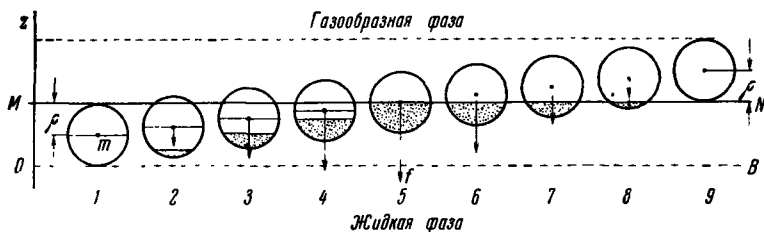


Рис. 107. Прохождение молекулы через поверхность раздела фаз.

переходного слоя, находящаяся на произвольном расстоянии x от фазовой границы (рис. 108), взаимодействует со всеми молекулами, находящимися в пределах шарового объема ее молекулярного действия*). Результирующая этого взаимодействия равна, однако, разности суммарных взаимодействий молекулы m с молекулами, находящимися в шаровых сегментах EFG и CHD , так как взаимодействия с молекулами в шаровых поясах $ACDB$ и $ABFE$ уравниваются.

Если пренебречь притяжением молекул газа, то uncompensated остается лишь притяжение молекул, заполняющих сегмент EFG . Величину этого притяжения следует считать пропорциональной числу молекул, находящихся в объеме ω сегмента, а при постоянной их плотности внутри сегмента — объему ω .

При перемещении молекулы через фазовую границу на расстояние 2ρ объем ω возрастает от нуля до $\frac{2}{3}\rho^3$, а затем вновь убывает до нуля.

Рис. 108. К расчету равнодействующей молекулярных сил.

Пропорционально этому объему изменяется и величина силы, действующей на молекулу m . Отсюда можно сделать

*) Классическое представление о шаровом объеме молекулярного действия основано на допущении сферической симметрии молекулярного силового поля (изотропии поля). В действительности, однако, такого рода молекулы представляют редкие исключения. Поэтому следует говорить о поверхности молекулярного действия. «Пробная молекула», скользящая по такой поверхности, во всех ее точках должна взаимодействовать с молекулой, образующей поле, с постоянной весьма малой силой, величина которой определяется заданной точностью расчетов. В связи с этим понятие «радиуса» молекулярного действия теряет смысл; вместо него должны вводиться, в зависимости от геометрической формы поверхности действия, другие характеризующие ее параметры. Очертания таких поверхностей у многоатомных молекул обычно очень сложны. Расположение молекул друг относительно друга при образовании кристалла, характер заполнения ими пространства и «соприкосновения» поверхностей действия определяют большую или меньшую плотность упаковки молекул в кристаллах (гл. IV, § 3).

заключение, что чем ближе молекула жидкости находится к поверхности фазы, тем больше при тепловых соударениях вероятность ее выхода в газовую фазу (испарения), и чем ближе молекула пара к фазовой границе, тем больше вероятность ее захвата жидкой фазой (конденсации).

Таким образом, во время перехода молекулы через фазовую границу равнодействующая молекулярных сил изменяется пропорционально объему шарового сегмента

$$\omega = \pi h^2 \left(\varrho - \frac{h}{3} \right),$$

где h — высота сегмента. На рис. 109 приведена зависимость $\omega = \varphi(h)$; геометрический смысл она имеет в пределах значений h от нуля до 2ϱ . На рис. 110 представлено изменение величины силы, действующей на

молекулу при прохождении ею фазовой границы; за начало отсчетов принята плоскость OB (рис. 107), положение молекулы определяется координатой z . Из рисунка видно, что кривая имеет максимум, соответствующий нахождению молекулы на границе фаз. Зависимость $f = \psi(z)$

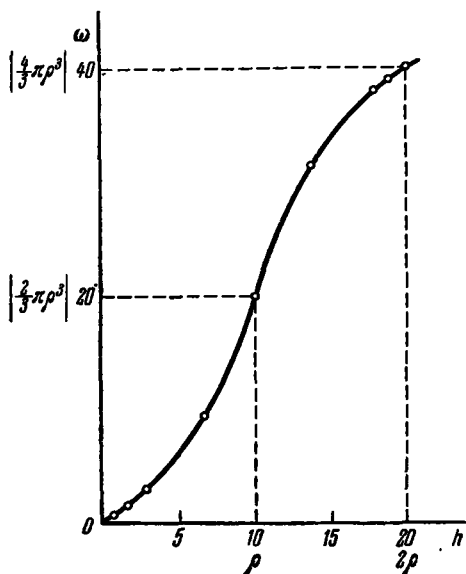


Рис. 109. Зависимость объема шарового сегмента от его высоты.

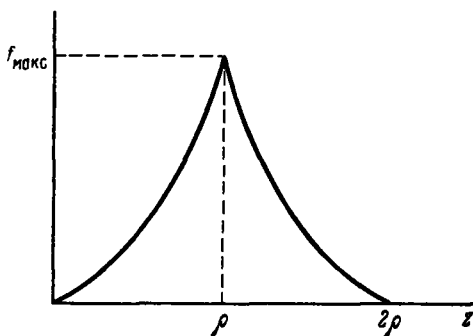


Рис. 110. Изменение силы, действующей со стороны жидкости на молекулу при ее прохождении через фазовую поверхность (соответственно схеме рис. 107).

в равной мере относится как к поверхностному натяжению, так и к молекулярному давлению. Таким образом, $\sigma = \psi(z)$ и $p_m = \psi(z)$.

До сих пор мы говорили об элементарных силах, действующих на отдельные молекулы. Однако величину поверхностного натяжения σ , как известно, принято относить к единице длины контура, а молекулярное давление — к единице площади на поверхности фазы. В связи с наличием зависимости $\sigma = \psi(z)$, строго говоря, величину поверхностного натяжения (численно равную работе образования элемента поверхности) следует относить к элементарному монокатному слою переходного слоя фазы, находящемуся на определенном расстоянии z от поверхности отсчета. Обычно поверхностное натяжение относят к самому поверхностному слою фазы ($z = 0$), где оно имеет максимальное значение. Учитывая указанные соотношения, можно было бы говорить о «среднем» значении поверхностного натяжения переходного слоя фазы, что соответствовало бы понятию «линейного напряжения переходного слоя».

Что касается молекулярного давления, то ввиду наличия зависимости $p_m = \psi(z)$ его величину также следует представлять себе как результат суммирования элементарных сил по толщине q переходного слоя.

До последнего времени не было найдено метода измерения молекулярного давления. Решение этой задачи встречает большие трудности, так как молекулярное давление по его происхождению связано с взаимодействиями молекул переходного слоя чрезвычайно малой толщины ($\sim 10^{-7}$ см) по всей поверхности фазы. Молекулярное давление доступно, однако, вычислению:

$$p_m = \frac{I(C_p - C_v)}{\gamma v} - p_{\text{вн}},$$

где $p_{\text{вн}}$ — внешнее давление, I — механический эквивалент, C_p и C_v — молярные теплоемкости при постоянном давлении и объеме, γ — термический коэффициент объема v . Величина p_m может быть также вычислена на основе уравнения Ван-дер-Ваальса, если известны его константы.

Изменение молекулярного давления для жидкостей и твердых тел охватывает три порядка: $10^{-8} \div 10^{-5}$ атм. Индивидуальные вариации величины p_m являются прямым следствием индивидуальных различий атомных и молекулярных структур вещества. Поэтому молекулярное давление может служить надежным критерием интенсивности молекулярного взаимодействия.

Если известна зависимость $f = \psi(z)$, то можно подсчитать работу выхода молекулы на поверхность фазы. Максимальная работа выхода

$$A = \int_{z=q}^0 \psi(z) dz.$$

Таким образом, увеличение поверхности связано с затратой работы; при сжатии поверхность сама совершает работу. Из этих термодинамических предпосылок и вытекает представление о поверхностном натяжении как тангенциальных силах, совершающих работу при изменении величины поверхности. Для фазовых поверхностей, имеющих кривизну, еще Лапласом было введено представление о капиллярном дополнительном давлении p как тангенциальных силах, действующих на поверхностный слой фазы таким образом, что их результирующая направлена к центрам кривизны поверхности:

$$p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Действительно, наблюдаемые на опыте поверхностные явления протекают таким образом, как если бы поверхность находилась в состоянии квазиупругого натяжения. Такое представление весьма наглядно и облегчает решение многих задач.

Однако никакой действительной аналогии между поверхностным и упругим натяжением не существует, так как закон Гука по отношению к поверхностному натяжению не выполняется: величина деформации поверхности не зависит от σ , которое в изотермических условиях для любой величины поверхности остается постоянным.

К сожалению, общепризнанной теории возникновения поверхностных сил не существует. Имеющиеся точки зрения сводятся к следующим:

1) Выдвигается гипотеза, утверждающая, что межмолекулярные взаимодействия благодаря особой ориентации как самих молекул в поверх-

ностном слое, так и их полей осуществляются преимущественно в направлении, тангенциальном к поверхности. Благодаря такой особой структуре поверхностного слоя возникают силы поверхностного натяжения. Иначе говоря, согласно этой точке зрения существует особая анизотропия молекулярных сил в поверхностном слое, а происхождение этих сил может быть связано с лондоновским (обменным) взаимодействием ван-дер-ваальсового типа.

2) Падение давления в жидкости по толщине поверхностного слоя при постепенном переходе от жидкости к пару, численно равное свободной поверхностной энергии, служит причиной поверхностного натяжения (Беккер).

Обе эти точки зрения при их развитии наталкиваются на серьезные трудности.

3) Н. Адам, наконец, считает, что понятие поверхностного натяжения имеет смысл лишь математического эквивалента поверхностной энергии. Введение понятия поверхностного натяжения он сопоставляет с принципом возможных перемещений в статике, как чисто математическим приемом. Так как наличие свободной энергии поверхности может быть объяснено молекулярным давлением, то, по Адаму, нет надобности задаваться вопросом, каким образом это приводит к возникновению тангенциальных сил поверхностного натяжения.

Эта точка зрения не дает, однако, оснований отрицать, как это делает Адам, физическую реальность сил поверхностного натяжения.

Таким образом, подводя итоги, можно лишь сказать, что ясности в вопросе о происхождении поверхностного натяжения в настоящее время нет и что этот вопрос нуждается в теоретической разработке.

§ 3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Из термодинамики известно, что полная энергия системы

$$U = H - T \frac{dH}{dT}, \quad (V,1)$$

где H — свободная и $T \frac{dH}{dT}$ — связанная энергия. Это уравнение Гиббса — Гельмгольца может быть применено и к переходному слою как термодинамической системе.

Действительно, свободная энергия представляет собой ту часть полной энергии системы, которая может быть обращена в механическую работу. С другой стороны, как было показано выше, при изотермическом изменении величины поверхности, например жидкости, на 1 см^2 затрачивается (при растяжении) или отдается (при сжатии) механическая работа, численно равная поверхностному натяжению σ . Следовательно, эта работа выражает изменение свободной энергии поверхности при изотермическом увеличении или уменьшении поверхности на 1 см^2 :

$$H = \sigma.$$

Таким образом, уравнение (V,1) для поверхностного слоя принимает вид

$$U = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (V,2)$$

Величина $-\frac{d\sigma}{dT}$ может быть найдена, если известна зависимость $\sigma = f(T)$. Как показывает опыт, эта зависимость может быть принята

линейной в очень широком интервале температур *):

$$\sigma = \sigma_0 - \beta t, \quad (V,3)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение при 0°C . Следовательно, с повышением температуры σ падает, так как увеличивается среднее расстояние между молекулами и межмолекулярное взаимодействие ослабевает. Отсюда

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\beta \quad \text{и} \quad U = \sigma + \beta T.$$

Таким образом, из уравнения (V,2) следует, что для изотермического образования 1 см^2 поверхности затрачивается механическая работа, равная свободной энергии поверхности σ , и тепловая энергия, равная связанной энергии поверхности $-T \frac{d\sigma}{dT}$; при сокращении поверхности на 1 см^2 , наоборот, поверхность совершает механическую работу, равную σ , и отдает количество теплоты, равное $-T \frac{d\sigma}{dT}$.

Так, например, для воды $\beta = 0,152$, а поверхностное натяжение при 0°C $\sigma_0 = 75,8 \text{ дн/см}$. Следовательно, свободная энергия единицы поверхности для воды $\sigma = 75,8 \text{ эрг/см}^2$, связанная энергия $T \frac{d\sigma}{dT} = 273 \cdot 0,152 = 41,5 \text{ эрг/см}^2$, а полная энергия единицы поверхности $U = 75,8 + 41,5 = 117,3 \text{ эрг/см}^2$.

Как вытекает из уравнений (V,2) и (V,3), полная энергия поверхностного слоя не зависит от температуры. Это важное свойство полной энергии поверхностных слоев легко доказывается. Поскольку $\frac{d\sigma}{dT} = -\beta$, то $\frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0$. С другой стороны, из уравнения (V,2) следует, что $\frac{dU}{dT} = -T \frac{d^2\sigma}{dT^2}$ и, следовательно, $\frac{dU}{dT} = 0$, что соответствует $U = \text{const}$.

§ 4. ИДЕАЛЬНЫЙ ЦИКЛ ИЗМЕНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Рассмотрим теперь идеальный обратимый цикл Карно в применении к изменениям состояния поверхности и покажем, что при увеличении поверхности на 1 см^2 в изотермических условиях действительно поглощается количество тепла, эквивалентное $T \frac{d\sigma}{dT}$.

Пусть в системе координат σ, S **), аналогичной системе p, v , точка, изображающая состояние поверхностного слоя жидкости, проходит последовательный ряд изменений состояния $ABCD$ (рис. 111), выйдя из начального состояния A и возвращаясь в него по завершении цикла. При всех состояниях слоя на протяжении участков диаграммы $B \rightarrow C$ и $D \rightarrow A$ его поверхностное натяжение и температура остаются постоянными и соответственно равными σ_1, T_1 и σ_2, T_2 ; при этом $\sigma_1 < \sigma_2$, а $T_1 > T_2$. Допустим, что T_2 лишь немного меньше T_1 , т. е. $T_2 = T_1 - \Delta T$.

BC и DA представляют собой отрезки изотерм, а так как при постоянной температуре σ не зависит от величины поверхности, то изотермы состояния слоя представляют собой прямые, параллельные оси S .

*) Для жидкостей — до температур, близких к критической (T_k), когда σ обращается в нуль.

**) Поверхностное натяжение (двумерное давление) — площадь (двумерный объем).

Допустим, далее, что изменения состояния слоя при переходах $A \rightarrow B$ и $C \rightarrow D$ происходят адиабатически и ΔT мало; тогда AB и CD представляют собой отрезки адиабат, которые можно принять за прямые ввиду близости изотер друг к другу. Очевидно, что на протяжении $A \rightarrow B$ температура слоя падает с T_1 до T_2 и соответственно поверхностное натяжение возрастает от σ_1 до σ_2 ; на пути CD отношения обратные. Пусть

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \Delta\sigma.$$

В принятых выше допущениях фигура $ABCD$ является параллелограммом, площадь которого равна $S\Delta\sigma$, где разность абсцисс $S_1 - S_4 = S$ — его основание, а $\Delta\sigma$ — высота (рис. 111).

Отметим также, что размерность площади в системе координат σ, S равна размерности работы; таким образом, следуя методу Клапейрона, работу для любой фазы рассматриваемого кругового процесса можно выразить графически через площадь соответствующей фигуры.

Полезно сделать еще следующие замечания:

1) Если σ при постоянной температуре, как свободная энергия единицы поверхности, не зависит от величины S , то *общий запас энергии системы* (всей поверхности) пропорционален S .

2) Следует иметь в виду существенное различие, которое имеется между идеальными циклами для газа и для поверхностного слоя. Оно заключается в том, что идеальный газ способен совершать работу только при расширении, тогда как поверхностный слой совершает работу лишь при сжатии. Поэтому идеальный газ как рабочее тело совершает работу при прохождении цикла по направлению часовой стрелки, а поверхностный слой — при прохождении цикла в обратном направлении. Нельзя забывать, что энергия газа пропорциональна температуре, тогда как полная энергия поверхностного слоя, как упоминалось выше, не зависит от температуры.

Рассмотрим теперь четыре последовательные фазы изменения состояния поверхностного слоя за один цикл. Нетрудно видеть, что полезная работа такой «тепловой машины», как поверхностный слой, при прохождении им кругового процесса равняется площади параллелограмма $ABCD$. Эта полезная работа, равная, следовательно, $S\Delta\sigma$ эрг, могла быть произведена слоем благодаря тому, что он получил больше тепловой энергии, чем отдал. Следовательно,

$$Q_1 - Q_2 \sim S\Delta\sigma \quad \text{или} \quad Q_1 - Q_2 = \frac{S\Delta\sigma}{I},$$

где I — механический эквивалент.

Но коэффициент полезного действия идеальной машины Карно равен

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T_1},$$

следовательно,

$$\frac{S\Delta\sigma}{IQ_1} = \frac{\Delta T}{T_1} \quad \text{или} \quad I \frac{Q_1}{S} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta T} T_1.$$

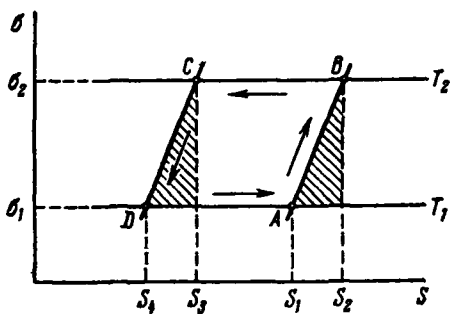


Рис. 111. Схема идеального цикла изменений состояния поверхностного слоя.
 $T_2 < T_1$.

Величина $I \frac{Q_1}{S}$ выражает количество тепла, затрачиваемое на образование 1 см^2 новой поверхности; оно равно связанной энергии единицы поверхности $-T \frac{d\sigma}{dT}$.

§ 5. ГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ФАЗА

Как вытекает из изложенного, в молекулярной физике по отношению к переходным слоям успешно применяются основные представления термодинамики: оба начала, их объединенное уравнение, идеальный цикл и т. д. Одновременно мы говорим о поверхностных слоях как о переходных слоях термодинамической фазы.

В связи с этим возникает вопрос: можно ли переходные, а также граничные слои рассматривать как термодинамические фазы? В сущности говоря, в граничных условиях объемно-протяженной фазы уже нет, а имеется лишь ее переходный слой. Б. В. Дерягин, например, считает, что ряд изученных им экспериментально граничных систем следует рассматривать как «граничные» термодинамические фазы. Другие исследователи придерживаются противоположного мнения.

Фазой в термодинамике, как известно, называется однородная равновесная область термодинамической системы, ограниченная физическими поверхностями раздела. Фаза может быть представлена собранием «телесных комплексов», физико-химически и термодинамически тождественных между собой, общая поверхность которых является фазовой поверхностью. Фазовую поверхность следует представлять себе как тончайший переходный слой, внутри которого свойства фазы очень быстро или скачком переходят в свойства смежной фазы. Свойства переходного слоя определяются межфазным взаимодействием.

Таким образом, могут быть указаны два признака термодинамической фазы как объемно-протяженного образования: 1) химическая и физическая однородность и 2) наличие переходного слоя малой толщины, образующего поверхность раздела.

Удовлетворяют ли граничные слои этим требованиям? Тот или иной однозначный ответ на этот вопрос невозможен ввиду громадного разнообразия видов и состояний граничных слоев.

Мы придерживаемся мнения, что в строго термодинамическом смысле слова о граничном слое как об объемно-протяженной термодинамической фазе, безотносительно к его конкретным характеристикам, говорить нельзя. Существуют состояния граничных слоев, в отношении которых применение представления о фазе достаточно оправдано; существуют, однако, и такие граничные слои, когда понятие фазы или вовсе не применимо, или применимо условно, с особыми оговорками. Тем не менее разработка представления о граничных слоях как об особых фазах нам кажется плодотворной в научном отношении и удобной в терминологическом.

В качестве иллюстрации приведенных соображений рассмотрим одну из категорий граничных слоев, например моно- и мультимолекулярные слои на моно- и поликристаллических твердых поверхностях.

Моноатомные слои на монокристаллической поверхности не удовлетворяют понятию фазы, но могут быть рассмотрены как термодинамические фазы двух измерений («двумерные фазы») с двумерными однородностью и переходным слоем.

Мономолекулярные слои длинных цепочечных молекул в состоянии ориентации на монокристаллической твердой поверхности или на поверхности жидкости условно можно было бы рассматривать как гомогенные системы, обладающие переходным слоем, если понятие «гомогенность» связывать не с атомно-молекулярной характеристикой элемента объема, а с величиной объемной электронной плотности.

Мультимолекулярные граничные слои (например, полярных молекул) на монокристаллической основе толщиной до 10^{-5} — 10^{-4} см ближе многих других категорий граничного состояния к понятию термодинамической фазы. Следует при этом иметь в виду, что нередко такие слои характеризуются, как квазикристаллические тела, анизотропией физических свойств, например электропроводности [152] или упругости [15], стр. 144). Наличие, например, градиента модуля сдвига по толщине слоя противоречит понятию гомогенности. В химической термодинамике, однако, система признается гомогенной при наличии, например, градиентов концентрации гравитационного или диффузионного происхождения и при условии монотонности изменения концентрации.

Мультимолекулярные слои на поликристаллической поверхности могут рассматриваться с приведенной точки зрения как однородные, а в некоторых случаях даже как многофазные системы, если, например, граничный слой в силу закона изоморфизма воспроизводит поликристаллическую структуру поверхности, на которой он был сформирован, и сам является поликристаллическим.

Приведенные соображения могут быть распространены и на другие виды граничных систем (неполярные вещества, растворы полярных веществ в неполярных растворителях, другие виды твердого состояния поверхностей, несущих граничный слой, и т. д.).

Общий итог такого рода соображений приводит к заключению, что во многих случаях граничные слои могут рассматриваться как термодинамические объемные или двумерные фазы.

Здесь уместно напомнить, что концепция граничной фазы впервые была выдвинута Гиббсом, исходившим при этом из самых общих термодинамических представлений.

Эту идею разделял и В. Гарди [153], стремившийся распространить ее на граничные смазочные слои. «Наши исследования,— пишет он,— равно как и анализ структуры жирных пленок на твердых поверхностях, выполненный Брэггом и его сотрудниками, подтверждают реальность существования граничной фазы. Как это впервые отметил Лесли, она обычно образуется с выделением тепла; в этой фазе сосредоточены сильнейшие электрические поля, проявляющиеся в так называемых контактных разностях потенциалов; наконец, она имеет особую молекулярную структуру. При граничном трении мы главным образом имеем дело с половиной такой фазы, причем наши результаты показывают, что эта половина имеет толщину в несколько молекул».

В отсутствие внешних воздействий толщина слоя смазки, составляющая половину граничной фазы, определяется силовым полем твердой поверхности, температурой и свойствами атомной структуры молекул смазки. Эти факторы определяют и то особое физическое состояние, в котором находится вещество, образующее граничную фазу.

До последнего времени не было опубликовано работ, ставивших своей прямой целью термодинамическую характеристику граничных слоев. Желательность таких исследований не подлежит сомнению. Б. В. Дерягин с сотрудниками впервые опубликовали материалы такого рода.

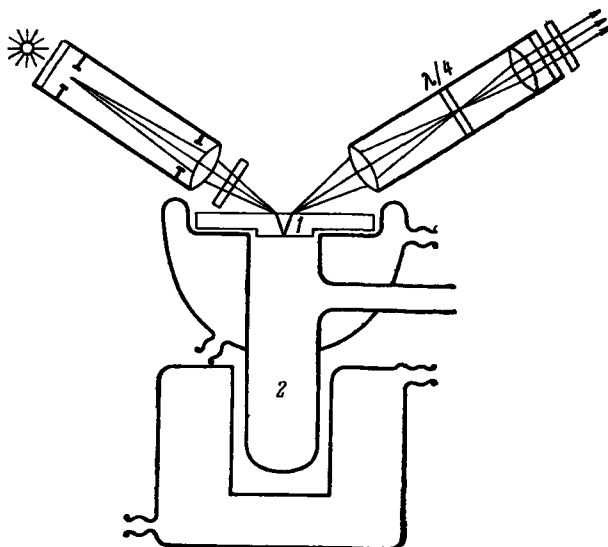


Рис. 112. Схема установки для исследования термодинамического равновесия между граничным слоем и объемной фазой (каплями) на поверхности стекла (пластина 1).

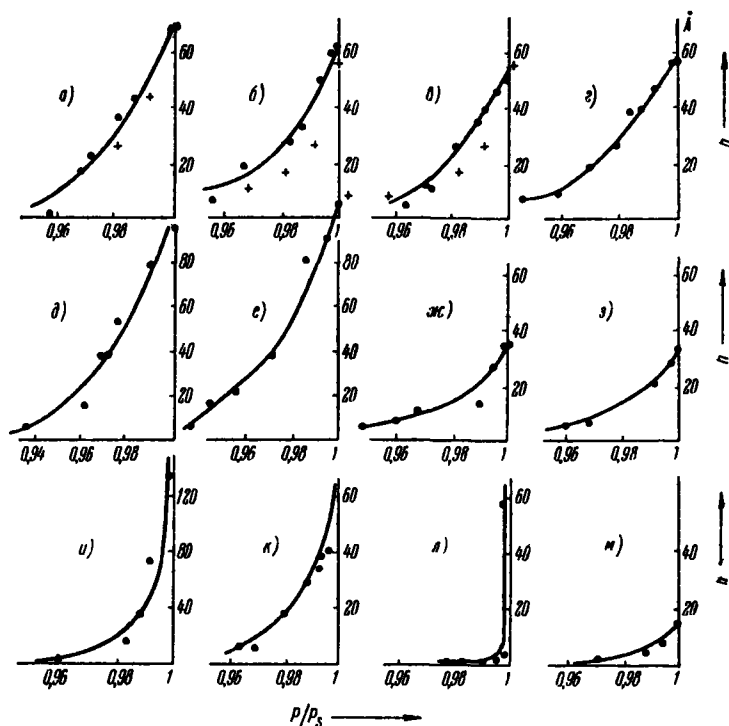


Рис. 113. Изотермы адсорбции на стекле: воды (а), спиртов этилового (б), пропилового (в), бутилового (г), гексилового (д), гептилового (е), октилового (ж), нонилового (з), четыреххлористого углерода (и), нормального пентана (к), бензола (л), нитробензола (м).

§ 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ГРАНИЧНЫМ СЛОЕМ И ОБЪЕМНОЙ ФАЗОЙ

Б. В. Дерягин и З. М. Зорин [154] исследовали полимолекулярную адсорбцию и конденсацию паров полярных и неполярных веществ (воды, спиртов, четыреххлористого углерода, бензола и др.) на полированной поверхности стекла. Постепенно изменяя давление паров p до значений, близких к давлению насыщения p_s , и одновременно измеряя оптически толщину адсорбционного слоя h , они пришли к заключению, что в случае полярных веществ образуются граничные полимолекулярные слои предельно малой толщины, находящиеся в равновесии с объемной фазой в виде капель, а в случае неполярных веществ наблюдается монотонный рост толщины адсорбционного слоя с непрерывным переходом к объемной фазе.



Рис. 114. Капли росы полярного вещества в поле зрения поляризационного микроскопа.

Схема установки приведена на рис. 112. Толщина h слоя, адсорбированного на поверхности стеклянной пластины 1, измерялась с помощью поляризационного микроскопа по эллиптической поляризации света, отраженного под косым углом. Испытуемая жидкость замораживалась в пробирке 2; прибор откачивался до давления $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Температура T_1 камеры, заключавшей поверхность адсорбента, поддерживалась постоянной; температура T_2 пробирки 2 постепенно повышалась; разность $T_1 - T_2$ задавала значения p/p_s с точностью до 10^{-3} . На основе измерений h и p/p_s строились изотермы адсорбции.

Результаты измерений приведены на рис. 113. Изотермы адсорбции полярных веществ пересекают ось ординат, что соответствует образованию при $p = p_s$ граничного слоя, толщина которого изменяется для различных веществ от 20 до 100 Å. Такое заключение можно сделать, так как в поле зрения наблюдается появление капель росы, имеющих вид светлых пятен (рис. 114). Сосуществование граничного слоя и объемной фазы говорит о наличии между ними термодинамического равновесия в условиях контакта по периметру капель.

Авторы высказывают предположение, что такие слои, находясь в пределах влияния поля адсорбента, должны иметь иные свойства, чем жидкости, что связано с их особой структурой. Следовательно, адсорбционный слой должен рассматриваться как особая «граничная фаза».

Результаты, полученные с неполярными веществами (изотермы u , κ , α), служат своего рода контрольным экспериментом: при увеличении давления пара толщина слоя h неограниченно растет (что выражается в периодическом просветлении и затемнении поля зрения) и капли не образуются. Следовательно, неполярные вещества, такие, например, как четыреххлористый углерод, бензол и т. д., не способны на поверхности стекла образовывать граничные фазы.

§ 7. ПЕРЕХОДНЫЙ СЛОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Все основные представления классического учения о переходном слое (радиус и поверхность молекулярного действия переходного слоя, свободная энергия поверхности и т. д.) применимы, конечно, и к твердым телам. Однако экспериментальное изучение переходных слоев твердых

фаз существенно затруднено специфическими особенностями твердого состояния. Это прежде всего определяется отсутствием у молекул твердых тел подвижности, свойственной молекулам жидкостей. В связи с этим до последнего времени не было найдено прямого метода измерения свободной энергии поверхности твердых тел σ_T [155]. Косвенные же методы оценки этой величины ненадежны и весьма приближены ([156], стр. 234; [46], т. I, стр. 369).

Линейный характер температурной зависимости поверхностного натяжения жидкостей утрачивается вблизи температуры отвердевания. Поэтому применение метода экстраполяции для определения σ_T невозможно.

Кроме того, свободная энергия фазовых поверхностей монокристалла не является величиной однозначной, а имеет различные значения для различных его граней. Так как, далее, поверхность грани реального монокристалла обычно несет на себе ряд вицинальных образований, то на ней имеется ряд «особых мест» (см. рис. 186), которым свойственны собственные значения σ_T .

После вышеизложенного становится ясным, что свободная энергия поликристаллической поверхности твердого тела, которую образуют при отвердевании многие жидкости и, в частности, металлы, можно оценивать (в расчете на 1 см^2) лишь как некоторую среднюю статистическую величину. С этой точки зрения и приходится трактовать величины σ_T , полученные методами раскола, шлифования и сверления кристаллов.

Согласно данным лаборатории В. Д. Кузнецова, величина σ_T , например, для кристаллов NaCl оказалась равной 300 эрг/см^2 , т. е. в 2 раза больше, чем это следует из теории Борна — Штерна.

Толщина переходного слоя монокристаллов не превышает десятикратной величины межатомных расстояний решетки, что соответствует $\sim 10^{-7} \text{ см}$.

§ 8. АДГЕЗИЯ МЕЖДУ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ФАЗАМИ. ЯВЛЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И РАСТЕКАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Пусть две несмешивающиеся жидкости, имеющие поверхностные натяжения $\sigma_{ж1}$ и $\sigma_{ж2}$, находятся в соприкосновении. Опыт показывает, что межфазное натяжение $\sigma_{ж1ж2}$ всегда меньше наибольшего из их поверхностных натяжений на границе с соответственным насыщенным паром. Это нетрудно понять, если учесть, что каждая из молекул двух поверхностных молекулярных слоев, находящихся во взаимодействии, испытывает притяжение со стороны противоположащей фазы. В связи с этим можно ожидать, что

$$\sigma_{ж1ж2} = \sigma_{ж1} - \sigma_{ж2}. \quad (V.4)$$

Это правило Антонова [157], как показали измерения многих авторов, выполняется в большинстве случаев.

Таким образом, разделение жидкостей (отрыв их друг от друга по направлению, нормальному к поверхности раздела фаз) требует (на единицу поверхности) работы

$$W_{ж1ж2} = \sigma_{ж1} + \sigma_{ж2} - \sigma_{ж1ж2}. \quad (V.5)$$

Последнее выражение, определяющее величину ($W_{ж1ж2}$) адгезии двух конденсированных жидких фаз, часто называют формулой Дюпре

(1869 г.). Эта формула может быть применена и по отношению к работе адгезии между жидкостью и твердым телом:

$$W_{\text{жт}} = \sigma_{\text{тг}} + \sigma_{\text{жг}} - \sigma_{\text{жт}}, \quad (\text{V},6)$$

где индексы «ж», «т», «г» обозначают соответственно жидкую, твердую и газообразную фазы.

Под когезией жидкости, согласно предложению Гаркина [158], принято понимать работу разрыва ($W_{\text{жж}}$) столба жидкости с поперечным сечением в 1 см^2 на два столба. Поскольку единственным результатом такого рода изотермической операции является образование 2 см^2 ранее

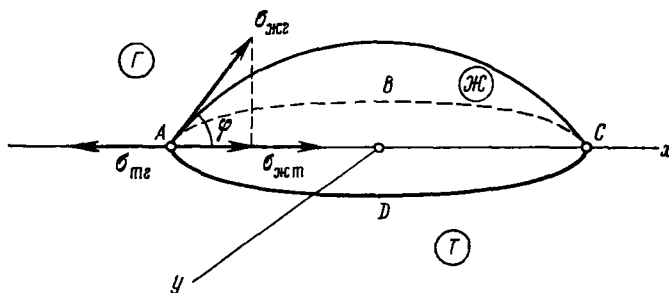


Рис. 115. Схема, поясняющая условия равновесия капли жидкости на поверхности твердого тела.

отсутствовавшей поверхности жидкости, граничащей с ее насыщенным паром и обладающей поверхностной энергией $\sigma_{\text{жг}}$, работа когезии

$$W_{\text{жж}} = 2\sigma_{\text{жг}}. \quad (\text{V},7)$$

При изучении смачивания твердого тела жидкостью легко убедиться в том, что поверхность жидкости с поверхностью твердого тела, гранича с некоторой третьей средой (газообразной или жидкой), образует вполне определенный краевой угол встречи φ (рис. 115). В зависимости от соотношения действующих по периметру смачивания $ABCD$ поверхностных сил ($\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{жг}}$, $\sigma_{\text{жт}}$) капля или растекается по поверхности твердого тела или остается в равновесии. Состояние равновесия определяется уравнением

$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{жт}} + \sigma_{\text{жг}} \cos \varphi, \quad (\text{V},8)$$

откуда

$$\cos \varphi = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{жт}}}{\sigma_{\text{жг}}}.$$

Совместное решение уравнений (V,6) и (V,8) позволяет исключить недоступные измерения величины $\sigma_{\text{тг}}$ и $\sigma_{\text{жт}}$ и получить для работы адгезии между твердым телом и жидкостью выражение

$$W_{\text{жт}} = \sigma_{\text{жг}} (1 + \cos \varphi). \quad (\text{V},9)$$

При увеличении $\sigma_{\text{тг}}$ (уравнение (V,8)) для осуществления равновесия необходимо, чтобы угол φ уменьшался (т. е. возрастала составляющая $\sigma_{\text{жг}} \cos \varphi$). При $\varphi = 0$ поведение капли определяется условием

$$W_{\text{жт}} = 2\sigma_{\text{жг}}. \quad (\text{V},10)$$

Это, следовательно, предельное условие равновесия капли (условие полного смачивания, когда $\varphi = 0$).

Но $W_{\text{жт}}$ может быть и больше $2\sigma_{\text{жг}}$ при $\sigma_{\text{тг}} > \sigma_{\text{жт}} + \sigma_{\text{жг}}$. В этих случаях капля должна растекаться по поверхности твердого тела.

Таким образом, условие растекания определяется формулой

$$W_{\text{жт}} \geq 2\sigma_{\text{жг}},$$

из которой видно, что жидкость начинает растекаться по поверхности твердого тела, когда адгезия жидкости к твердому телу становится больше ее когезии.

Выясним теперь, чему в условиях полного смачивания ($\varphi = 0$) равна разность поверхностных натяжений β , под действием которой происходит растекание капли.

Из уравнения (V,8) и рис. 115 следует, что

$$\beta = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{жт}} - \sigma_{\text{жг}} \cos \varphi.$$

Но $\varphi = 0$, следовательно,

$$\beta = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{жт}} - \sigma_{\text{жг}}. \quad (\text{V},11)$$

Эту величину Гаркинс [159] назвал «коэффициентом растекания»; нередко ее называют также давлением растекания (метод измерения β был описан в [160]). Из сопоставления (V,6), (V,7) и (V,11) следует, что давление растекания равно разности работ адгезии и когезии жидкости:

$$\beta = W_{\text{жт}} - 2\sigma_{\text{жг}}. \quad (\text{V},12)$$

Условие растекания можно также определить с точки зрения так называемого треугольника Неймана. Из (V,8) следует, что пока сумма двух поверхностных натяжений больше третьего ($\sigma_{\text{жт}} + \sigma_{\text{жг}} > \sigma_{\text{тг}}$), жидкость не растекается по поверхности твердого тела. Следовательно, в соответствии с известной теоремой геометрии, на этих трех величинах, как на сторонах, можно построить треугольник.

Если же соотношение величин $\sigma_{\text{жт}}$, $\sigma_{\text{жг}}$ и $\sigma_{\text{тг}}$ таково, что на них, как на сторонах, треугольник построить нельзя, то происходит растекание. Таким образом, переход от состояния равновесия капли к ее растеканию определяется равенством

$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{жт}} + \sigma_{\text{жг}}.$$

Форма линзы, образуемой жидкостью на поверхности другой жидкости, а также форма капли на поверхности твердого тела определяются сложным выражением, в которое входит ряд величин: коэффициент растекания, плотность соприкасающихся сред, максимальная толщина капли и т. д. Здесь нет необходимости рассматривать этот вопрос. Отметим лишь, что в число указанных величин входит и так называемое линейное натяжение α по периметру линзы (капли), которому может быть приписан определенный радиус кривизны. Дело, следовательно, обстоит так, как если бы линза по линии встречи трех фаз стягивалась квазиупругим обручем. Молекулы жидкости, образующие периметр смачивания, находятся в особых физических условиях, определяемых одновременным влиянием на них трех фаз. Исследованию такого рода особых «линейных явлений» был посвящен ряд работ (см., например, [161]). Эти исследования представляют большой интерес при изучении систем с сильно развитой сетью линейных границ раздела фаз. Одним из примеров таких систем могут служить пены.

Исследованию явлений смачивания и растекания жидкостей по поверхности твердых тел было посвящено много работ. Этот вопрос имеет немалое

техническое значение. С одной стороны, растекание желательно ограничивать во избежание замасливания машин и приборов, а с другой,— поскольку способность к растеканию тесно связана с адгезией жидкости по отношению к металлу, давление растекания не должно быть и слишком низким.

Многие важные детали явлений растекания масел по металлам остаются еще неясными. Так, например, Клайфилд, Мэтью и Уитэм [162], исследуя растекание минеральных масел по стали, пришли к заключению, что величины $W_{жт}$ и β играют важную роль при образовании контактов и в процессах смазки вообще. Однако ввиду того, что $\sigma_{жг}$ для нефтяных масел примерно постоянна, невозможно решить, какой из двух факторов имеет большее значение.

ГЛАВА VI

ГРАНИЧНЫЕ СЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

§ 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО СЛОЯ

Как мы видели выше, классические представления о переходных поверхностных слоях, о поверхностном натяжении, поверхностной энергии не были связаны с какими-либо конкретными идеями о структуре молекул, образующих такие слои. В современном учении о граничных и переходных слоях, напротив, принимаются во внимание атомное строение

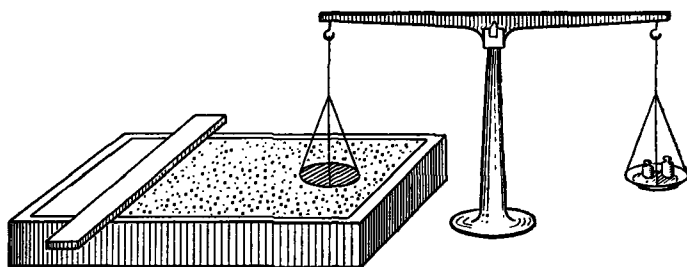


Рис. 116. Схема установки Рэля—Покельс.

молекул граничных слоев, электрические свойства молекулы в целом и отдельных ее звеньев (радикалов), структурная механика крупных молекул и многие другие физические свойства, характеризующие молекулу как сложный атомный комплекс [156, 163, 164, 65].

Первым шагом к переходу от классической к современной молекулярной физике граничных слоев явились работы Рэля и Ленгмюра.

Как ни мала толщина переходных слоев на границе фаз, все же она равна нескольким «диаметрам» молекул. В связи с этим возникает вопрос: насколько реально существование мономолекулярного слоя? Такая толщина явилась бы предельной для вещества в жидком, а также твердом состоянии.

Впервые ответ на этот вопрос был дан Рэлеем [165] и Покельс [166]. В 1890 г. А. Покельс разработала применяемый и ныне метод получения тонких масляных пленок точно измеримой и переменной толщины. Для этой цели применяется узкая прямоугольная ванна ($35 \times 15 \times 2,5$ см), изготавливаемая обычно из латуни (рис. 116 и 117). Ванна после ее парафинирования возможно полнее наполняется водой или слабым раствором HCl . Поперек ванны накладывается на ее борта (ширина ~ 1 см) узкая

(2,5 см), также покрытая слоем парафина стеклянная полоса. Эта перегородка, предварительно хорошо притертая к бортам кюветы, герметически разделяет поверхность воды в ванне на два участка. На один из них, например на правый, наносится небольшое, точно взвешенное количество исследуемого вещества*). Перемещая перегородку, можно изменять площадь S поверхности, занятой слоем масла. Зная плотность масла d и его количество m , нанесенное на поверхность, легко рассчитать толщину слоя h для каждого данного состояния пленки:

$$h = \frac{m}{Sd}.$$

Рэлей и Покельс, пользуясь описанным методом, исследовали зависимость поверхностного натяжения воды от толщины слоя касторового

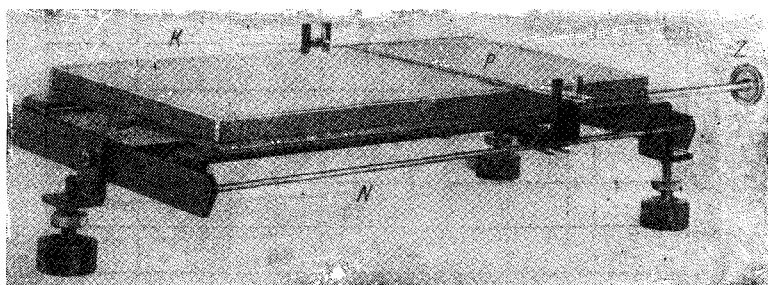


Рис. 117. Фотография одного из возможных вариантов реализации ванны Рэлей—Покельс. K — латунная парафинированная ванна, наполненная до краев слабым раствором HCl ; P — подвижная перегородка, которая может перемещаться вдоль направляющей N с помощью винта Z и кремальеры.

масла на ее поверхности при постоянной температуре. Поверхностное натяжение σ измерялось методом отрыва диска (или пластин) от поверхности жидкости с помощью рычажных весов. Полученная кривая приведена на рис. 118.

Следует подчеркнуть, что в те времена, когда производились эти измерения, в молекулярной физике господствовали представления классической теории капиллярности Лапласа. С этой точки зрения молекулы масла следовало представлять себе шарообразными, причем «диаметр» таких молекул-шаров для масла принимался равным $\sim 10 \text{ \AA}$.

Рис. 118 показывает, что пока перегородка отодвинута далеко влево (область AB кривой), σ равно поверхностному натяжению чистой воды ($\sim 72 \text{ дн/см}$) при температуре опыта. Сжимая постепенно слой перемещением перегородки вправо, при толщине слоя $h_1 \approx 10 \text{ \AA}$ получаем точку B перегиба кривой; при дальнейшем сжатии σ начинает непрерывно уменьшаться и примерно после $h_2 = 45 \text{ \AA}$ имеет почти неизменное значение $\approx 25 \text{ дн/см}$, что, как показывают отдельно выполненные измерения, соот-

*) Для этого прикасаются к поверхности платиновой петелькой, предварительно взвешенной с каплей масла и без нее. Другой, более часто применяемый метод заключается в том, что на поверхность воды наносят необходимое по расчету количество раствора исследуемого вещества в летучем растворителе (чистый бензол, неполярный бензин, хлороформ); раствор растекается по поверхности воды и по испарении растворителя оставляет на ней слой исследуемого вещества (гл. XI, § 1.1).

ветствует поверхностному натяжению *масла* в массе. Таким образом было показано, что переход от поверхностного натяжения чистого масла к поверхностному натяжению чистой воды осуществляется на коротком интервале толщины слоя масла от 45 до 10 Å.

Отсюда Рэлеем было сделано заключение, что поверхностное натяжение воды начинает ощутимо изменяться лишь после того, как ее поверхность оказывается покрытой одним рядом плотно сдвинутых молекул, т. е. после образования на поверхности мономолекулярного *) слоя поверхностно-активного вещества, что соответствует толщине слоя около 10 Å. Иными словами, на поверхности жидкости могут существовать слои

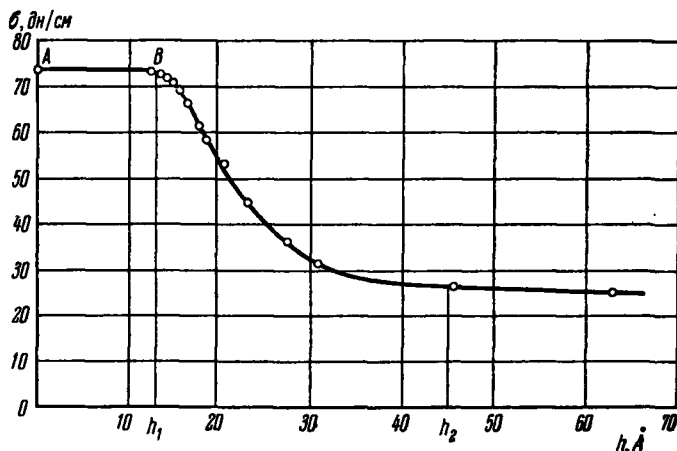


Рис. 118. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от толщины слоя касторового масла на поверхности воды. Точка В соответствует мономолекулярному слою масла.

органических веществ предельно малой толщины, заключающие один ряд молекул. Очевидно также, что получение кривых $\sigma = f(h)$ представляет собой метод измерения молекулярных размеров.

Целый ряд качественных и полуколичественных, нередко весьма остроумных экспериментов с получением мономолекулярных слоев и исследованием их свойств был поставлен Дево, а также Лабрустом (см. [163], стр. 17, 58, 62). Приведем их краткую характеристику.

Была разработана методика измерений, заключавшая следующие приемы: 1) очищение поверхности жидкости в кювете способом протягивания тангенциально к поверхности жидкости нескольких листов фильтровальной бумаги; 2) перемещение исследуемого вещества по поверхности жидкости с помощью струи чистого воздуха («подметание» поверхности); 3) обнаружение границы распространения вещества методом запудривания поверхности порошком талька.

С помощью такой методики была приближенно определена толщина мономолекулярного слоя триолеина. На запудренную тальком поверхность воды (рис. 119, а) платиновой петлей на стеклянной палочке наносится небольшое количество масла; частицы талька при этом раздвигаются

*) Передко такой слой называют «монослоем».

и, уплотняясь, образуют вокруг монослоя барьер *) в виде правильного круга (рис. 119, б). Измеряя диаметр круга и зная массу нанесенного на поверхность вещества, можно подсчитать толщину слоя. Если количество вещества, помещенное на поверхности, достаточно велико, тальк оттесняется к самому краю кюветы (рис. 119, в); с помощью струи воздуха исследуемое вещество и частицы талька, образующие при этом волнистую

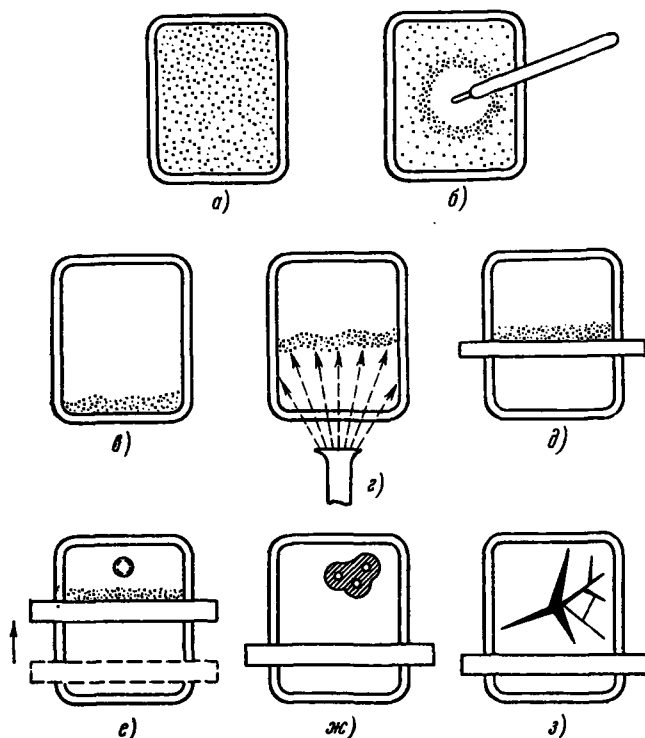


Рис. 119. Схемы опытов Дево с мономолекулярными слоями на поверхности жидкости. Метод порошка (талька) как индикатора растекания слоя.

линию, оттесняются от края кюветы (рис. 119, в). Вслед за этим накладывается перегородка, небольшие перемещения которой позволяют отчетливо видеть уплотнение или разрыхление частиц талька (рис. 119, д); это и является критерием к нахождению (с точностью до нескольких миллиметров) площади, занятой монослоем. Толщина слоя триолеина в результате измерений оказалась равной $11 \pm 0,5 \text{ \AA}$.

С помощью описанной методики можно также убедиться в том, что монослой находится в равновесии с каплями, образующимися на поверх-

*) При таком уплотнении крупинки талька частично соприкасаются друг с другом, частично образуют систему узких поверхностных капиллярных каналов, через которую может происходить двумерное истечение вещества; это истечение имеет, однако, малую скорость, и поэтому барьер из частиц талька на некоторое время блокирует слой.

«Метод талька» имеет еще и другой источник погрешностей, связанный с адсорбцией молекул монослоя частицами талька (гл. VII); правда, эта адсорбция в условиях опыта незначительна.

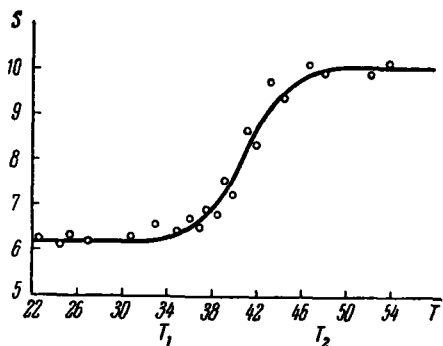
ности при избытке вещества. Растяжение слоя вызывает отдачу капель вещества в количестве, необходимом для образования монослоя на новой поверхности, и уменьшение диаметра капли. Этот процесс обратим: при сжатии слоя и уменьшении занятой им площади избыток вещества отдается капле, которая увеличивает свой диаметр (рис. 119, е).

Если производится значительное и быстрое растяжение слоя, то в капле наблюдаются явления, аналогичные кипению (рис. 119, ж), в виде образования двумерных пузырей.

Дево показал также, что некоторые вещества (парафин, спермацет) способны образовывать монослои в твердом состоянии; такие слои хрупки и легко ломаются, образуя ряд многоугольных кусков (рис. 119, з). Им были также остроумно исследованы явления ориентации молекул твердых монослоев, включая металлы.

Лабруст [167] изучил тепловое расширение мономолекулярных слоев

Рис. 120. Тепловое расширение мономолекулярного слоя трипальмитина при постоянном линейном давлении 0,5 дн/см. Область температурного перехода $T_1 = 34^\circ \text{C} \rightarrow T_2 = 48^\circ \text{C}$.



в изобарических условиях. Для исследованных им жиров и жирных кислот оказалось, что существует узкая область температур ($\sim 15^\circ$), на протяжении которой совершаются расширение слоя и его переход из одного состояния в другое (рис. 120). Некоторые данные Лабруста:

Вещество	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$
Трилаурип	18	31
Трипальмитин	34	48
Тристеарин	43	58
Пальмитиновая кислота . .	18	29

Отношение площадей, занятых слоем при температурах T_2 и T_1 , примерно постоянно и равно 1,6.

Для объяснения этих явлений были высказаны две точки зрения А. Марселеном [163] и Н. Адамом [156]. Первый считает, что монослой (или, как Марселен его называет применительно к жирам, «молекулярный лак») состоит из молекулярных агрегатов, которые при температурах перехода распадаются на отдельные молекулы; второй полагает, что такие «пленки в конденсированном состоянии» характеризуются особой структурой наподобие двуслойной упаковки молекул, которая при температуре перехода нарушается.

Применительно к жирным кислотам существование в объеме агрегатов или по крайней мере координационных димеров не подлежит сомнению, однако вряд ли они сохраняются, не распадаясь на поверхности воды.

Следует отметить, что Лабруст, не имея в то время (1920 г.) других возможностей, применил весьма своеобразный метод исследования, который можно рассматривать как своего рода прообраз метода сдувания Б. В. Дерягина (гл. VIII). На поверхность жидкости, несущей слой,

посылалась нормально к ней струя воздуха; на поверхности образовывался круговой участок, свободный от молекул исследуемого вещества и обладающий более высоким поверхностным натяжением σ_0 . Разность поверхностных натяжений $\sigma_0 - \sigma$ изменяла профиль поверхности по периметру круга, а возникающий таким путем кольцевой мениск оптически вел себя, как кольцевая линза. При надлежащем освещении и надлежащем уровне жидкости в кювете на дне ее был отчетливо виден светлый круг — результат фокусировки мениском лучей света на дне кюветы. Прекращая обдувание, Лабруст мог наблюдать за поведением границы раздела поверхностей в зависимости от степени сжатия монослоя.

§ 2. ЛИНЕЙНОЕ (ДВУМЕРНОЕ) ДАВЛЕНИЕ

Поместим на поверхность воды в прямоугольной кювете (рис. 121) парафинированную пластинку слюды (поплавок M), прикрепив ее к краям кюветы двумя короткими, смазанными неполярным вазелином нитями,

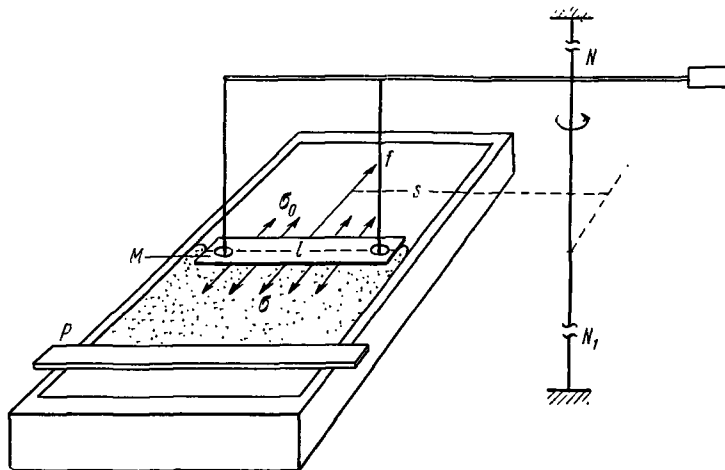


Рис. 121. Схема измерения линейного давления методом поплавка.

плавающими на поверхности воды. Между этим поплавком и подвижной перегородкой P , притертой к краям кюветы, на поверхности жидкости пусть будет заключен граничный слой испытуемого вещества (например, олеиновой кислоты). В этих условиях поплавок переместится в сторону чистой поверхности воды и натянет нити.

Поплавок можно связать (с помощью легкой поперечной балочки и двух иголок) с упругой нитью NN_1 крутильных весов; тогда момент, развиваемый поплавком, может быть легко уравновешен и точно измерен с помощью упругого момента нити крутильных весов при ее закручивании.

С точки зрения теории капиллярности на поплавок действуют силы поверхностного натяжения со стороны чистой поверхности жидкости и со стороны поверхности, несущей слой. Если поверхностное натяжение в первом случае равно σ_0 , во втором σ , а длина поплавка l , то сила, стремящаяся перемещать поплавок,

$$f = (\sigma_0 - \sigma) l.$$

Однако рассматриваемое явление может получить трактовку и с точки зрения кинетической теории, значительно более плодотворную в отношении

дальнейшего развития представлений о состояниях поверхностного граничного слоя (§ 6). Действительно, можно считать, что молекулы поверхностно-активного вещества наподобие молекул газа находятся в непрерывном тепловом движении, с тем лишь различием, что это движение совершается не в объеме, а в двумерном пространстве поверхности жидкости. Эта точка зрения позволяет перенести как общие представления, так в известной мере и математический аппарат кинетической теории на граничные слои вещества на поверхности жидкости.

В частности, описанное перемещение плавучего поплавка в сторону чистой поверхности жидкости должно рассматриваться как результат *двумерного (линейного) давления* на него со стороны молекул поверхностно-активного вещества. Линейное давление, таким образом, возникает как статистический результат передачи поплавку нормальных составляющих импульса со стороны бомбардирующих его по линии раздела фаз молекул.

Как показывают наблюдения, область изменения линейного давления граничных слоев простирается от нескольких десятков дн/см (для «конденсированных» слоев) до десятитысячных долей дн/см (для «газовых» пленок).

§ 3. РАБОТА ЛЕНГМЮРА

Крупную роль в дальнейшем развитии учения о граничных слоях на поверхности жидкостей сыграли исследования Ленгмюра [168], принятые им уже не с маслами, а с химически чистыми веществами, в частности с жирными кислотами.

Ленгмюр отказался от представления о шарообразных молекулах, предположив о молекулах жирных кислот (задолго до того, как рентгенографически была установлена их структура), что они являются асимметрическими образованиями удлиненной формы с длиной, в несколько раз превышающей поперечник. Построив чувствительную установку («весы Ленгмюра»), на основе приемов измерений, описанных выше, он исследовал зависимость линейного давления p от площади ω , приходящейся на каждую молекулу. Величина ω определяется поверхностью S , занятой слоем, и поверхностной концентрацией молекул: $\omega = \frac{S}{n}$.

Типичная кривая для предельной жирной кислоты приведена на рис. 122. Из нее видно, что слой, легко сжимаемый в области небольших поверхностных концентраций (AB), начиная с точки B оказывает резкое сопротивление сжатию. Экстраполируя линейную часть кривой (BC), можно получить площадь ω_1 , приходящуюся на каждую молекулу в этом состоянии сильного сжатия, которое, очевидно, соответствует мономолекулярному слою в конденсированном состоянии, т. е. в состоянии максимально возможного уплотнения. Величина ω_1 для стеариновой кислоты оказалась равной $20,5 \text{ \AA}^2$ (с точностью до $1 \text{ \AA}^2$).

Наиболее замечательный результат, полученный Ленгмюром, заключался в том, что, исследуя других представителей гомологического ряда насыщенных карбоновых кислот с числом углеродных атомов в цепи от 12 до 23 ^{*}), т. е. молекулы аналогичного строения, но различной длины, он получил вполне тождественные кривые, а величину ω_1 — постоянной! Отсюда было сделано заключение о том, что в состоянии максимального уплотнения на поверхности жидкости в мономолекулярном слое молекулы

^{*}) От тридекановой кислоты $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{COOH}$ до лигноцериновой $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{COOH}$.

жирных кислот ориентированы своими осями приблизительно нормально к поверхности (как позднее было установлено — под углом $26,5^\circ$ к нормали). Ленгмюр на основе своих измерений оценил и длину молекул; для пальмитиновой кислоты, например, он получил $24 \text{ \AA}$.

Способность молекул карбоновых кислот к ориентации на поверхности воды следует объяснить химическим сродством по отношению к воде (гидрофильностью) карбоксильной группы этих молекул (COOH), называемой «головной» группой молекулы, и отсутствием такого сродства («гидрофобностью») «хвостовой» части молекулы, состоящей из метиленовых (CH_2) и одной конечной метильной группы (CH_3). Эти молекулы на поверхности воды или слабо подкисленного водного раствора (что уменьшает их растворимость) частично погружены в воду и как бы плавают почти в вертикальном положении на ее поверхности. Равновесие их определяется конкуренцией двух тенденций: к растворению — со стороны гидрофильной головной группы и к выталкиванию — со стороны олеофильной хвостовой группы. Такая точка зрения находит подтверждение в том, что низшие гомологи ряда достаточно хорошо растворимы в воде, тогда как высшие этим свойством не обладают.

Работы Рэлея, Дево и, особенно, Ленгмюра были продолжены и развиты многими исследователями (§§ 5 и 6). Так были заложены основы новой и большой области исследования свойств поверхностных слоев и структуры молекул, включая сюда полимеры и протеины («структурный капиллярно-химический анализ»), а также вообще процессов, текущих на поверхности жидкости, т. е. в двумерном пространстве (химические реакции, адсорбция и т. д.). Исследование этих явлений потребовало разработки точных методов измерения линейного давления, а также ряда новых методов исследования граничных слоев, среди которых одним из важнейших является метод Фрумкина — Гюйо измерения скачка межфазного потенциала.

§ 4. ТОЧНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЛИНЕЙНОГО ДАВЛЕНИЯ

Весы Ленгмюра [168] (рис. 123, а) были построены как обычные аналитические весы, к коромыслу которых жестко прикреплена легкая рамка, установленная на поплавке. Перемещение поплавка под действием линейного давления граничного слоя выводило весы из равновесия. Наложением

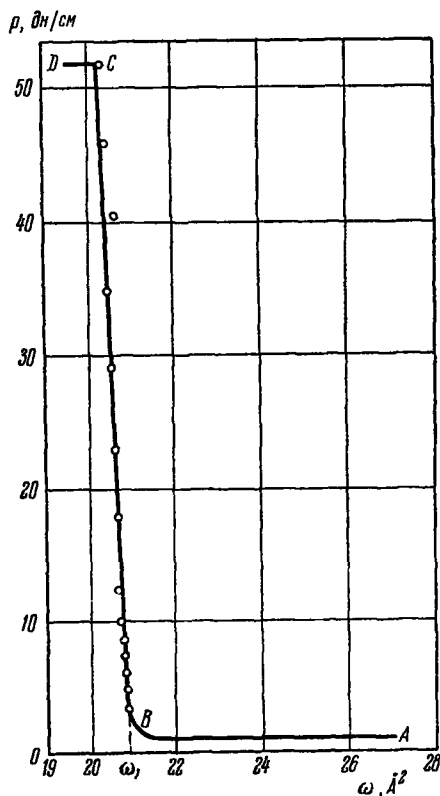


Рис. 122. Зависимость линейного давления от площади, занимаемой одной молекулой в мономолекулярном слое.

разновесов можно было восстановить равновесие и тем самым произвести измерение (своего рода «взвешивание») искомого давления. Этот прибор не обладал высокой чувствительностью ($0,5 \text{ дн/см}$). Однако идея Ленгмюра

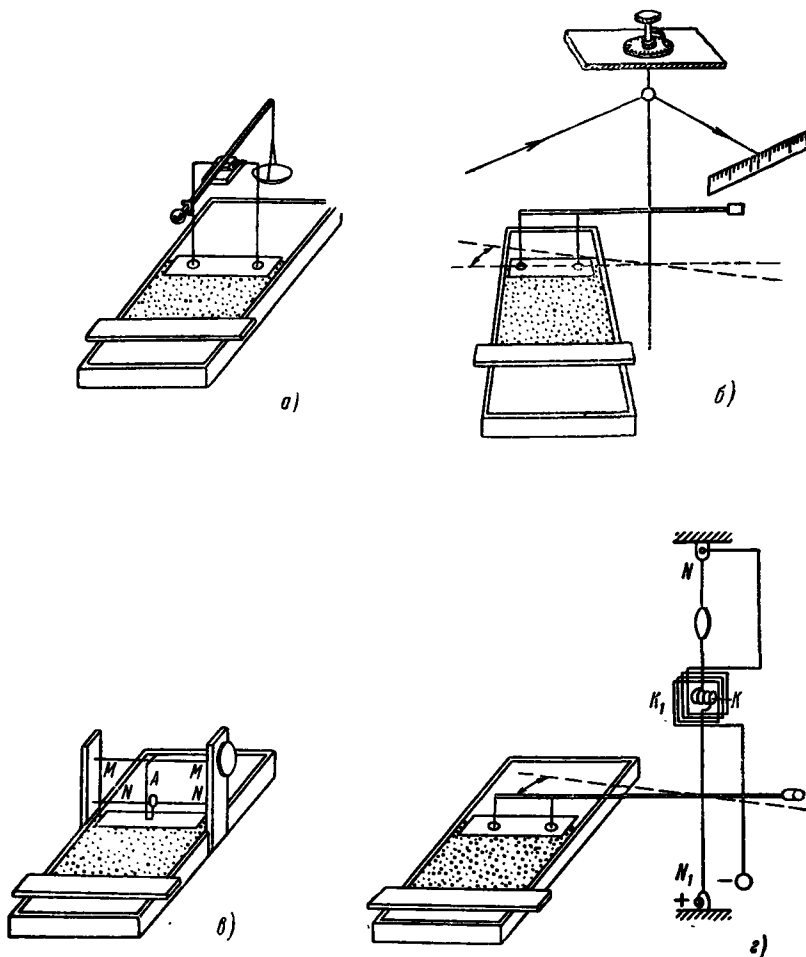


Рис. 123. Схемы «весов» для измерения линейного давления мономолекулярных слоев на поверхности жидкости: а — Ленгмюра; б — Марселена; в — Адама; г — Ахматова.

о передаче давления от поплавка к той или иной измерительной системе использована в ряде других, значительно более чувствительных приборов.

Так, например, Марселен [169, 163] построил прибор, основанный на принципе крутильных весов (рис. 123, б). Давление, развиваемое поплавком, компенсируется закручиванием вертикальной нити, снабженной зеркальцем для оптического отсчета углов закручивания. Марселену принадлежит и другой прибор, построенный наподобие барометра-анероида.

В приборе Н. Адама (рис. 123, в) давление на поплавок также компенсируется закручиванием упругой нити, которая, однако, расположена горизонтально [170]. Связь между нитью MM и поплавком осуществляется

с помощью довольно сложной арматуры A , существенную часть которой составляет вторая горизонтальная нить NN , параллельная первой, несущая зеркальце для оптического отсчета и играющая для него роль подшипника без трения. Таким образом, зеркальце снабжено собственной осью вращения и помещено возможно ближе к поплавку и возможно дальше от первой нити; такая конструкция осуществлена в целях получения возможно большей чувствительности прибора.

Прибор с крутильной нитью для давлений выше $0,3 \text{ дн/см}$ был также построен Ленгмюром и Шефером [171]; в нем используются опоры на часовых камнях.

Ахматовым [172] был построен прибор (рис. 123, *г*), который отличается от описанных выше в том отношении, что компенсация давления на поплавок осуществляется не наложением грузов и не упругими силами,

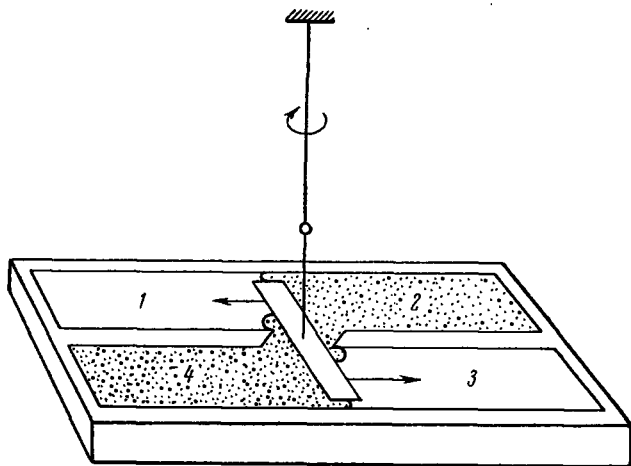


Рис. 124. Измерение линейного давления с помощью «спаренной кюветы».

а силами магнитного поля. Прибор представляет собой, в сущности, электродинамометр специальной конструкции. Одна из его катушек, K , подвешена на нити NN_1 и связана с поплавком, давление на который закручивает эту систему; вторая катушка, K_1 , укреплена жестко и расположена так, что ее магнитная ось перпендикулярна к оси первой катушки. При протекании через катушки некоторого тока I возникают магнитные поля, которые развивают необходимый для компенсации линейного давления механический момент M . А так как $M = kI^2$, то прибор, будучи независим от явлений упругого последствия в подвесах, позволяет без смены нитей измерять линейное давление во всем диапазоне его изменений, охватывающем, как указывалось выше, около пяти порядков величин. Чувствительность его, теоретически неограниченная, практически равна 10^{-3} дн/см .

Весьма чувствительная система была реализована Гортером [173] (рис. 124). Она представляет собой как бы две спаренные кюветы с единым поплавком, подвешенным на вертикальной нити, на которую при наличии слоев в отделениях 2 и 4 действует пара сил. Вращение поплавка под действием двустороннего давления компенсируется закручиванием нити.

§ 5. ИЗОТЕРМЫ СОСТОЯНИЯ, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО СЛОЯ

Исследования мономолекулярных слоев, произведенные с помощью перечисленных выше точных методов измерения линейного давления, а также и других методов, особенно измерения скачка межфазного потенциала (гл. VII, § 2), позволили установить изотермы состояния и соответствующие им фазовые переходы мономолекулярных слоев. Было показано, что вещество может находиться в различных двумерных состояниях, аналогичных всем известным состояниям для объемных фаз. Это прежде всего конденсированное состояние, твердое и жидкое, а также двумерный газ. Изменения агрегатных состояний — фазовые переходы — определяются изменением параметров: линейного давления, двумерного объема и температуры.

Двумерное состояние вещества имеет характерные особенности, определяемые влиянием объемной фазы, на которой расположен мономолекулярный слой. Это влияние на молекулы различного строения может быть различным. Например, оно выражается в наличии у граничных слоев особых переходных состояний от жидкости к пару и от пара к газообразному состоянию.

Адам ([156], стр. 60) для алифатических соединений с длинной цепью на основании тщательных многочисленных исследований мономолекулярных слоев дает следующую классификацию физических состояний этих слоев по величине тангенциальной когезии между молекулами:

1) Конденсированные пленки, в которых молекулы плотно упакованы и круто ориентированы по отношению к поверхности, например пленки кислот и спиртов, исследованные Ленгмюром.

2) Жидко-растянутые пленки, все еще являющиеся сплошными, но занимающие значительно большую площадь, чем конденсированные пленки. Они способны образовывать на поверхности отдельную фазу, находящуюся в равновесии с парообразной фазой.

3) Парообразно-растянутые пленки, довольно сходные с жидко-растянутыми, но обладающие меньшей когезией, не обнаруживающие области постоянного давления, соответствующей наличию двух фаз на поверхности: сплошной и парообразной.

4) Газообразные или парообразные пленки, в которых молекулы не связаны между собой и движутся независимо друг от друга, создавая давление на барьеры в виде ударов.

Одно и то же вещество при соответствующих температурах и давлениях может образовать конденсированную, жидко-растянутую или парообразно-растянутую пленку (но не ту и другую вместе) и газообразную пленку. Класс парообразно-растянутых пленок по определению формально мало отличается от класса газообразных пленок, но по своим свойствам первые нередко настолько резко отличаются от последних и настолько близки к жидко-растянутым, что присвоение им особого наименования вполне целесообразно. Растянутые пленки не имеют аналога среди агрегатных состояний трехмерного вещества и образуются только алифатическими соединениями с длинной цепью.

Рассмотрение перечисленных выше агрегатных состояний двумерных слоев целесообразно начать с газового, переходя затем к явлениям двумерной конденсации поверхностных насыщенных паров, характеристике парообразно- и жидко-растянутых слоев и, наконец, к жидким и твердым пленкам. Характеристика газового состояния, однако, может быть дана

с наибольшей ясностью и полнотой на основе общей кинетической теории двумерного состояния вещества, приведенной ниже, в § 6. Поэтому здесь мы начнем рассмотрение состояний таких слоев с явлений перехода двумерного газа в состояние «двумерного насыщенного пара», причем при изложении этих вопросов будем придерживаться известной монографии Н. Адама, поскольку они нашли в ней, по-видимому, наилучшее освещение.

а) Двумерная конденсация и испарение. На рис. 125 приведены для нормальных карбоновых кислот (от C_{12} до C_{16})

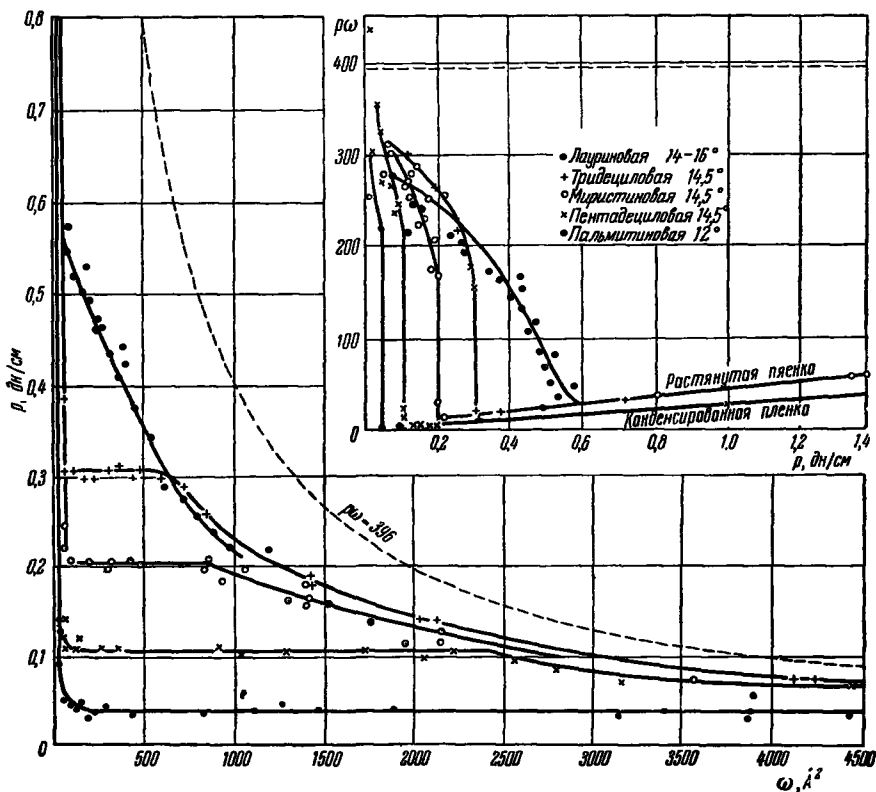


Рис. 125. Диаграммы состояния монослоев ряда нормальных карбоновых кислот и зависимость $\rho\omega = \varphi(p)$ для тех же веществ.

семейства кривых, выражающих зависимости $p = f(\omega)$ и $p\omega = \varphi(p)$; пунктиром показана кривая для идеального двумерного газа: $p\omega = 396$. Горизонтальные участки кривых выражают состояние паров, насыщающих двумерное пространство, и указывают на существование, кроме паровой, также и островков конденсированной (жидкой) граничной фазы. Приведенные на рис. 125 кривые подобны изотермам для углекислоты, полученным Эндрюсом при температурах, близких к критическим.

Давление двумерного насыщенного пара является мерой способности молекул к фазовому переходу: жидкость $\rightarrow$ пар; эта способность тем меньше, чем больше когезионное боковое сцепление молекул. Так как этот вид когезии выражается во взаимодействии углеродных цепей молекул, то когезия должна быть пропорциональна длине цепи. Действительно, кривые рис. 125 показывают, что в гомологическом ряду жирных

кислот, считая от его начала, только у тридециловой кислоты (13 атомов С) когезия впервые достигает величины, достаточной для образования двумерной жидкой фазы, тогда как предшествующая ей в этом ряду лауриновая кислота (C_{12}) находится еще в критическом состоянии или даже выше его (в системе координат p, ω).

Приведенные на рис. 125 кривые, конечно, полностью обратимы, что выражает явления как двумерной конденсации, так и испарения.

Максимальное значение двумерного давления насыщенных паров было найдено Адамом у миристинового нитрила (C_{13}): $p_{\text{нас}} = 0,39 \text{ дн/см}$, что,

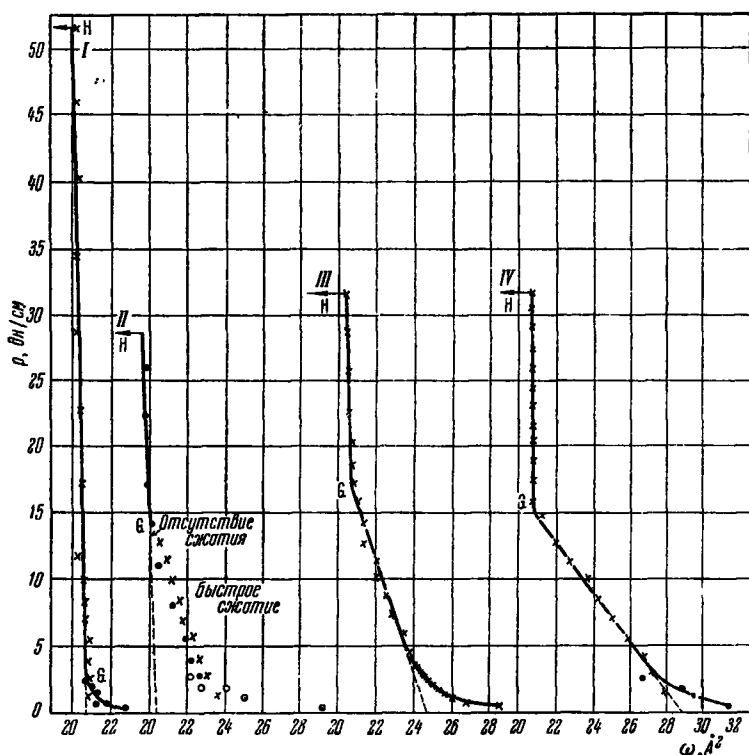


Рис. 126. Изотермы мономолекулярных слоев жирных кислот на $\frac{n}{10} - \frac{n}{100}$ растворах HCl при комнатной температуре. Точки H соответствуют состоянию максимального уплотнения монослоя (ср. рис. 122). I — предельная кислота на несвежей дистиллированной воде; II — предельная кислота на свежей дистиллированной воде; III — предельная кислота на слабом растворе HCl ; IV — олеиновая кислота на слабом растворе HCl .

по его расчетам, эквивалентно $\sim 8,5 \text{ атм}$ в объемных условиях; таким образом, оно немного ниже критического давления пара для большинства жидкостей.

б) Конденсированные слои, т. е. слои в состоянии максимального поверхностного уплотнения. Такая упаковка максимальной плотности в мономолекулярном поверхностном слое соответствует максимальному отталкиванию между плотно сдвинутыми молекулами и, следовательно, максимальному линейному давлению. Именно для этого состоя-

ния слоев, как это было изложено выше, Ленгмюром была обнаружена ориентация молекул карбоновых кислот.

Адам в результате более тщательного исследования получил кривые, показанные на рис. 126, из которых видно, что молекулы жирных кислот могут занимать на поверхности жидкости в конденсированном состоянии слоя различные площади (20,5; 25,0 и 28,7 Å²) в зависимости от природы концевой группы молекулы и свойств жидкой подкладки. Это заключение нашло подтверждение в целой серии работ Адама, исследовавшего большое число различных веществ ([156], стр. 72).

в) «Р а с т я н у т ы е» с л о и, т. е. слои в том особом состоянии, которое уже упоминалось выше и которое является промежуточным, с одной стороны, между твердым и жидким («пленки, растянутые в жидком состоянии»), а с другой стороны, между жидким и газовым («пленки, растянутые в парообразном состоянии»). Во избежание недоразумений подчеркнем, что полная диаграмма *) двумерного состояния слоя $p = f(\omega)$ содержит два горизонтальных участка: в области значений ω от 0 до 1, что соответствует обратимым превращениям двух- и трехмерных фаз, находящихся в равновесии, и в области ω от 17 до 170, соответствующей «растянутому» состоянию слоев (рис. 127).

На рис. 128 показано [174, 175] влияние температуры на кривые $p = f(\omega)$ для миристиновой кислоты. При наиболее низкой температуре (2,5°) слой является максимально уплотненным, при температуре 34,4° — вполне растянутым. Второе семейство кривых на рис. 128 иллюстрирует изменение ω в зависимости от температуры при постоянном давлении.

Переход от конденсированного к растянутому состоянию хотя и аналогичен изменению агрегатного состояния, но отличается отсутствием резкого изменения состояния при весьма малом изменении температуры; для осуществления такого перехода требуется изменение температуры на несколько градусов. Кроме того, соответственные участки изотерм являются не горизонтальными, а наклонными.

Некоторые вещества не образуют «жидко-растянутых» пленок, а при изменении площади, занимаемой слоем, образуют пленку, не имеющую ни предельной площади, ни определенного давления насыщенных паров и непрерывно переходящую в газовое состояние. Эти пленки были названы Адамом «парообразно-растянутыми». На рис. 129 показана зависимость $p = f(\omega)$ для этилпальмитата в области изменения $\omega < 80$ Å², выражающая свойства такого рода пленок.

Объяснение свойств «растянутых пленок» может быть дано с точки зрения выдвинутого Ленгмюром представления о «двусторонних пленках» и их теории. Не имея возможности касаться здесь этих вопросов, мы отсылаем интересующихся к работам Ленгмюра и Адама ([156], стр. 92; [176, 177]).

Заканчивая характеристику основных видов физического состояния и фазовых переходов мономолекулярных слоев полярных молекул на поверхности воды и растворов, следует заметить, что для изучения этих сложных явлений недостаточно одного капиллярно-химического метода, позволяющего получить лишь зависимость $p - \omega$. Как показали исследования ряда авторов, большую ценность в этом отношении представляет метод радиоактивного зонда Фрумкина — Гьюйо, а также исследование

*) Кривую $p = f(\omega)$ ввиду очень быстрого изменения p в области малых значений ω приходится разделять на две, вычерчивая их при различных масштабах по осям ω и p .

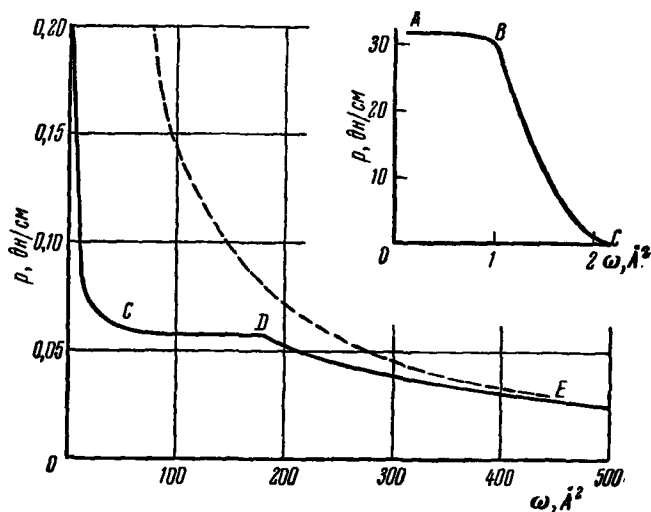


Рис. 127. Изотерма монослоя жирной кислоты. В правом углу рисунка в увеличенном масштабе показана начальная часть изотермы. Участок AB соответствует насыщению. Пунктиром показана гиперболой $p\omega = RT$.

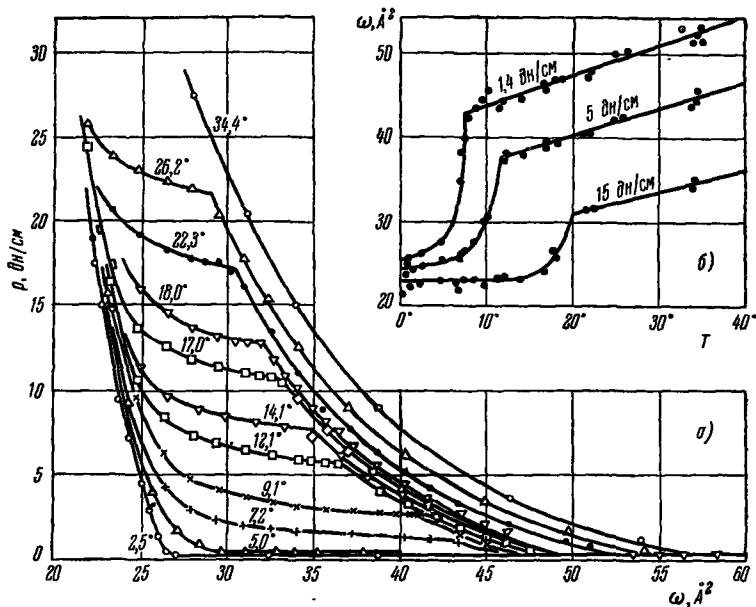


Рис. 128. Пленки, растянутые в жидком состоянии: a — влияние температуры на ход кривых $p = f(\omega)$; b — изменение площади, занимаемой одной молекулой, в зависимости от температуры при постоянном давлении.

механических свойств монослоев (Ребиндер, Трапезников; см. ниже). Особенно плодотворным при этом является *одновременное* применение этих методов.

На рис. 130 приведена в качестве примера одновременная (автоматическая) запись на фотопленку зависимостей линейного давления p и скачка межфазного потенциала ΔV от ω . Эти кривые, полученные Дервишианом и находящиеся в согласии с наблюдениями других авторов, дают значительно более богатый материал для суждения об изменениях состояния монослоев различных веществ, в частности протеинов (см. например, [178a]).

В конденсированном состоянии мономолекулярные слои в зависимости от ряда влияний (температуры, ионного состава жидкой подкладки, физико-химических свойств молекул и т. д.) способны к аллотропическим

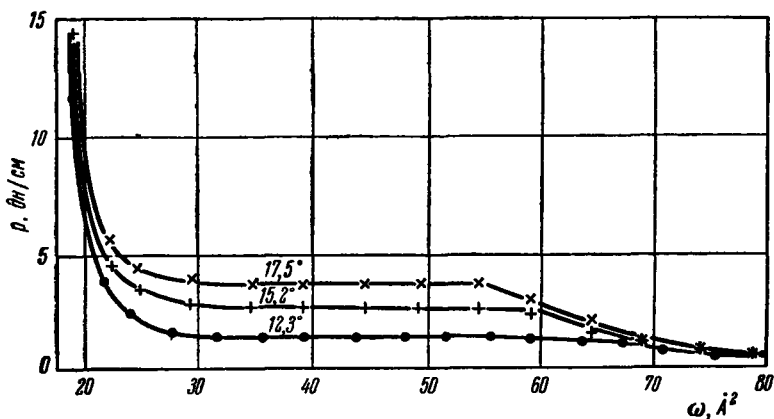


Рис. 129. Пленки, растянутые в парообразном состоянии. Зависимость $p = f(\omega)$ для различных температур. Мономолекулярные слои этилового эфира пальмитиновой кислоты.

структурным изменениям, фазовым и полиморфным превращениям. Соответственно этим изменениям изменяются и физические, в частности механические, свойства слоев.

Впервые количественное изучение своеобразных структурно-механических свойств мономолекулярных слоев высокоатомных жирных кислот, спиртов и сложных эфиров на поверхности воды и водных растворов было предпринято П. А. Ребиндером и А. А. Трапезниковым [178] (до этого исследования носили чисто качественный характер). Измерения вязкости, пластичности, упругости и прочности на сдвиг позволили значительно полнее охарактеризовать фазовые переходы в мономолекулярных слоях и возникновение сплошных структур, а также открыть ряд новых явлений.

Так, например, А. А. Трапезниковым [179] при исследовании температурных границ устойчивости монослоев в твердо- и жидкокристаллическом, а также растянутом (изотропно-жидком) состояниях было показано, что каждое из этих состояний характеризуется определенными механическими свойствами: твердокристаллическое — упругостью на сдвиг с очень медленной релаксацией; жидкокристаллическое — аномально высокой вязкостью или очень малой, быстро релаксирующей упругостью; расширенное состояние — неизмеримо малой вязкостью.

Эти результаты в значительной степени устраняют существовавшую ранее неясность в определении состояний конденсированных двумерных фаз и присущих им механических свойств. Разработка ряда новых или

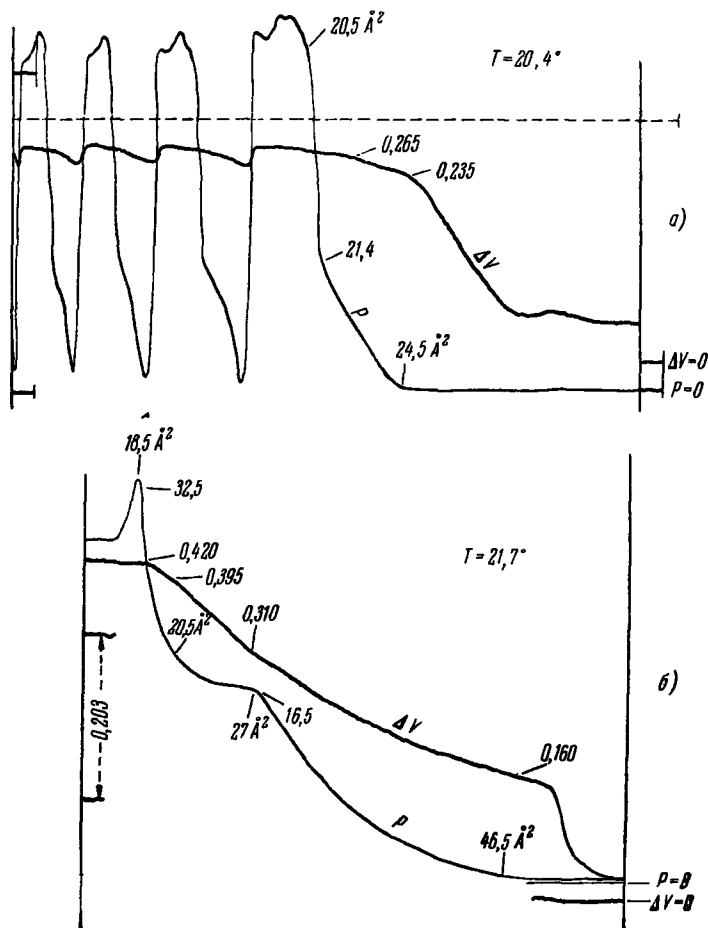


Рис. 130. Изотермы линейного давления и скачка межфазного потенциала, зарегистрированные одновременно методом автоматической записи. По оси абсцисс отложена площадь на одну молекулу (ω) в $\text{\AA}^2$; ΔV — в вольтах, p — в дин/см . а — монослой стеариновой кислоты. При сжатии до значений $\omega < 20,5 \text{ \AA}^2$ слой разламывается на ряд кусков; это явление выражается в резких изменениях величин ΔV и p ; б — монослой миристиновой кислоты.

более точных методов исследования позволила, например, установить, что, несмотря на подобие кривых $p - \omega$, одни монослои ведут себя как высоковязкие, другие — как упруго-хрупкие.

§ 6. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО СЛОЯ

Для рассмотрения свойств мономолекулярного адсорбционного слоя на поверхности жидкости могут быть применены методы кинетической теории. С точки зрения кинетической теории могут быть трактованы как «газовое», так и «жидкое» двумерное состояние вещества. Мономолеку-

лярный слой на поверхности жидкости можно рассматривать как идеальный газ, если допустить полную свободу перемещения «плавающих» молекул слоя относительно жидкой подкладки и блокировку их в герметически замкнутом двумерном объеме (на поверхности жидкости).

Второе условие означает, что вещество должно не просачиваться через блокировку (поплавок ванны Ленгмюра и периметр ее смачивания) и не растворяться в объеме жидкой подкладки. Этого можно достигнуть, применяя тщательно отработанную методику и избирая для исследования монослой высокомолекулярных полярных молекул (например, жирных кислот) на поверхности водного раствора HCl , с тем чтобы подавить тенденцию к растворению, свойственную карбоксилу, гидрофобными свойствами длинной углеродной цепи молекулы.

Что же касается торможения движения молекулы на пути их «свободного» пробега, то его отсутствие является допущением, в первую очередь ограничивающим применение представлений об идеальном газе к мономолекулярному адсорбционному слою с малой поверхностной плотностью молекул на поверхности жидкости и, особенно, твердого тела.

а) «Газовое» состояние слоя. Величина линейного давления. Используя обычные представления об идеальном газе, рассмотрим движение одной из молекул мономолекулярного слоя на поверхности жидкости, находящейся в цилиндрическом сосуде радиуса r (рис. 131).

Импульс, сообщаемый одной молекулой стенке сосуда в одной из точек периметра смачивания, равен $2mu \cos \varphi$, где m — масса молекулы, u — ее скорость, φ — угол удара. Длина свободного пробега молекулы $l = AB = 2r \cos \varphi$. Одна молекула за секунду наносит стенке $n = \frac{u}{2r \cos \varphi}$ ударов и сообщает при этом импульс $f = \frac{mu^2}{r}$. Импульс за 1 сек, сообщаемый стенке сосуда по периметру смачивания всеми N молекулами, находящимися на поверхности жидкости, составляет:

$$F = \frac{1}{r} \sum_{1}^N mu^2,$$

и, следовательно, линейное давление p на 1 см длины

$$p = \frac{F}{2\pi r} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{1}^N mu^2}{\pi r^2}. \quad (\text{VI},1)$$

Обозначая $\pi r^2 = S$, получаем:

$$pS = \frac{1}{2} \sum_{1}^N mu^2 \quad (\text{VI},2)$$

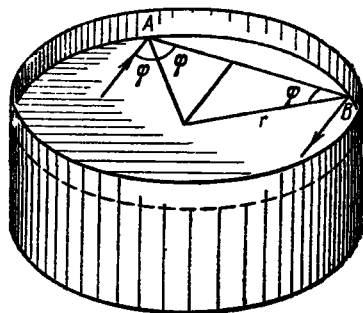


Рис. 131. Схема движения молекулы на поверхности жидкости, находящейся в цилиндрическом сосуде.

или, вводя среднее квадратичное значение скорости c ,

$$pS = \frac{1}{2} Nmc^2. \quad (\text{VI},3)$$

Очевидно, что

$$\frac{1}{2} Nmc^2 = RT, \quad (\text{VI},4)$$

откуда

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{R}{N} T, \quad \frac{mc^2}{2} = kT, \quad (\text{VI},5)$$

где k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град.

Следовательно, на основании (VI,3) и (VI,5)

$$pS = NkT, \quad (\text{VI},6)$$

$$p = n'kT, \quad (\text{VI},7)$$

$$p\omega = kT, \quad (\text{VI},8)$$

где $n' = \frac{N}{S}$ — поверхностная плотность молекул, а $\frac{S}{N} = \omega$ — площадь, приходящаяся на одну молекулу.

Таким образом, поверхностное натяжение, свойственное поверхности жидкости, несущей адсорбционный слой, равно

$$\sigma = \sigma_0 - p, \quad (\text{VI},9)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение жидкости в отсутствие ее «загрязнения» слоем, p — линейное давление. Учитывая (VI,7), формуле (VI,9) можно придать и такой вид:

$$\sigma = \sigma_0 - n'kT. \quad (\text{VI},10)$$

Уравнение (VI,8) может быть проверено экспериментально. Для комнатной температуры произведение kT приблизительно равно 400, если площадь, приходящаяся на молекулу, выражена в $\text{\AA}^2$:

$$p\omega = 400.$$

Следовательно, двумерный газ, занимая в ванне Рэлея площадь в 400 $\text{\AA}^2$ на каждую молекулу, должен в результате бомбардировки молекулами поплавок производить на него давление $p = 1$ дн на 1 см его длины.

Таким образом, для идеального двумерного газа $p\omega = \text{const} = 400$ и кривая $p\omega = f(\omega)$ должна представлять собой прямую, параллельную оси ω . В этих условиях, следовательно, молекулы движутся порознь, не ассоциируя в агрегаты. Если бы величина $p\omega$ оказалась меньше 400, то это означало бы наличие ассоциации молекул с тем или иным коэффициентом агрегации.

Н. Адам ([180]; см. также [156], стр. 62; [163], стр. 83) обнаружил ряд веществ, которые способны (при больших разведениях) находиться в состоянии, весьма близком к идеальному газовому, $p\omega = 400$. Другие вещества, подобно реальным объемным газам, показывают отклонения от идеального газового состояния. На рис. 132 приведены кривые $p\omega = f(p)$ для двух сложных двухосновных эфиров, молекулы которых имеют на своих концах карбоксильные радикалы и, следовательно, лежат плашмя на поверхности воды ([175], стр. 376). При весьма малых давлениях, близких к нулю, отклонение величины $p\omega$ от значения 400 не превышает 10%, откуда следует, что значение постоянной Больцмана не отличается от

обычного. В интервале давлений 0—1 дн/см кривая падает, что указывает на наличие слабых когезионных сил между молекулами, так как значения ω меньше теоретических. При $p > 1 \text{ дн/см}$ имеет место линейный ход кривой по уравнению

$$p\omega = 85p + 0,5 kT,$$

или

$$\omega = 85 + \frac{0,5 kT}{p}. \quad (\text{VI}, 11)$$

При больших значениях p второй член этого уравнения обращается в нуль и $\omega = 85 \text{ \AA}^2$. Этого, однако, как показали измерения Адама, не происходит, так как молекулы при больших давлениях поднимаются из своего лежащего положения, отрываясь одним из полюсов от воды, и занимают на ее поверхности почти вертикальное положение, соответствующее по площади поперечному сечению карбоксильного радикала ω' , величина которого меньше ω .

Применяя более чувствительную аппаратуру, Мосс и Райдил [181] показали, что миристиновая кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$ в газовом состоянии на поверхности воды не диссоциирует на молекулы, а сохраняет

свою димерную ассоциацию, так как $p\omega$ для нее равно не 400, а 200. Гюасталла [182] в лаборатории Марселена обнаружил для олеиновой кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, что явления ассоциации молекул отсутствуют, так как для нее $p\omega = 400$.

б) Центробежное давление молекул монослоя на поверхность, имеющую кривизну. Если поверхность жидкости, несущей монослой, имеет кривизну, то можно ожидать, что

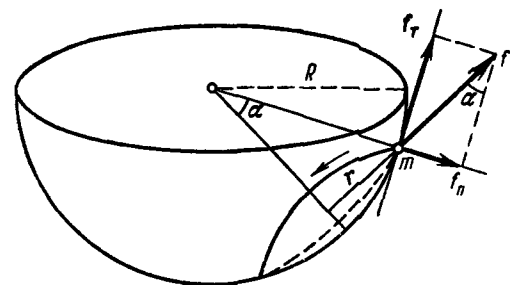


Рис. 133. Схема, поясняющая возникновение центробежного давления при движении молекулы по поверхности жидкости, имеющей кривизну.

молекулы такого слоя развивают при тепловом движении центробежные силы *). Рассмотрим наиболее простой случай мениска жидкости в цилиндрическом капилляре радиуса R при нулевом краевом угле.

Любая из молекул, получив импульс *ти*, при отсутствии дальнейших соударений должна двигаться на поверхности мениска (рис. 133) подобно шару, движущемуся по инерции без трения и тяжести по внутренней

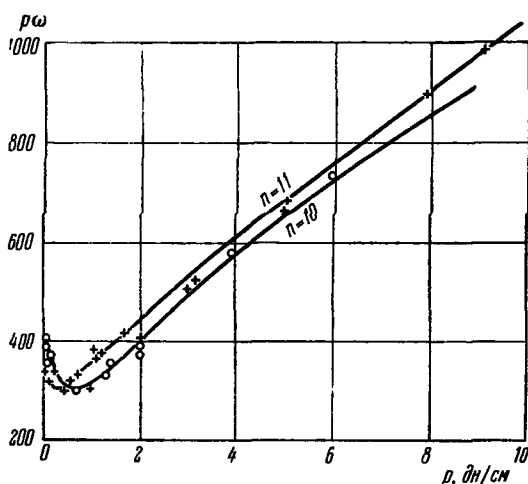


Рис. 132. Зависимость $p\omega = f(p)$ для «газовых» мономолекулярных слоев двухосновных эфиров.

*) Это интересное соображение было впервые высказано Ю. Б. Харитонов и упомянуто Я. И. Френкелем в его «Кинетической теории жидкостей» ([65], стр. 300).

поверхности сферы, т. е. по дуге окружности радиуса r , лежащей в некоторой плоскости, рассекающей поверхность полусферы. Величина радиуса r , как это видно из рис. 133, характеризуется центральным углом α и радиусом мениска R . При этом нормальная к поверхности мениска составляющая ускорения молекулы остается постоянной, не зависящей от величины r и равной

$$\frac{u^2}{R} \neq j_n = \text{const.} \quad (\text{VI},12)$$

Действительно,

$$f = \frac{mu^2}{r} \quad \text{и} \quad f_n = f \sin \alpha;$$

но $r = R \sin \alpha$, следовательно,

$$f_n = \frac{mu^2}{r} \sin \alpha = \frac{mu^2}{R} \quad \text{и} \quad j_n = \frac{u^2}{R} = \text{const.}$$

Кинетическая энергия молекулы, очевидно, равна *)

$$kT = \frac{mu^2}{2}, \quad (\text{VI},13)$$

а центробежная сила

$$f_n = \frac{mu^2}{R} = \frac{2kT}{R}. \quad (\text{VI},14)$$

При наличии на единице поверхности n' молекул свободная ее энергия σ_0 будет изменена на величину $n'kT$:

$$\sigma = \sigma_0 - n'kT,$$

а лапласовское давление — на величину

$$\frac{2n'kT}{R} = \Delta p. \quad (\text{VI},15)$$

Таким образом, тепловое движение молекул монослоя по поверхности мениска жидкости приводит к возникновению элементарных сил, нормальных к поверхности, равномерно распределенных и эквивалентных дополнительному «центробежному» давлению молекул.

Нетрудно оценить порядок его величины для заданных условий. Если принять $T = 293^\circ$, $R = 0,1$ см, а площадь, приходящуюся на каждую молекулу, $\omega = 100 \text{ \AA}^2$, то величина центробежного давления $\Delta p \approx 40$ дин/см.

в) Линейное давление как осмотическое давление «поверхностного раствора». Формулу (VI,7) можно трактовать аналогично формуле Вант-Гоффа для объемного осмотического давления разведенных растворов. С этой точки зрения, впервые высказанной Марселем [163], на поплавки в ванне Ленгмюра действует (в направлении чистой поверхности) двумерное осмотическое давление. Это давление развивают молекулы «поверхностного раствора», блокированные между поплавком и стенками кюветы, в то время как молекулы растворителя свободно проникают за поплавок. Следовательно, поплавок играет роль полупроницаемой мембраны.

Выражение для линейного давления (VI,7), трактуемого как двумерное осмотическое давление, не изменяется, так же как не изменяется

*) При движении по поверхности жидкости точечная молекула обладает двумя степенями свободы.

и выражение для кинетической энергии молекулы $\frac{mu^2}{2}$, одинаково справедливое как для поступательного движения (идея линейного давления двумерного газа), так и для колебательного (идея осмотического давления двумерного раствора).

Френкель рассматривает явления двумерной диффузии, основываясь на следующих соображениях. Пусть на молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, действуют внешние силы F по оси x , тангенциальной к поверхности. Потенциальная энергия U молекул является функцией координаты x . Распределение (неравномерное) молекул по поверхности в этих условиях определяется формулой Больцмана

$$n' = Ce^{-\frac{U(x)}{kT}},$$

где n' — их поверхностная плотность. После дифференцирования по x получаем:

$$kT \frac{dn'}{dx} = n' F_x, \quad \text{где } F_x = -\frac{dU}{dx}. \quad (\text{VI},16)$$

Обращаясь теперь к механизму двумерной диффузии, можно предположить, что он определяется соотношением двух потоков частиц: конвекционного и диффузионного. Действительно, под действием внешней силы F_x молекула приобретает скорость $v_x = \alpha F_x$, где α — ее «поверхностная подвижность». Умножая v_x на n' , получаем двумерный конвекционный поток:

$$n' v_x = n' \alpha F_x.$$

С другой стороны, при наличии градиента концентрации $\frac{dn'}{dx}$ возникает диффузионный поток

$$D \frac{dn'}{dx},$$

где D — коэффициент двумерной диффузии. Для состояния равновесия

$$n' \alpha F_x = D \frac{dn'}{dx}. \quad (\text{VI},17)$$

Умножая теперь (VI,16) на α , получаем:

$$n' \alpha F_x = \alpha kT \frac{dn'}{dx}. \quad (\text{VI},18)$$

Сопоставляя, наконец, (VI,17) и (VI,18), получаем:

$$D = \alpha kT,$$

что соответствует соотношению между подвижностью α и коэффициентом диффузии Эйнштейна.

г) Конденсированное жидкое состояние слоя. К конденсированному мономолекулярным слоям, рассматриваемым как двумерные жидкости, можно применить уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p + \Delta p)(v - b) = RT,$$

или в применении к поверхностному слою:

$$\begin{aligned} (p + \Delta p) \left(\frac{S - b}{N} \right) &= kT, \\ (p + \Delta p) \left(\frac{1}{n} - b' \right) &= kT, \end{aligned} \quad (\text{VI},19)$$

где $\frac{1}{n'} = \omega$ — площадь, занимаемая одной молекулой, а b' — собственный двумерный объем молекулы или, иначе говоря, поперечное сечение головной группы молекулы, находящейся на поверхности жидкости. Величину Δp , принимая ее при постоянной температуре пропорциональной $\Delta n'$, можно охарактеризовать с помощью модуля поверхностной сжимаемости K' : если под действием давления Δp величина поверхности изменилась на ΔS , то

$$\Delta p = -K' \frac{\Delta S}{S} = -K' \frac{\Delta n'}{n'}.$$

Шофильд и Райдил [183] показали, что к монослоям может быть применена та форма уравнения состояния, которая была использована в классических работах Амага для случая высоких давлений, а именно:

$$p(v - b) = RTX, \quad (\text{VI},20)$$

где X — множитель, обратно пропорциональный силе межмолекулярного притяжения. Перепишем уравнение (VI,20) для монослоя:

$$p \left(\frac{S}{N} - b' \right) = kTX;$$

поскольку $\frac{S}{N} = \frac{1}{n'} = \omega$, имеем:

$$p\omega - pb' = kTX,$$

или

$$\frac{p\omega}{kT} = \frac{pb'}{kT} + X. \quad (\text{VI},21)$$

Из найденных на опыте зависимостей $\frac{p\omega}{kT} = f(p)$ для различных жирных кислот Шофильд и Райдил подсчитали величины b' и X :

Кислота	$b' \cdot 10^{16}$, см ²	X
н-масляная	24,3	0,73
н-валериановая	24,3	0,63
н-капроновая	24,3	0,43
Изомасляная	25,1	0,78
Изовалериановая	25,1	0,68
Изокапроновая	25,1	0,48

Постоянство величины b' указывает на ориентацию молекул карбоксильной группой к поверхности жидкости. Уменьшение X с увеличением длины цепи говорит о том, что ван-дер-ваальсово (лондоновское) притяжение между молекулами пропорционально числу метиленовых групп в цепи.

д) Изменение агрегатного состояния мономолекулярного слоя. Двумерная «конденсация» и «испарение». Об этих явлениях, качественно описанных Дево, а также Марселеном, уже упоминалось (стр. 158).

При охлаждении двумерного газа или изотермическом сжатии происходит его конденсация. Этот процесс характеризуется вполне определенным значением поверхностного натяжения σ , зависящим от T . При этом

$\sigma = f(T)$ определяется уравнением ([65], стр. 304)

$$-\frac{d\sigma}{dT} = \frac{r}{T(S' - S'')}, \quad (\text{VI},22)$$

аналогичным уравнению Клаузиуса — Клапейрона; здесь r — скрытая теплота поверхностной конденсации, а S' и S'' — площади, занимаемые молекулами в газо- и жидкообразных фазах при числе молекул соответственно N' и N'' .

Принимая согласно (VI,10) $\sigma = \sigma_0 - n'kT$, полагая $S'' \cong 0$ и замечая, что $S' = \frac{N'}{n'}$, получим:

$$kT^2 \frac{dn'}{dT} = \frac{rn'}{N'},$$

откуда

$$n' = Ce^{-\frac{r'}{kT}}, \quad (\text{VI},23)$$

где $r' = \frac{r}{N'}$ — скрытая теплота «поверхностного испарения» на одну молекулу, C — константа, имеющая смысл концентрации молекул в жидкой двумерной фазе (n').

ГЛАВА VII

ГРАНИЧНЫЕ СЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

§ 1. ПЕРВЫЕ СВЕДЕНИЯ И РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Адгезией пленок органических молекул предельно малой толщины (жиров, воска, масел) к поверхности металлов, а также их механическими свойствами впервые заинтересовался, по-видимому, Дево. Так, в письме к Рэлею (1918 г.) он сообщал об этих экспериментах и о том, что по отношению к твердым поверхностям можно применять метод нанесения тонких слоев вещества заданной толщины из титрованного раствора в летучем растворителе (метод Рэлея и Покельс).

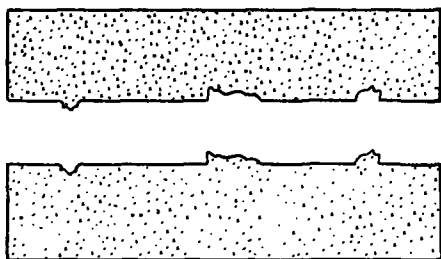


Рис. 134. Схема микродефектов, возникших при контакте двух весьма чистых стеклянных поверхностей.

Рэлею, которому в то время было 76 лет, в своем ответе одобрил идею Дево: «Рассматриваемые проблемы заслуживают затраты труда... Сам я стар, и мои опыты уже не протекают успешно, как это было ранее».

В 1919 г. В. Гарди и Дж. Гарди [184] показали, что при трении чистых поверхностей стекла происходят точечные сваривания, сопровождаемые вырыванием кусочков вещества (рис. 134); при введении слоя активного вещества (например, жирной кислоты) предельной толщины около 1 мкм

это явление исчезает. Такие пленки обладают большой механической прочностью; согласно более поздним исследованиям В. Гарди, они способны выдерживать давления до 10^6 Г/см².

В последующие годы Дево осуществил ряд остроумных полуколичественных экспериментов, которые позволили сделать следующие выводы.

1) Нагревание поверхностей (стекла, металла) приводит к резкому увеличению их адгезии и, таким образом, представляет собой хороший метод очищения поверхностей от адсорбционных слоев.

2) Смазочное действие масел (воска) для толстых и мономолекулярных слоев на стекле приблизительно одинаково; оно остается заметным и при поверхностной концентрации молекул, много меньшей той, которая соответствует конденсированному монослою.

3) Формирование твердых пленок жиров, а также воска, парафина, нафталина и даже металлов, например Ag, на границе гидрофобной и гидрофильной сред сопровождается возникновением резких различий в смачиваемости поверхности пленки в результате ориентации молекул на границе с каждой из фаз.

В июле 1930 г. Дево в своем докладе в Сорбонне подвел итог этим экспериментам и демонстрировал некоторые из них *).

В этот же период (1912—1932 гг.) В. Гарди с сотрудниками осуществил ряд выдающихся исследований трения и смазки, некоторые из которых изложены ниже (гл. IX). Эти работы Гарди и Дево имеют для учения о граничном трении значение своего рода классического наследия. Гарди ввел и экспериментально обосновал представление о граничном состоянии и граничных слоях. Его работы сыграли в дальнейших исследованиях тонких слоев на поверхности твердой фазы такую же роль, как работы Рэлея и Ленгмюра в исследованиях тонких слоев на поверхности жидкости. Можно с полной отчетливостью проследить влияние работ Гарди на работы ряда ученых, в том числе и отечественных. Несмотря на то, что отдельные его эксперименты пока не получили подтверждения, а некоторые представления не могут быть использованы, работы Гарди и в настоящее время могут служить источником идей при исследовании граничного трения **).

Кроме работ Гарди, проблеме граничных смазочных слоев в указанный период времени был посвящен ряд других работ, среди которых заслуживает внимания группа исследований физико-технического характера, выполненных Вугом [185].

В последние два десятилетия систематические исследования граничных слоев на поверхности твердой фазы велись главным образом в лабораториях Боудена [186] (Англия), П. А. Ребиндера, Б. В. Дерягина, а также в некоторых других лабораториях в СССР.

Исследования граничных слоев на поверхностях жидкой и твердой фаз начались в одно и то же время, но первое направление существенно опередило второе. Причину этого не трудно понять, если учесть специфические и очень большие трудности экспериментального и теоретического исследования тонких слоев вещества на поверхности твердой фазы. Однако применение в последние годы ряда специально для этой цели разработанных, а также различных общих физико-химических методов исследования наряду с введением новых теоретических представлений существенно способствовало выяснению многих вопросов физического состояния и свойств граничных слоев на поверхности твердой фазы.

§ 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ниже перечислены основные методы исследования в сопровождении кратких аннотаций. Некоторые из них подробнее изложены в тексте в связи с отдельными вопросами, другие вынесены в заключительную главу книги.

2.1. Дифракционные методы

а) Рентгеновские лучи. Применение рентгеновского структурного анализа к исследованию граничных слоев на поверхности жидкости и твердых тел было впервые осуществлено Трибо и Трия [187]. Для исследования граничных слоев возможно применение как метода

*) Например, скольжение спички, снабженной кусочком картона в качестве резонатора, по стеклу, смазанному тонким слоем активного вещества. Нагревание стекла вызывало разрушение смазочной пленки, возникновение скачкообразного трения (stick — slip — процесс Боудена) и появление вибраций «ползуна» акустической частоты.

**) В связи с этим следует пожалеть, что полное собрание сочинений В. Гарди [9] не было у нас переведено.

монокристалла и монохроматического излучения (Лауэ), так и метода порошков (Дебая), частицы которых несут исследуемые адсорбционные слои. Исследования граничных слоев методом дифракции рентгеновских лучей имеют свои трудности. Главная заключается в том, что картина интерференции от граничного слоя накладывается обычно на более интенсивную картину объемной интерференции. Трия, например, указывает,

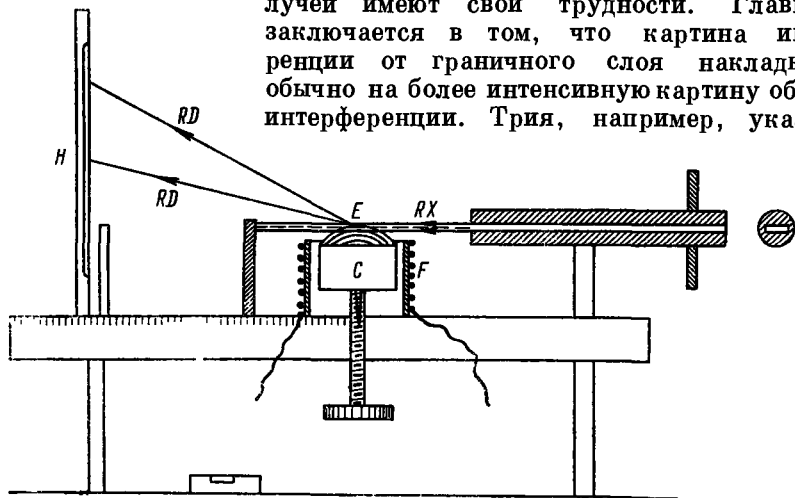


Рис. 135. Схема установки Трия. RX —пучок монохроматических рентгеновских лучей, RD —дифрагированные лучи, H —фотопленка, E —капля исследуемой жидкости, C —столик, F —обмотка электрической печи.

что необходимо применение строго монохроматического излучения, учитывая селективную абсорбцию длинноволновой части спектра в объемных слоях вещества.

С целью ослабления объемного эффекта Трия разработал особый метод «тангенциально скользящего луча», ранее для других целей предложенный де-Бройлем. Объектом исследования при этом является (рис. 135) поверхностный слой капли, нанесенной на несмачиваемую ею твердую поверхность, или граничный (например, смазочный) слой, нанесенный на поверхность тонкой изогнутой пластины (слюды или металла). Если молекулы граничного слоя однозначно, например вертикально, ориентированы относительно поверхности, то благодаря ее кривизне по отношению к лучу они будут ориентированы под всевозможными углами. Таким образом, не прибегая к вращению объекта, можно получить всевозможные углы дифракции, среди которых найдется ряд углов, соответствующих максимумам интерференции. На рис. 136 приведен снимок, полученный Трия для слоя жирной кислоты на поверхности капли ртути.



Рис. 136. Рентгенограмма граничного слоя стеариновой кислоты.

б) Электроннография. Катодному пучку при разности потенциалов V вольт соответствует длина электронной волны $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-8}$ см. Так, при $V = 15\,000$ в $\lambda = 0,1$ Å.

Ввиду преимущественного рассеяния электронов поверхностными слоями вещества этот метод особенно пригоден для исследования граничных слоев и тонких пленок. Пучок электронов при весьма остром угле скольжения и энергии 40 кэ проникает в металл лишь на глубину около 20 Å. Поэтому электронное излучение мало пригодно для исследования относительно толстых граничных слоев, но позволяет получать отчетливые электронограммы для граничных слоев толщиной в несколько молекулярных рядов.

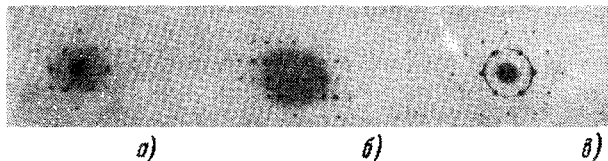


Рис. 137. Электронограммы: кристалла монопарафина (а), α-стеариновой кислоты (б), γ-стеариновой кислоты (в) [192].

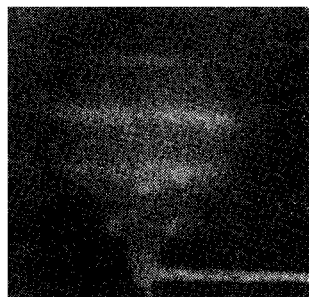


Рис. 138. Электронограммы такого вида были получены Муризоном [193] для граничных слоев вазелина, парафина и куриного жира.

Энергия рассеянного электронного излучения по сравнению с рентгеновским настолько значительна, что позволяет сокращать время экспозиции со многих часов до долей секунды.

Характерной чертой метода является то, что объект исследования находится в вакууме, необходимом для получения электронного пучка; это накладывает на возможности применения электронографии известные ограничения. Возможно получение электронограмм на медленных и на быстрых электронах, как в отраженных, так и в проходящих лучах. Разработан ряд вариантов метода, позволяющих получить точечные, круговые, дуговые и другие типы электронограмм.

С помощью методов электронографии *) был получен [188—191] ряд ценных сведений о строении граничных слоев (например, жирных кислот) на поверхности металла (рис. 137 и 138).

2.2. Электрические методы

В связи со старыми работами Кенрика [194] независимо друг от друга Фрумкин [195] и Гьюйо [196] показали, что присутствие адсорбционного слоя на поверхности раздела фаз, в частности на границе «газ (воздух) — твердое тело», вызывает измеримые изменения межфазного потенциала. Если молекулы граничного адсорбционного слоя дипольны, то зависимость между электрическим моментом молекулы μ и скачком потенциала $\Delta\varphi$ можно представить в виде

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi\mu}{C} \sin \alpha,$$

где $\Delta\varphi = \frac{e}{C}$ — отношение заряда e двойного электрического слоя (рис. 139), образующего «плоский» (атомный) конденсатор, к его емкости C ; при

*) Хорошим общим руководством по теоретической и экспериментальной электронографии является книга [132].

диэлектрической постоянной, равной 1, и $S = 1 \text{ см}^2$ $C = \frac{1}{4\pi d}$, где d — расстояние между обкладками конденсатора. Если число молекул на единице поверхности n , то $\Delta\epsilon = 4\pi n e d$, где $e d = \mu$ — дипольный момент молекул в том случае, если они ориентированы вертикально по отношению к твердой поверхности.

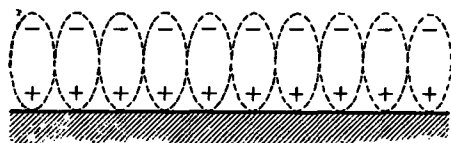


Рис. 139. Схема адсорбционного слоя полярных молекул, дипольные моменты которых при однозначной ориентации образуют двойной электрический слой.

Если же молекулы наклонены к поверхности под углом α , а длина молекулы (диполя) λ , то $d = \lambda \sin \alpha$ и $\Delta\epsilon = 4\pi n \mu \sin \alpha$.

Таким образом, изменение межфазного потенциала, определяемое присутствием граничного слоя молекул, позволяет производить измерения электрических

моментов молекул и углов их ориентации (см., например, исследования орто-, мета- и паракрезолов [197]).

Кривая зависимости $\Delta\epsilon$ от n имеет характерный вид (рис. 140): линейная часть OA соответствует уплотнению слоя без изменения угла

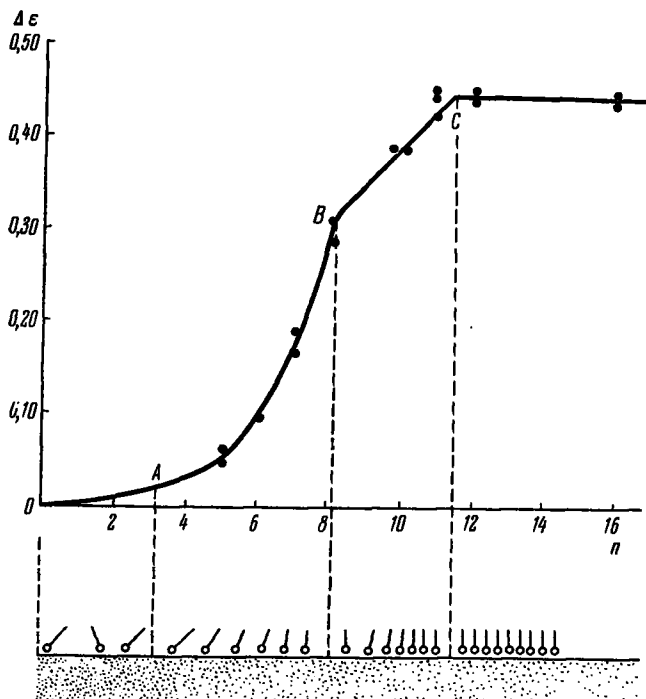


Рис. 140. Зависимость межфазного потенциала от поверхностной концентрации молекул и угла ориентации их электрических моментов.

ориентации молекул; трансцендентная часть кривой AB выражает постепенное уменьшение угла α при двумерном сжатии слоя; на линейном участке BC все молекулы уже ориентированы вертикально, происходит их дальнейшее уплотнение, пока оно не достигнет максимума, соответствующего насыщению слоя.

Реализация этого метода для исследования граничных смазочных слоев, полученных на поверхности металла и граничащих с воздухом, требует повышения электропроводности воздуха между электродом-зондом и исследуемой поверхностью. Для этой цели чаще всего пользуются однородным радиоактивным излучением *), например α -излучением Po , нанесенным, например, электролитически на платиновую пластинку или иглу, служащую электродом. Что касается электрической части измерительной установки, то она может быть осуществлена в различных вариантах [163, 198, 484] с применением электрометров или электронных ламп. Во всяком случае чувствительность установки должна быть порядка десятых милливольт, так как абсолютная величина $\Delta\epsilon$ для полярных молекул смазочных веществ имеет порядок единиц и десятков милливольт.

Метод измерения скачка межфазного потенциала неоднократно применяли для исследования граничных слоев жирных кислот на поверхности металла. Так, например, П. И. Лукирский и А. В. Ечеистова-Иоффе (§ 4) применили его при исследовании электрических свойств мономультимолекулярных слоев стеариновой кислоты на поверхности золота, А. С. Ахматов и В. К. Пласскеев (§ 10) — при исследовании двумерной миграции молекул жирных кислот по зеркальной поверхности металла.

2.3. Исследование детекторного эффекта

Мономолекулярный граничный слой, образованный полярными молекулами на поверхности жидкости, характеризуется, как двойной электрический слой, асимметрией электропроводности. Подобные слои благодаря однозначной ориентации молекул имеют одностороннюю проводимость и на поверхности монокристаллов. Детекторный эффект наблюдается также на поверхности поликристаллических тел (металлов). Однако молекулярный механизм этого эффекта на поверхности металлов значительно сложнее, чем на поверхности жидкостей, и требует особого рассмотрения, в которое мы здесь входить не будем. Отметим лишь, что неоднозначность ориентации электрических моментов молекул относительно нормали к поверхности должна влиять на величину эффекта и может определяться: природой металлического состояния; гетерогенностью технического металла; микрогеометрическим профилем поверхности и его кристаллическим строением (благодаря чему оси молекул могут иметь всевозможные ориентации относительно нормалей); мультимолекулярностью граничного слоя; химическим составом смазки (наличием нескольких полярных компонентов различной структуры, их взаимодействием между собой и с твердой поверхностью).

Можно, однако, не входя в рассмотрение упомянутой группы довольно сложных явлений, предоставить эксперименту дать ответ на вопрос о наличии выпрямляющего эффекта в граничных смазочных слоях. Разумеется, что тот или иной результат, полученный в подобных измерениях, носил бы интегральный характер, не раскрывающий деталей молекулярного механизма явлений.

Именно этот путь избрал Фивег [152, 199], который показал наличие выпрямляющего переменный ток действия смазочных слоев (§ 4)

*) Известен также предложенный Н. Н. Семеновым метод термоэлектронной эмиссии (накаленной металлической проволоочки, служащей электродом), представляющий собой вариант пламенного зонда.

в реальных фрикционных парах (подшипниках). Схема этой установки приведена на рис. 141. В цепи течет переменный ток. Он проходит через втулку L , смазочный слой S и вращающийся вал W . Выпрямленная смазочным слоем часть тока (порядка 10^{-5} а) измеряется гальванометром постоянного тока. Фивегу удалось получить (см. ниже) ряд интересных

заключений, касающихся связи «эффекта ориентации» (вернее, «эффекта выпрямления») со скоростью, нагрузкой и силой трения.

Следует отметить, что идея этого метода, как мы думаем, еще недостаточно использована при исследовании граничных слоев.

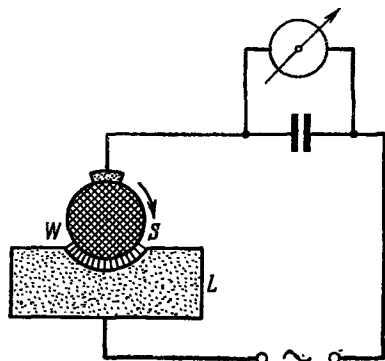


Рис. 141. Схема установки Фивега.

2.4. Оптические методы

Неоднократно отмечалось, что характер поляризации светового луча, отраженного от зеркальной поверхности, вопреки теории Френеля изменяется (Жамен), если на ней имеется тонкий слой жирового вещества. Таким образом, метод поляризованных лучей может быть применен для изучения состояния молекул, адсорбированных на поверхности раздела фаз. Такие измерения для исследования адсорбционных слоев на поверхности жидкости (воды) были произведены Рэлеем, Буэ [200] и др.

По отношению к граничным слоям на поверхности твердой фазы эти методы применялись главным образом для измерения весьма малой толщины этих слоев.

Так, Б. В. Дерягиным с сотрудниками было реализовано несколько вариантов метода интерференции поляризованных лучей для измерения толщины тонких слоев органических веществ на поверхности стекла и металлов. Эта методика применялась ее авторами при изучении граничной вязкости в связи с методом «сдувания» тонкого слоя жидкости с твердой поверхности струей воздуха (гл. VIII, § 5). Метод давал возможность измерения профиля получающегося при этом клинообразного жидкого слоя. Точность этих измерений толщины слоя достигает, по мнению авторов, 10^{-7} см.

2.5. Метод колебаний

а) Метод резонансных кривых. Представим себе весьма малую область контакта между двумя соприкасающимися твердыми телами, например, в виде элементарного мостика, образующего непрерывную связь между ними, и предположим, что одно из тел совершает колебания с частотой ω и амплитудой a . Элементарный контакт будет испытывать соответственные деформации растяжения и сжатия. Изменяя амплитуду и частоту колебаний, можно изменять величину и скорость деформации контакта. Возникающие в таких условиях силы носят характер элементарных молекулярных сил взаимодействия, при суммировании которых по всей поверхности соприкосновения возникают измеряемые на опыте макроскопические силы, в частности силы трения.

Если далее допустить, что имеется тело, например монокристалл кварца *), совершающее вынужденные колебания и весьма чувствительно реагирующее изменением параметров колебаний на воздействие всякой внешней силы, то изучение изменений этих параметров при контакте кристалла с другим испытуемым телом может служить методом исследования элементарных сил взаимодействия между ними **). Идея такого метода была высказана Л. И. Мандельштамом и реализована С. Э. Хайкиным с сотрудниками ([1], стр. 470).

Схема установки приведена на рис. 142. На испытуемый кристалл кварца K , собственная частота которого ω_0 , накладывается электрическое поле звуковой частоты ω ***). Под его влиянием и вследствие обратного пьезоэффекта кварц совершает вынужденные колебания заданной

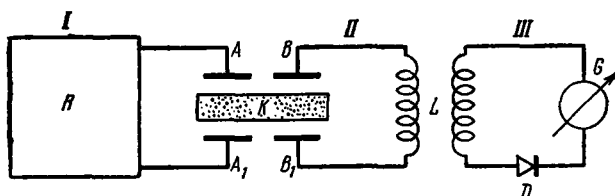


Рис. 142. Схема установки для получения резонансных кривых монокристалла кварца. В контуре I генерируются электрические колебания (H — генератор колебаний). Электрическое поле с помощью электродов AA_1 накладывается на кристалл K . Переменная э. д. с. снимается электродами BB_1 контура II и через индуктивную связь L передается в контур III, где производится выпрямление (D) и измерение тока.

частоты с максимальной амплитудой. Деформации сжатия и растяжения, которые испытывает кристалл, вызывают появление прямого пьезоэффекта; возникающая при этом переменная э. д. с. снимается второй парой электродов BB_1 и через индуктивную связь L передается в контур III, в котором переменный ток выпрямляется детектором D и измеряется гальванометром. Таким образом, данной звуковой частоте ω соответствует некоторый ток I в гальванометре.

Если теперь плавно изменять частоту колебаний, накладываемых на кристалл, измеряя при этом I , то, очевидно, можно пройти «мимо» его собственной частоты ω_0 и таким образом получить резонансную кривую кварца. Эти кривые имеют обычный вид резонансных кривых (рис. 144, крайняя левая кривая). После получения такой кривой могут быть начаты измерения исследовательского характера, для чего кристалл (рис. 143), закрепленный между двумя стальными иглами в точках, лежащих на узло-

*) Кристаллы кварца обладают очень острым резонансом и поэтому весьма чувствительны к малым возмущениям.

**) Весьма вероятно, что этот метод оказался бы применимым при исследовании взаимодействия твердых тел на малых расстояниях и в отсутствие непосредственного материального контакта между ними. В этом варианте он представлял бы собой динамический метод исследования молекулярного межфазного поля и явился бы дополнением к статическому методу, разработанному Дерягиным и Абрикосовой.

***) Фактически на кварц накладывались электрические колебания высокой частоты от лампового генератора, модулированные колебаниями звуковой частоты, получаемыми от второго генератора (звуковой частоты). Несущая частота стабилизировалась вторым кристаллом кварца с иной собственной частотой колебаний, чем у испытуемого кристалла.

вой линии смещений *), приводится в соприкосновение с испытуемым телом M . На рис. 144 приведена группа резонансных кривых, полученных при увеличении нагрузки на тело M ; происходит смещение резонансной частоты кварца в сторону высоких частот, резонансные кривые становятся асимметричными и, наконец, появляются срывы.

Авторы исследовали пары «кварц — металл» и «металл — металл»; никакой очистки поверхности они не производили. Изучались как тангенциальные, так и нормальные (по отношению к плоскости соприкосновения тел) силы. При малых смещениях они имели одинаковый характер.

Авторы пришли к заключению, что при малых амплитудах колебаний (порядка 10^{-7} — 10^{-6} см) силы взаимодействия пропорциональны смещению; измерение декремента затухания привело к убеждению, что

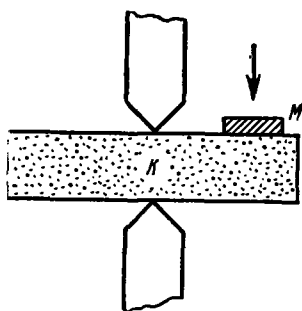


Рис. 143. Крепление кристалла кварца между двумя иглами в точках, лежащих на узловой линии вибрирующего кристалла.

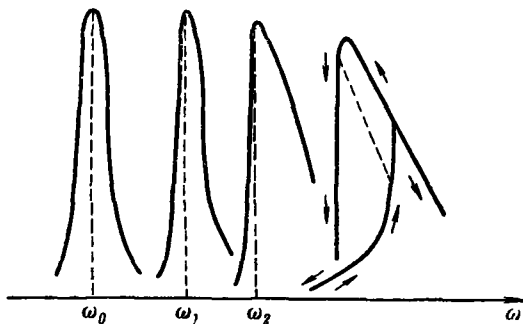


Рис. 144. Изменение резонансных кривых кварца при увеличении давления на накладку (сталь, Al, Sn, третник). Тангенциальные смещения.

рассеяние энергии меньше, чем при трении, и, следовательно, силы взаимодействия при малых деформациях (до наступления скольжения) приблизительно консервативны **). Диссипация энергии наступает, когда возникает скольжение, которому предшествует потеря линейности сил взаимодействия при увеличении амплитуды. Замедление роста сил взаимодействия и является причиной возникновения скольжения.

Введение между телами пленки (десятые доли миллиметра) глицерина приводит к такому же результату, как и увеличение давления, — возрастает жесткость связи между телами. Дальнейшему развитию описанного метода изучения природы трения была посвящена работа одного из авторов [200a].

Несмотря на большой интерес метода и результатов работы Хайкина и его сотрудников, она, к сожалению, все же имеет характер эпизодического исследования, оставляющего некоторые важные и затронутые авторами вопросы нерешенными. Особенно это касается проблемы граничной

*) Такой способ крепления кристалла исключает механическое влияние держателя на колебания кварца. Положение линий узлов и пучностей на гранях кристалла может быть найдено с помощью фигур Хладни.

**) Остается, впрочем, невыясненным, имеется ли и какую роль в рассеянии энергии играет упругий гистерезис в такого рода элементарных упругих актах, которые исследовались авторами.

смазкп. Поэтому мы считаем, что дальнейшее развитие как самого метода резонансных кривых, так и исследований сухого и граничного трения этим методом является многообещающим и необходимым. С этой точки зрения заслуживает внимания недавно опубликованная работа В. А. Семеновой по исследованию методом вынужденных колебаний элементарных процессов контакта и трения [479].

б) М е т о д з а т у х а н и я к о л е б а н и й. Как известно, впервые Ньютон применил маятник для исследования сил сопротивления движению твердого тела в жидкостях и газах. Идея Ньютона оказалась чрезвычайно плодотворной. Полученные им результаты составляют основу гидродинамики лампнарного потока и современной вискозиметрии. Проблемой затухания механических колебаний под действием вязкого сопротивления среды вслед за Ньютоном занимались: Кулон (1786 г.), Лаплас (1809 г.), Бессель (1826 г.), Пуассон (1831 г.), Стокс (1850 г.), О. Мейер (1871 г.), Д. Менделеев (1893 г.). Известен и ряд других работ в этой области.

Как ни странно, но до последнего времени идея Ньютона никогда не была применена к исследованию природы сил внешнего трения и физико-химического механизма граничной смазки. Между тем к этому, по-видимому, нет никаких препятствий, поскольку легко может быть построена система, колебания которой затухают под действием сил внешнего

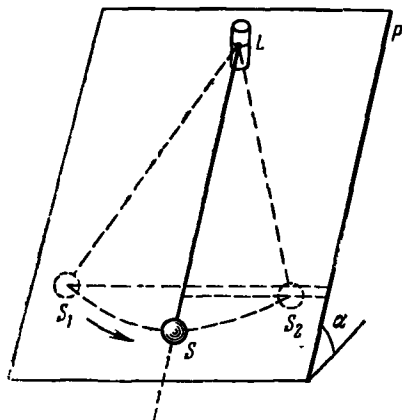


Рис. 145. Схема наклонного маятника. Шарик S , подвешенный на нити LS , покоится на наклонной плоскости P . Будучи выведен из положения равновесия, он совершает перекачивания, которые имеют характер колебаний, затухающих под действием внешнего трения. При исследовании скольжения шарик заменяется ползуном.

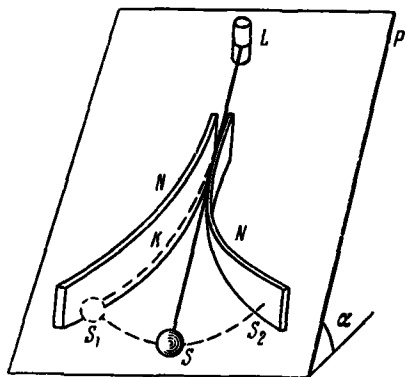


Рис. 146. Схема циклопального наклонного маятника. Отклонения нити LS наклонного маятника ограничиваются направляющими NN таким образом, что траектория движения маятника представляет собой отрезок циклоиды. Вследствие этого период колебаний не зависит от амплитуды.

трения. Именно эти соображения послужили для автора стимулом при разработке метода изучения внешнего трения и смазки. В работах [201]; [2], стр. 211 и 223; [202]; [5], стр. 144, результаты которых излагаются ниже (гл. VIII, § 2; гл. XI), основным методом было изучение затухания колебаний маятников. Затухание практически целиком обуславливалось внешним трением, условия которого (материалы, состояние их поверхностей, температура, молекулярный состав смазок,

давление, толщина граничных слоев и т. д.) произвольно изменялись. По изменению характера кривых затухания можно было судить о влиянии на процессы трения тех или иных его условий.

Для осуществления этих измерений был применен ряд специализированных маятников (гл. XI), в том числе «наклонный», «циклоидальный наклонный», обыкновенный плоский со значительным моментом инерции и специальным фрикционным устройством для исследования трения (рис. 145—148).

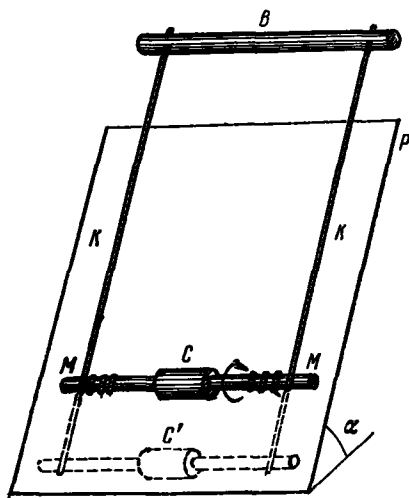


Рис. 147. Схема сочетания наклонного маятника с маятником Максвелла. Стержень MM с надетым на него цилиндром C (из исследуемого материала) с помощью двух нитей KK подвешен к неподвижной балке B . Нити накручиваются на стержень, маятник поднимается по наклонной плоскости и приобретает некоторый запас потенциальной энергии. Будучи освобожден, цилиндр со стержнем совершает перекачивания вниз и вверх по наклонной плоскости. Движение носит характер колебаний, затухающих под действием внешнего трения.

это влияние и вести изучение затухания колебаний в «чистом виде»**), автором, как упоминалось выше, был построен и применен циклоидальный наклонный маятник. Очевидно, что весьма чувствительным методом регистрации изменения периода под влиянием сил трения является изменение частоты биений.

С 1940 г. метод маятника неоднократно применялся для исследования граничного трения как в лаборатории автора, так и в других лабораториях.

Так, например, автором были изучены:

а) зависимость сил трения от скорости скольжения при различных состояниях поверхности металла, а также граничных слоев полярных молекул на нем;

Следует, впрочем, подчеркнуть, что идея этого метода отнюдь не исчерпывается исследованием затухания свободных колебаний маятников под влиянием внешнего трения. Если обнаружено ясное влияние внешнего трения на тот или иной параметр колебаний механической системы, независимо от вида колебаний, то несомненно, что оно может быть использовано для исследования трения. Вопрос о целесообразности применения того или иного варианта метода колебаний в исследовательской работе решается лишь в зависимости от научной ценности поставленной проблемы и степени сложности и перспективности методики. Так, например, автору приходилось наблюдать ясное влияние сухого и граничного трения на параметры вынужденных колебаний (на форму кривых). Очень интересным объектом наблюдения в указанном смысле являются системы стоячих волн, возбуждаемых в тонкой струне (упругой нити). Имеются данные, согласно которым трение способно изменять период колебаний*). Чтобы исключить

*) Эти явления неоднократно отмечались, однако остаются недостаточно изученными.

**) Хотя измерения и велись в пределах закона изохронизма колебаний.

б) критическая толщина граничного слоя, определяющая возникновение в нем первичных актов скольжения;

в) величина предела текучести граничного слоя как квазитвердого тела;

г) температурная функция граничного трения (Н. Ф. Фокин).

С. А. Суховым [203] с помощью маятника, обладающего значительным моментом инерции (рис. 149), были установлены закономерности сухого и граничного трения шероховатых поверхностей металла.

Метод маятников, таким образом, позволяет исследовать широкий круг явлений трения, скольжения и качения для любых материалов в самых различных состояниях их поверхностей и разделяющих их слоев вещества.

Как показали некоторые работы последних лет, этот метод может быть применен не только к исследованию трения.

Так, Дьяченко [204] построил интересный прибор, который он успешно применил для характеристики качества шероховатых поверхностей. Чувствительность такого варианта маятника оказалась достаточно высокой: были обнаружены ясные различия декремента затухания колебаний маятника в зависимости от угла между направлением оси колебаний и преимущественным направлением микроштриховатости испытуемой поверхности, которая представляет собой результат предшествующей обработки металла.

В маятнике Дьяченко трение хотя и определяет его затухание, но не является непосредственным объектом изучения.

Другим примером применения маятников могут служить измерения динамической прочности граничных слоев (Н. Н. Мрочковский и А. С. Ахматов). В этом случае исследовалось «затухание» отбросов маятника (в виде шара, подвешенного на нити) при ряде ударов, которые он наносил испытуемой поверхности, несущей смазочный слой; поверхность при этом медленно смещалась так, что каждый последующий удар наносился маятником заведомо за пределами возмущений, вызванных предшествующим ударом (рис. 150 и 151).

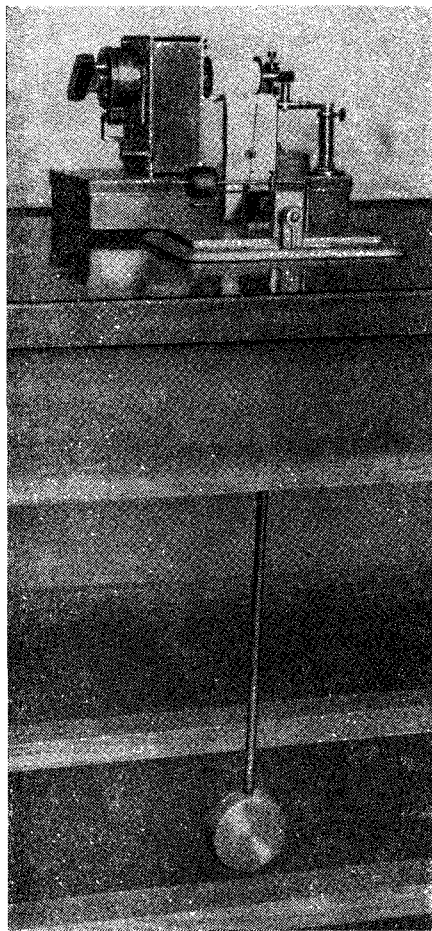


Рис. 148. Маятник с большим моментом инерции, предназначенный для записи затухания колебаний ползуна, жестко связанного с маятником и скользящего по испытуемой поверхности.

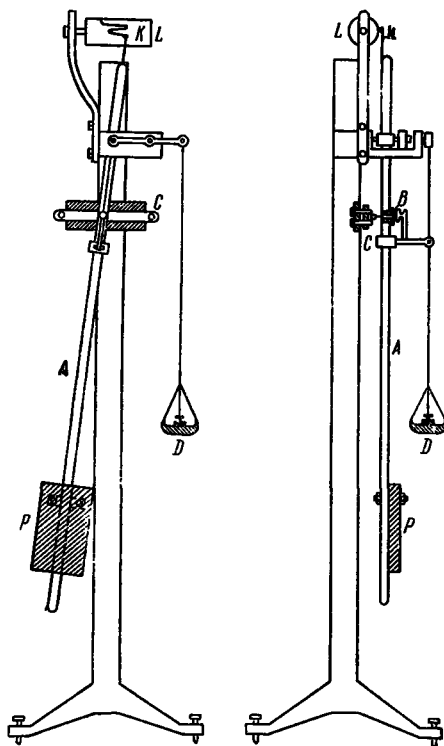


Рис. 149. Маятник, построенный С. А. Суховым для исследования трения и граничной смазки. В стержне A маятника P просверлено отверстие, в котором перемещается стержень B , упирающийся под действием груза D в пластину C . Трение пары $C - B$ является объектом изучения. Перо K записывает на барабане L колебания маятника, затухающие под действием трения скольжения

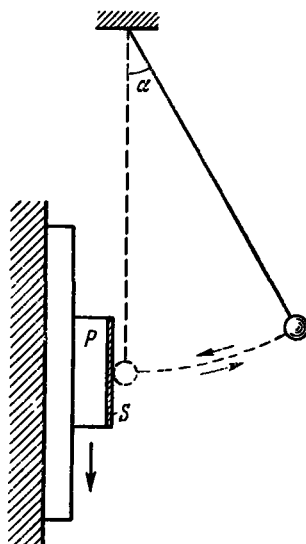


Рис. 150. Исследование динамической прочности смазочного слоя S . Свободно колеблющийся маятник наносит ряд последовательных ударов пластине P , движущейся поступательно с малой скоростью. Записывается амплитуда отбросов маятника α .

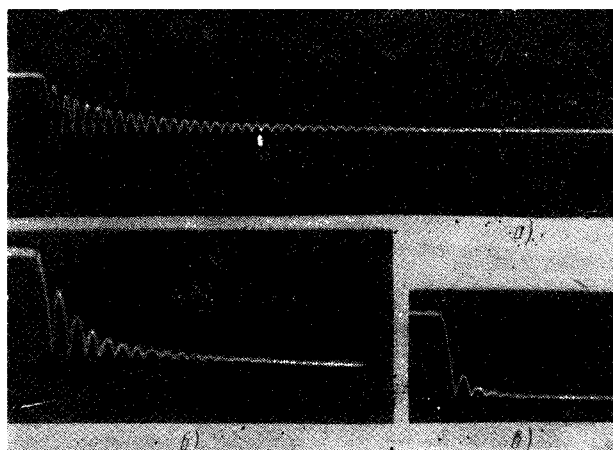


Рис. 151. Кривые $\alpha = f(t)$, полученные с помощью установки, схема которой приведена на рис. 150, в отсутствие смазки (a) и при наличии смазочного слоя ($б$ и $в$).

2.6. Радиометрические методы

К настоящему времени опубликовано значительное число исследований процессов трения, смазки и износа, проведенных с помощью метода «меченых атомов» [205—209] *). Высокая чувствительность этого метода, значительно превосходящая точность химического анализа, основана на возможности регистрации отдельных атомных частиц (электронов, γ -квантов, ядер гелия), испускаемых радиоактивными элементами, которые или сами являются объектами изучения (металлы), или вводятся в атомную структуру молекулы (например, жирной кислоты или ее мыла).

Несомненно, что радиометрические исследования могут быть весьма полезны при изучении трения, смазки и износа. Например, они способны произвести подлинную революцию в экспериментальных исследованиях износа, позволяя покончить с утомительной длительностью этих измерений и искусственными приемами экспресс-исследований в условиях форсированных нагрузок и скоростей. Радиометрические измерения, наконец, облегчают перенесение измерений с лабораторных моделей на фрикционные узлы реальных машин и механизмов.

Для современного применения радиометрии в учении о трении характерны два направления.

1) Радиоактивные свойства сообщаются тем или иным методом (облучением в реакторе или нанесением слоя изотопа) одной или обеим поверхностям трения. Промежуточная фаза (смазка) может отсутствовать или же она имеется, но в начальных условиях не содержит радиоактивных элементов. Так могут исследоваться явления контакта, переноса атомов металла с одной поверхности на другую при трении, т. е. первичные акты износа в функции самых различных переменных (см., например, [212]).

Если, например, при непрерывном смазочном слое между трущими поверхностями и при контролируемом отсутствии металлических контактов смазка приобрела бы радиоактивность (как это и было в действительности обнаружено), то такое явление означало бы износ металла «через» смазочный слой без непосредственного соприкосновения твердых тел. Если на радиоактивную поверхность металла наносится смазка (жирные кислоты), способная химически реагировать с материалом поверхности, а затем она смывается с поверхности (например, кипящим бензином) и после испытания показывает радиоактивные свойства, то такой результат доказывает химическую реакцию между смазкой и металлом (образование металлического мыла). Таков именно был замысел Мура [213] **).

2) Второе направление радиометрических измерений в трибометрии, значительно менее развитое, но не менее перспективное, основано на введении радиоактивных элементов в молекулы одного (или нескольких) компонентов смазки. При таком методе возможно наблюдение за судьбой «меченой» молекулы в процессе трения, исследование труднодоступных и сложных вопросов конкурентной (селективной) адсорбции, явлений граничного трения в условиях многокомпонентных смазок и т. д. Кроме того, можно, конечно, вводить в смазку в виде примесей радиоактивные элементы (скажем, серу) или химические соединения, содержащие радиоактивные изотопы. Такая методика была, например, использована при исследовании «смазок для высоких давлений».

*) С методикой работы можно ознакомиться по книгам [210, 211].

**) К сожалению, в этой работе остается много неясностей, в частности, по вопросу об измерении автором площади истинного контакта и использовании ее величины при расчетах.

Подводя итоги и отмечая успехи методов радиометрии в учении о трении и граничной смазке, следует сказать, что как ни значительны полученные результаты, они пока все же ниже возможностей метода. Это относится ко всем разделам учения о трении и смазке, но особенно к граничному трению.

2.7. Метод «стопы слоев»

Основной трудностью исследования физических свойств граничных слоев является крайняя незначительность массы вещества, присутствующей на единице поверхности твердого тела, и, следовательно, чрезвычайно малая толщина слоя (10^{-5} — 10^{-7} см). Например, если ставится задача измерения упругости на сжатие граничного слоя толщиной 10^{-6} см *) и при этом допускается, что деформация составит 10% измеряемой величины (10^{-7} см), а измерения будут вестись с точностью лишь 10%, то это означает, что необходимо производить измерения линейного размера с точностью до 1 Å. Как известно, точность методов измерения линейных

деформаций не превышает 10^{-6} см. Поэтому остается лишь одна возможность произвести указанные измерения: искать пути *мультипликации* подлежащего изучению эффекта (деформации сжатия), с тем чтобы повысить его величину на три или по крайней мере на два порядка.

В физике известен ряд примеров блестящего решения проблемы мультипликации слабых эффектов. Таков, например, метод стопы пластин, усиливающий выход поляризованных лучей при преломлении пропорционально числу пластин; метод дифракционных решеток, увеличивающий энергию проходящего пучка лучей

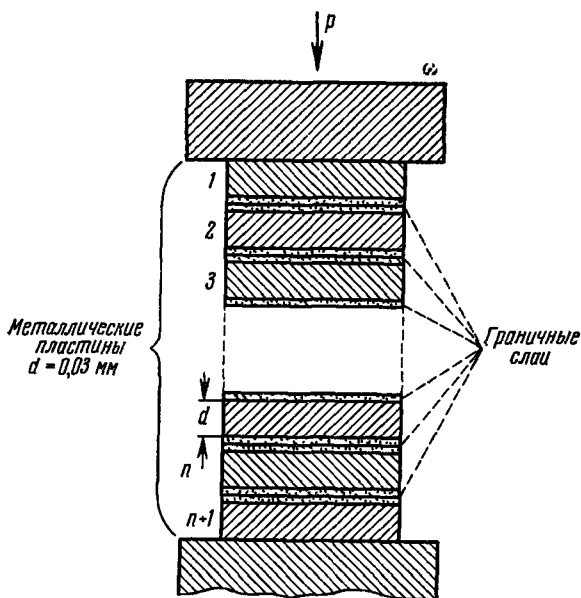


Рис. 152. Схема «стопы граничных слоев».

пропорционально числу щелей; таков, наконец, принцип работы фотоумножителей, определяющий усиление начального фототока при $n+1$ электродах в δ^n раз (где δ —коэффициент вторичной эмиссии).

На основе приведенных соображений автором был разработан метод мультипликации малых деформаций граничных слоев ([8], стр. 124), названный методом «стопы слоев» (гл. XI). Идея метода очень проста: она заключается в измерении суммарной деформации сжатия n граничных слоев, разделенных $n+1$ тонкими зеркальными металлическими пластинами (рис. 152). Зная суммарную деформацию сжатия (под данным давлением p) этой стопы, а также деформацию $n+1$ металлических

*) Что соответствует, например, десяти молекулярным рядам стеариновой кислоты.

пластин, легко рассчитать деформацию, которую испытывает каждый из граничных слоев. Таким методом можно получить упругую диаграмму граничного слоя $\Delta l = f(p)$ для данной его толщины и вычислить модуль упругости слоя на сжатие. Серия подобных экспериментов для различных толщин граничных слоев позволяет найти зависимость модуля упругости на сжатие граничных слоев в данных условиях от их толщины.

Можно, далее, методом стопы слоев измерить какую-либо вторую упругую константу, например модуль сдвига Θ , и тогда на основе величин E и Θ вычислить все прочие упругие константы слоя.

Главнейшая трудность реализации (гл. XI) этого метода заключается в необходимости располагать значительным числом (100—200) весьма тонких (сотые доли миллиметра) металлических зеркальных пластин наивысшего (146) класса чистоты поверхности. Решение этой технологической задачи хотя и встречает затруднения, но, как показал опыт, выполнимо.

Упругие константы граничных слоев до последнего времени оставались неустановленными, поэтому результаты этих измерений представляют выдающийся интерес для теории и практики граничной смазки, и затраты труда для решения этой проблемы следует считать оправданными.

Описанные методы исследования граничных слоев, конечно, далеко не исчерпывают разнообразия приемов, осуществленных в работах последних двух-трех десятилетий и представляющих нередко большой интерес.

Так, например, исследованное Боуденом ([214]; [186], стр. 160) важное явление скачкообразного характера трения («stik — slip»-процесс), неправильно понятое автором по его физическому существу, но привлечшее к себе внимание наших ученых ([1], стр. 480), может, как оказалось, служить довольно достоверным критерием прочности граничной пленки. Действительно, как сам Боуден, так и другие авторы использовали акт возникновения скачков при плавном скольжении как признак разрушения граничного смазочного слоя, в частности теплового, и произвели измерения так называемой «температуры дезориентации» граничных слоев в различных условиях. М. М. Хрущев и Р. М. Матвеевский [215] со своей стороны исследовали эту группу явлений и разработали интересный метод оценки смазочной способности технических масел.

Таким образом, определение момента возникновения фрикционных автоколебаний может служить методом исследования граничных слоев.

Примеров, подобных приведенному, можно привести целый ряд. Однако эта методика исследований настолько близко соприкасается с существом изученных явлений, что ее целесообразнее рассматривать (как это нами и сделано ниже) в прямой связи с этими явлениями.

§ 3. АДСОРБЦИЯ

При соприкосновении твердых тел с внешней средой (газообразной или жидкой) в результате взаимодействия поля твердой конденсированной фазы с полями атомов и молекул среды на поверхности твердого тела наблюдается постепенно возрастающее со временем скопление молекул газа или жидкости. Это явление носит название адсорбции*).

*) Под адсорбцией в самом общем смысле слова следует понимать универсальные явления изменения (увеличения или уменьшения) концентрации молекул на поверхности раздела фаз.

Постепенное увеличение поверхностной концентрации адсорбированных молекул (кинетика адсорбции) приводит к насыщению адсорбционного слоя, который может быть моно- или мультимолекулярным. Свойства молекул (распределение электрических зарядов, структура, число степеней свободы молекулы в целом и ее внутримолекулярная подвижность, энергия) изменяются — происходит адаптация молекул к новым условиям ее двумерного (граничного) существования. Свойства адсорбционного слоя как коллектива молекул кардинально изменяются по сравнению со свойствами того же вещества в объемных условиях.

Адсорбция не ограничивается внешней поверхностью твердого тела, а вследствие поверхностной подвижности молекул (двумерной миграции) при наличии пористости или дефектов строения твердых тел (например, через устья микротрещин) распространяется и на «внутреннюю» (гл. II, § 4) его поверхность. Такой процесс называется абсорбцией (сорбцией).

Равновесие адсорбционного слоя достигается в результате молекулярного обмена с внешней средой и определяется условием равенства скоростей адсорбции и десорбции.

Если адсорбция происходит под действием сил Ван-дер-Ваальса и характеризуется относительно низкой энергией связи, то такую адсорбцию называют физической, или ван-дер-ваальсовой. Если же при адсорбции происходит химическая реакция между адсорбентом и твердой поверхностью, то говорят о химической адсорбции, или хемосорбции.

За последние 50 лет учение об адсорбции прошло длинный путь развития и неузнаваемо изменилось. Это развитие у нас связано с работами А. А. Титова, Н. А. Шилова, Н. Д. Зелинского, М. М. Дубинина, Б. В. Ильина, А. Н. Фрумкина, П. А. Ребиндера, А. А. Баландина, С. З. Рогинского и др., а за рубежом — с работами Нернста, Гарди, Ленгмюра, Гаркинса, Брунауэра и многих других.

Развитие теории адсорбции в его классическом периоде шло на термодинамической и молекулярно-статистической основе. Эти методы нельзя считать исчерпанными и в настоящее время. Самой общей основой молекулярно-статистической теории адсорбции и в настоящее время остается принцип Максвелла — Больцмана распределения молекул в силовом поле:

$$W = e^{-\frac{U}{RT}},$$

где W — вероятность нахождения молекулы в данной точке поля, U — потенциальная энергия грамм-моля газа. Для двух смежных участков поля с концентрациями газа c_1 и c_2

$$c_1 = c_2 (1 - \omega_1) e^{\frac{\Delta U}{RT}};$$

здесь ω_1 — относительный объем молекул в первом участке поля, ΔU — разность потенциальных энергий молекул того и другого участка поля, рассчитанная на грамм-моль газа.

В современном периоде развития теории сорбционных явлений классические методы исследования нередко уже являются недостаточными и возникает необходимость применения методов квантовой механики.

Адсорбционные явления, начиная с физико-химической адсорбции на поверхностях раздела фаз и кончая капиллярной конденсацией, представляют собой сложную совокупность физических, химических и физико-химических процессов. В настоящее время пока еще нет единой теории, способной описать все разнообразие частных случаев сорбции.

Тем не менее развитие теоретических представлений происходит с ясной тенденцией к их объединению на общей основе. Фрагментами теории сорбции в настоящее время являются: теория молекулярной адсорбции Ленгмюра, основанная на идее валентной природы адсорбционных сил, электрическая теория адсорбции полярных молекул, и в частности теория зеркальных сил, квантовомеханический учет дисперсионной составляющей адсорбционных сил, теория капиллярной конденсации, теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра — Эммета — Теллера, теория Юра — Гаркинса и др.

Граничные слои атомов и молекул на поверхности твердых тел (металлов), способные влиять на величину сил трения, являются, конечно, по их происхождению и свойствам адсорбционными слоями. Поэтому для настоящей книги, посвященной граничному трению и свойствам граничных смазочных слоев, закономерности адсорбции имеют фундаментальное значение. Однако учение об адсорбции представляет собой в настоящее время столь обширный и автономный отдел физической химии, что даже краткое изложение его основ оказалось невозможным в рамках данной монографии. Это положение, впрочем, облегчается наличием обширной и очень хорошей литературы по адсорбции, к которой автор и вынужден отослать читателя (см., например, [25, 68, 216, 217]).

Эта рекомендация касается, однако, лишь общих вопросов и закономерностей адсорбции. Специфическим особенностям адсорбции на поверхности металлов цепных молекул углеводородов, а также свойствам образованных ими адсорбционных слоев ниже уделено необходимое внимание (гл. VI, §§ 3—6; гл. VIII и IX). Выше, в гл. II, IV и V, также был упомянут ряд общих и специальных вопросов адсорбции.

§ 4. ОРИЕНТАЦИЯ АСИММЕТРИЧЕСКИХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ АДСОРБЦИИ

Лишь в случае вполне симметричных молекул не возникает вопроса об их пространственном расположении при адсорбции на твердой поверхности. Такие симметричные молекулярные структуры, однако, относительно редки, а кроме того, в поле адсорбтива, будучи способны к поляризации, и эти молекулы нередко приобретают асимметрию в распределении зарядов. Что же касается молекул компонентов смазок, то, как это было рассмотрено выше, у них преобладает цепная форма структуры.

Переходя к рассмотрению ориентации цепных молекул, допустим, что поверхностью твердой фазы является кристаллическая плоскость.

Положение молекулы на ней (рис. 153) характеризуется двумя координатами x , y и двумя углами α , β . В зависимости от наклона оси AB

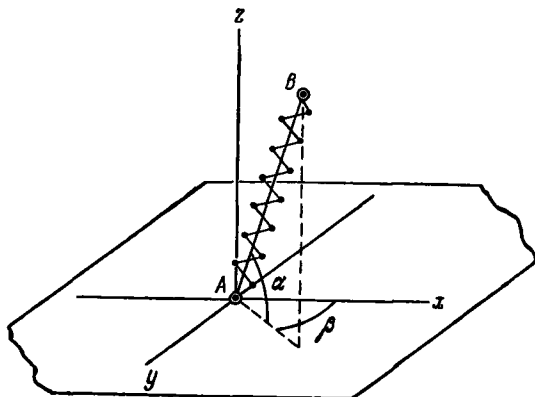


Рис. 153. Схема ориентации цепной молекулы на плоскости.

молекулы возможны горизонтальная (лежачее положение), вертикальная и наклонная ее ориентации.

Характер адсорбции и ориентации определяется взаимодействием адсорбционных центров поверхности с активными центрами молекул. Среди большого числа различных условий такого взаимодействия возможны простейшие случаи, когда молекулы вовсе не имеют активных центров или имеют один или два таких центра, расположенных на концах цепной молекулы или по ее длине.

Адсорбционная ориентация полярных цепных молекул с одним активным центром, расположенным на конце молекулы *), представляющая наибольший интерес с точки зрения теории граничного трения, была ранее всего и наиболее полно изучена экспериментально. Очень существенно, что основной материал при этом был получен рентгено-электронографическими методами и, следовательно, является вполне объективным и точным [187, 192, 218—223].

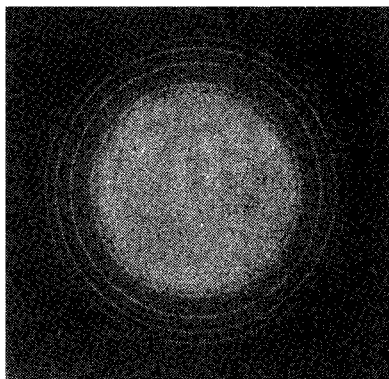


Рис. 154. Электронограмма стеариновой кислоты, осажденной на пленке коллодия.

Было установлено, что капля жирной кислоты, отвердевшая при охлаждении, бесструктурна, но на поверхности несет слой правильно ориентированных молекул толщиной до 5000 молекул ($\sim 10^5 \text{ \AA}$). На рис. 154 приведена электронограмма стеариновой кислоты, осажденной из слабого раствора в амил-ацетате на поверхности пленки коллодия. Кристаллическая решетка стеариновой кислоты в этом случае тождественна с ромбической решеткой ее γ -формы. Такую же структуру имеет слой стеариновой кислоты на поверхности воды.

Главное внимание, однако, было уделено исследованию граничных слоев представителей гомологического ряда жирных кислот на поверхности различных металлов. Адсорбционные слои получались или медленным испарением спиртового раствора жирной кислоты, или очень медленным охлаждением из расплавленного состояния. Анализ полученных рентгенограмм показал, что на поверхности благородных металлов (золото, платина) образуются слои правильно ориентированных молекул жирной (например, стеариновой) кислоты, которые могут состоять из большого числа молекулярных димеров. На поверхности металлов (Pb, Sn, Bi, Cu), способных химически реагировать с жирными кислотами, ближайшим к металлу ориентированным слоем является слой соли жирной кислоты (металлического мыла). При этом удалось зарегистрировать течение топохимических реакций омыления, например образование свинцовых мыл.

На рис. 155 приведена рентгенограмма граничного слоя стеариновой кислоты на оловянной фольге, на основании которой можно сделать заключение о его ламеллярном строении.

*) К числу их прежде всего относятся насыщенные нормальные одноосновные карбоновые кислоты, одноатомные спирты и другие аналогичные им однозамещенные углеводороды.

Поверхность металла дает более ясно выраженную дифракционную картину ориентации молекул жирных кислот, если она графитирована. Как было показано Обри (в лаборатории Трия) [225], сам графит способен к ориентированной адсорбции на поверхности металла (см. также гл. X и рис. 308). Поэтому указанное явление объясняется образованием адсорбционного слоя чешуек графита, имеющих ламеллярно-гексагональное строение*) (рис. 156, 157), ориентированных тангенциально поверхности металла и приближающих ее микрогеометрический профиль к плоскости. На такой нивелированной графитом поверхности и происходит вторичная адсорбция молекул жирной кислоты.

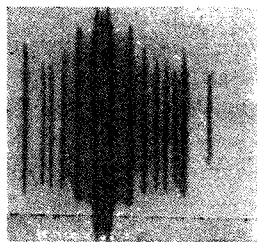


Рис. 155. Рентгенограмма граничного слоя стеариновой кислоты на поверхности оловянной фольги [224].

Обри доказал существование адсорбционного эффекта для суспензий коллоидного графита в воде («аквадаг») с помощью фотоэлектронного колориметрирования суспензии при адсорбции графита на поверхности большого количества металлических шариков малого радиуса. При этом оказалось, что образуется насыщенный адсорбционный слой графита толщиной $13,54 \text{ \AA}$. Так как расстояние между смежными гексагональными плоскостями в кристаллах графита равно $3,38 \text{ \AA}$, то указанная выше толщина слоя соответствует четырем элементарным листкам графита. Трия и Фриц [226], а недавно Дисн и Гудмен [227] рентгенографически показали, что частицы коллоидного графита

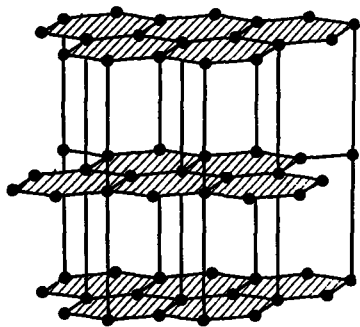


Рис. 156. Структура графита.

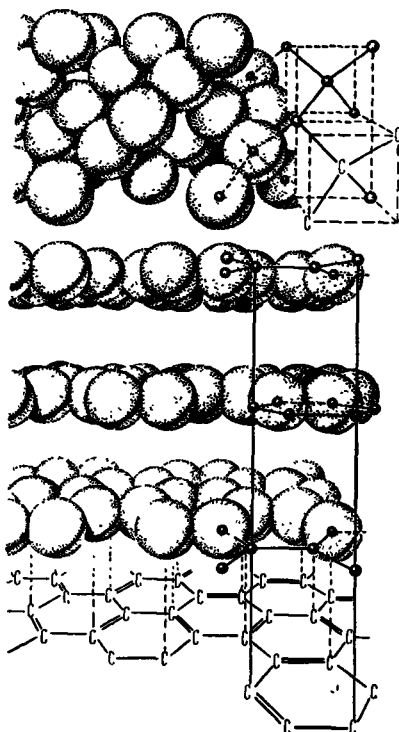


Рис. 157. Структура графита в сопоставлении со структурой алмаза.

*) Графит образует гексагональную решетку. Атомы углерода располагаются в параллельных плоскостях, образуя кольца в виде плоских правильных шестиугольников. Каждый слой представляет собой как бы одну, бесконечно протяженную в двух измерениях молекулу. Расстояние между плоскостями $3,40 \text{ \AA}$, а наименьшее между атомами углерода — $1,42 \text{ \AA}$. Связь между плоскостями очень слаба, благодаря чему графит легко разделяется на многочисленные весьма тонкие плоские чешуйки.

при адсорбции на поверхности металла ориентируются их гексагональными плоскостями параллельно поверхности металла (рис. 158); эта ориентация сильно возрастает с увеличением давления.

Как известно, графит, применяемый в твердом состоянии, а также суспензии коллоидного графита обладают хорошими смазочными свойствами. Поэтому интересное явление адсорбции элементарных пластинок графита на поверхности металла имеет большое техническое значение.

Очень существенно, что Трия удалось доказать наличие процессов ориентации молекул жирных кислот и в случае неполярного минерального масла, содержащего растворенные в нем жирные кислоты и нанесенного на поверхность металла.

Из этих ценных исследований Трия следует, что толщина ориентированных граничных слоев жирных кислот на поверхности металла может достигать 10^{-3} см, а площадь ω , приходящаяся на поверхности металла на одну молекулу, составляет $10-16 \text{ \AA}^2$ [219].

Для теории и экспериментальных исследований граничных смазочных слоев имело большое значение то, что Трия рентгенографически доказал образование граничных слоев высокомолекулярной жирной кислоты на поверхности металлов правильного кристаллического строения толщиной до 10 мк, возникающих как из расплава чистого вещества, так

Рис. 158. Рентгенограмма слоя графита на поверхности стали, образовавшегося при трении из коллоидного раствора графита в парафине [227].

и из его раствора в неполярной среде. Эти результаты, на которые неоднократно ссылались в своих работах Гарди и другие исследователи, нашли в дальнейшем как теоретические обоснования (например, в работах Е. М. Лифшица), так и ряд экспериментальных подтверждений.

Уже по завершении цикла рентгено-электронографических исследований граничных слоев полярных веществ на поверхности металла, при изучении «маслянистости» смазок, Трия получил подтверждение своих выводов о возникновении мультимолекулярных адсорбционных слоев еще одним, третьим методом [228]. Через цилиндр из пирекса, закрытый с одного конца никелевой сеткой и содержащий 3821 точно калиброванных стальных шариков ($r=0,158 \text{ см}$), пропускалось 25 см^3 0,0024-н раствора олеиновой кислоты в неполярном минеральном масле. Уменьшение концентрации олеиновой кислоты вследствие ее адсорбции на поверхности шариков ($\sim 1200 \text{ см}^2$) регистрировалось с помощью прибора, аналогичного тензиметру Леконт-дю-Нуи (рис. 159). Этим методом было показано, что при указанных условиях на поверхности стали и свинца образуется до 20 молекулярных слоев олеиновой кислоты. Метод измерения адсорбции на поверхности большого числа шариков точно известного диаметра успешно применялся и в других работах (см., например, [229]).

Электронографические исследования граничных слоев парафинов, жировых веществ, карбоновых кислот и т. д. были произведены Руппом, Мурисоном, Трией [193, 223, 230, 231]. Согласно Руппу, слой машинного масла толщиной 10^{-6} см, нанесенный на чистую поверхность кристалла

свинцового блеска, полученную раскалыванием его по плоскости спайности, обладает правильной структурой. Мурисон для граничных слоев вазелина, пинеина, жиров, сала, трипальмитина нашел общее для них расстояние между смежными СН_2 -группами равным 2,56 Å. Он же для смесей углеводородов обнаружил наряду с резкими кольцами дифракции и весьма размытые, которые он приписал молекулам, не участвующим в формировании ориентированных рядов молекул равной длины, ввиду несоответствия их размеров (длины) параметрам образующейся решетки. Трия, исследуя на поверхности золотой фольги моно- и бимолекулярные граничные слои жирных кислот, спиртов, воска и других веществ, обнаружил вертикальную ориентацию молекул и меандровидное строение их углеродных цепей. Им же были сделаны интересные наблюдения по «старению» граничных слоев, происхождению случайных «загрязнений» поверхности металла и решен вопрос о характере ориентации двухосновных карбоновых кислот (стр. 207).

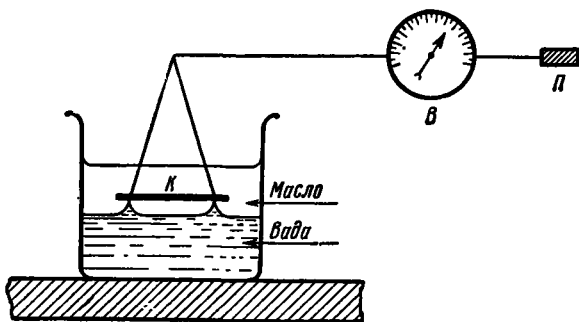


Рис. 159. Схема измерения поверхностного натяжения на границе масло — вода методом отрыва кольца K ; B — шкала торсионных весов, Π — противовес.

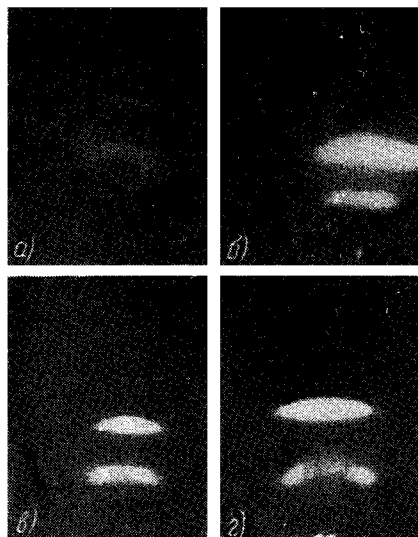


Рис. 160. Электронограммы, показывающие влияние длины цепи молекулы жирной кислоты на степень ориентации: a — миристиновая кислота ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$); b — пальмитиновая ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$); c — стеариновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$); $г$ — октакозановая ($\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{COOH}$).

Перечисленная группа электронографических исследований граничных слоев стоит во главе значительного ряда последующих работ в этой области [232—240], в которых результаты, полученные пионерами электронографии граничных слоев, были подтверждены и значительно расширены. Основные выводы из этих работ могут быть резюмированы следующим образом:

1) Нормальные жирные кислоты, спирты, эфиры, металлические мыла, растворы этих веществ в неполярном масле, а также и натуральные масла (например, касторовое) способны к образованию на поверхности металла мультимолекулярных граничных слоев с правильно ориентированными молекулами.

2) Молекулы одного и того же вещества на поверхности различных металлов имеют различную степень ориентации: от резко выраженной до почти полного ее отсутствия. Количественного критерия степени ориента-

ции пока не найдено. Она условно определяется по характеру электронограмм как «слабая», «средняя» и резко выраженная.

3) Степень ориентации, или, вернее, степень резкости ее отображения на электронограммах, пропорциональна длине цепи (рис. 160).

4) В соответствии с наблюдениями Трия установлено наличие кинетики ориентации. Эти процессы, механизм которых следует, по-видимому, трактовать с точки зрения кинетики адсорбции и переориентации адсорбированных молекул (гл. IX, § 3), текут крайне медленно. Например, тонкая пленка минерального масла, содержащего 6% жирной кислоты, характеризовавшаяся вначале лишь слабой ориентацией молекул, через 14 дней дала электронограмму полной ориентации ([215], стр. 73).

5) Особое внимание было уделено влиянию температуры на ориентацию молекул. Исследование влияния повышения температуры на степень ориентации показало, что для каждой граничной системы может быть указана характеристическая «температура дезориентации» T_d .

Для химически неактивных металлов (Pt, Au) эта температура меньше температуры плавления вещества в массе T_m ; для химически активных металлов (Zn, Cd) $T_d > T_m$. Последний факт ясно указывает на то, что образующиеся при топохимической реакции молекулы металлического мыла остаются довольно прочно связанными с кристаллической решеткой металла или его окисла, на поверхности которого произошла реакция.

Для спиртов, эфиров и металлических мыл $T_d \approx T_m$ и, следовательно, не зависит от природы металла. При физической адсорбции нагревание поверхности выше T_d освобождает ее от адсорбционного слоя (поверхность становится гидрофильной вследствие испарения молекул граничного слоя); в случае хемосорбции эта операция не изменяет свойств поверхности — она остается гидрофобной, так как граничный слой, химически связанный с ней, не испаряется, а его наружная CH_3 -поверхность не смачивается водой.

Температура дезориентации для металлического мыла при прочих равных условиях различна в случаях возникновения граничного слоя мыла в результате топохимической реакции на поверхности металла и при нанесении на поверхность металла мыла, заранее приготовленного химическим путем. Во втором случае T_d всегда выше.

Перечисленные наблюдения над течением топохимических реакций образования граничных слоев карбоновых кислот на поверхности металла и результаты исследования их термодинамических свойств были использованы (особенно Боуденом и его сотрудниками) для аргументации «химической теории» граничной смазки (гл. IX). Как уже указывалось, эти же данные послужили основанием М. М. Хрущеву и Р. М. Матвеевскому для разработки температурного метода оценки предельной смазочной способности машинных масел.

Таким образом, применение рентгеновских и электронных лучей к исследованию граничных слоев принесло бесспорные доказательства кристаллического мультимолекулярного строения граничных слоев, весьма близкого к строению монокристаллов соответствующих веществ.

Изучение ориентации полярных молекул на поверхности твердой фазы помимо дифракционных методов другими косвенными методами позволило выяснить некоторые их физические, например электрические, свойства.

Так, П. И. Лукирский и А. В. Ечеистова-Иоффе произвели измерения скачка электрического потенциала на границе между металлическим диском (предварительно позолоченным и отполированным) и воздухом

([241]; см. также [163], стр. 131). Авторы стремились установить те изменения межфазного потенциала, которые вызываются присутствием на металлической поверхности граничных слоев стеариновой кислоты предельно малой толщины в одну — три молекулы. Применялся фокусированный пучок α -частиц Po . Координаты участков поверхности, для которых производились измерения, устанавливались и при необходимости воспроизводились с помощью микрометрических измерений. Полученные результаты:

Число молекулярных рядов (по расчету)	$\Delta\epsilon$, мВ		
	щелочной характер поверхности	подкисленная поверхность	на поверхности воды
1	+134	—140	—390
2	+ 12		(Фрумкин)
3	+ 86		

Эти данные позволили авторам вычислить электрический момент молекулы стеариновой кислоты; принимая площадь ω , приходящуюся на одну молекулу, равной $16 \text{ \AA}^2$ (по Трия), они получили $\mu = 0,5 \cdot 10^{-19} \text{ CGSE}^*$.

Таким образом, полученные результаты также свидетельствуют о наличии ориентации молекул. Менее ясен вопрос о величине электрического момента.

Дело в том, что рентгенографически найденная величина ω для металлов ($16 \text{ \AA}^2$), которой и пользовались авторы при вычислении μ , меньше соответствующей величины для поверхности воды: по Ленгмюру она равна $22 \text{ \AA}^2$, по Адаму $20,5 \text{ \AA}^2$ (**). Обычно подобные расхождения объясняют большим наклоном молекул на поверхности воды, обуславливающим кажущееся увеличение поперечника конечной группы молекулы (рис. 161). С этой точки зрения молекулы стеариновой кислоты в большей степени наклонены на поверхности воды, чем на поверхности металла. Тогда результирующий относительно поверхности электрический момент молекул должен быть больше для металла, чем для воды. Расчеты привели, однако, к более низким цифрам.

Кроме того, ряд трудностей возникает, например, при трактовке результатов измерений скачка потенциала (близкого к нулю) для бимолекулярного» слоя. Если даже допустить наличие над монослоем одиночных молекул, то остаются неясными причины их устойчивой

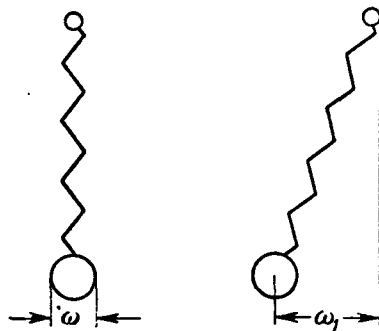


Рис. 161. Наклон оси адсорбированной молекулы может имитировать увеличение поперечника ее головной группы.

*) Другими методами для стеариновой кислоты дипольный момент был найден равным $1,74 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$ [242].

**) Следует заметить, что вообще молекулярные размеры, полученные из данных рентгеновского анализа, как показывают результаты ряда работ, систематически получаются ниже соответственных размеров, найденных методами капиллярной химии.

зеркальной ориентации. Вычисления велись для металлической поверхности, принимаемой за плоскость; между тем зеркальная поверхность золота, если даже она соответствует 146 классу, имеет $H_{\text{ср}} \approx 0,02 \mu$. Следовательно, полярные молекулы, «одевающие» микрогеометрический профиль, расположены по отношению к воображаемой касательной плоскости под всевозможными углами, что должно было привести при измерениях к заниженной величине. Возможно, что в этом заключалась причина получения упоминаемых выше низких значений электрического момента молекул.

К работе Лукирского и Ечеистойой-Иоффе близко примыкают измерения, произведенные В. К. Пласкеевым в лаборатории автора. В этой работе (§ 10) тем же методом измерения скачка межфазного потенциала исследовалась миграция молекул граничных слоев жирной кислоты по поверхности полированной пластины. При этом в некоторых случаях были отмечены периодические изменения потенциала, которые можно связывать с послойной миграцией молекул мультимолекулярного слоя.

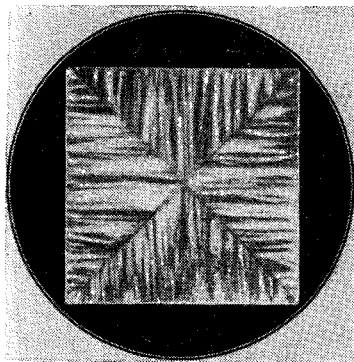


Рис. 162. Фигуры ориентированного роста кристаллов салола.

Доказательством ориентации полярных молекул на поверхности металла и образования при этом системы двумерных кристаллов, способных выполнять роль зародышей в процессе объемной кристаллизации, является обнаруженное П. В. Денисовым в лаборатории автора [243] образование молекулами жирных кислот волокнистых текстур роста.

Подобные явления ортотропизма хорошо известны в кристаллофизике *): если на твердой поверхности, граничащей с раствором или расплавом, образуются центры кристаллизации (элементарные кристаллические агрегаты), то после того, как эти первичные поверхностные кристаллиты в процессе их роста приходят в боковые соприкосновения, им остается лишь одно возможное направление дальнейшего роста — нормально к твердой поверхности, в глубь объема. При кристаллизации в таких условиях, согласно принципу отбора Гросс-Мэллера**), выживают лишь те кристаллы, которые ориентированы своей длинной осью перпендикулярно к плоскости прикрепления кристаллов.

Иллюстрацией этих явлений может служить следующий опыт с кристаллизацией салола***). Небольшое количество салола расплавляют между предметным и покровным стеклом, но так, чтобы вещество слегка выступило за края покровного стекла. После остывания препарата до комнатной температуры и, следовательно, переохлаждения расплава быстро проводят острием иглы (предварительно «зараженной» прикосновением

*) См., например, А. В. Ш у б н и к о в, Основы кристаллографии, изд. АН СССР, 1940, стр. 420.

**) Этот принцип лежит в основе ряда современных методов выращивания монокристаллов: при начальном конкурентном росте ряда мелких кристаллов впоследствии выживает и развивается лишь один из них. Объяснение заключается в условиях ориентации кристаллов и возможностях развития граней.

***). Сложный эфир фенола и салициловой кислоты: $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_5$; кристаллизуется в иглах.

к твердым кристаллам салол) по всем четырем сторонам покровного стекла. Игла оставляет по краям стекла значительное число мельчайших кристалликов салол и их обломков, играющих роль зародышей кристаллизации, которая в указанных стерических условиях может происходить лишь в узкой щели между стеклами в четырех направлениях, перпендикулярных к четырем ребрам покровного стекла. В итоге образуется текстура, фотография которой приведена на рис. 162.

Денисовым были проделаны следующие эксперименты [243].

Разборная прямоугольная формочка емкостью около 1 см^3 , собранная из пяти стальных блоков (концевых мер) с зеркальными и тщательно очищенными поверхностями (рис. 163), заполнялась до краев расплавленной миристиновой кислотой. После этого она закрывалась сверху шестым таким же блоком и охлаждалась до комнатной температуры. Если затем осторожно разобрать формочку, что осуществляется очень легко, то

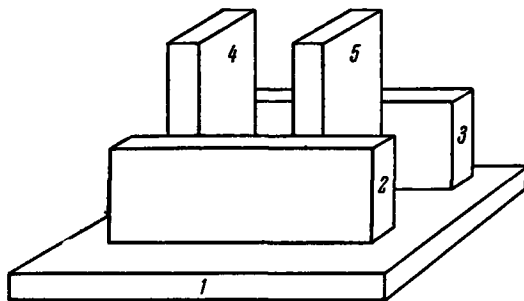


Рис. 163. Схема сборки кубической формочки из стальных плиток 1, 2, 3, 4, 5.

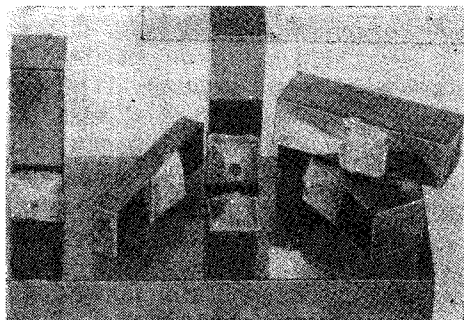


Рис. 164. Образование волокнистых текстур роста при кристаллизации миристиновой кислоты в разборной стальной формочке.



Рис. 165. Контрольный опыт с чистым неполярным парафином, не способным к образованию на поверхности металла ориентированных граничных слоев.

оказывается, что на поверхности каждого из блоков имеется правильная четырехгранная пирамида твердой миристиновой кислоты с ясно выраженным волокнистым строением (рис. 164).

При повторении этого эксперимента с весьма чистым неполярным парафином после разъединения блоков на их поверхности никогда не удастся получить пирамидальных фигур, а образуется кубик парафина (рис. 165) со вполне гладкими гранями, лишенными всяких видимых признаков структуризации; металлические поверхности при этом выглядят совершенно чистыми.

Если с помощью тонкого лезвия выделить из формочки блок миристиновой кислоты, не позволяя ему разделиться на пирамидальные

фигуры, а затем разрезать параллельно одной из граней, то получается структура, приведенная при небольшом увеличении на рис. 166; на этом же рисунке приведена фотография разреза блока парафина.

Объяснение этих явлений заключается в следующем: граничный слой миристиновой кислоты, присутствующий на каждой из шести металлических поверхностей, вызывает, как система двумерных кристаллических зародышей, ориентированную кристаллизацию вещества в объеме; в то же время для неполярного парафина эти явления не наблюдаются, так как он не способен к образованию ориентированных квазикристаллических граничных слоев.

Полная симметрия фигур роста кристаллов жирной кислоты показывает, что их образование началось на металлических поверхностях, развивалось по нормальям к ним и происходило для всех шести граней

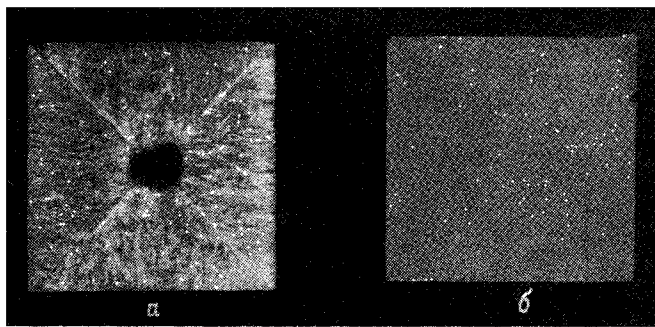


Рис. 166. Разрез блока миристиновой кислоты (а) и неполярного парафина (б). $\times 9$.

куба с равными скоростями. Только при этих условиях равного контактного ориентирующего действия со стороны шести граней куба могла возникнуть симметричная система текстур в виде шести правильных пирамид, вершины которых совпадают с центром куба, а основания — с его гранями. Таким образом, общие для каждой пары смежных пирамид боковые грани являются поверхностями контакта двух текстур параллельно ориентированных игольчатых кристаллов при угле «встречи» (между длинными осями кристаллов) в 90° . Эти поверхности, как обладающие относительно низкой энергией связи, должны легко разделяться.

Ориентирующее действие граничных слоев полярных молекул на кристаллизацию вещества в объеме может быть использовано для получения модели кристаллического строения граничного смазочного слоя.

Интересные результаты при исследовании явлений ориентации были получены Фивегом с сотрудниками [152, 199]. Особое значение разработанного им метода измерения выпрямляющего действия граничных слоев (стр. 183) для понимания молекулярного механизма смазки заключается в возможности одновременного исследования явлений ориентации молекул и параметров трения, что позволяет установить связь между ними; кроме того, весьма существенно, что измерения легко удается вести на реальных фрикционных парах в различных условиях нагрузок и числа оборотов.

На рис. 167 и 168 приведена зависимость силы выпрямленного тока от числа оборотов вала. Из этих кривых следует:

1) Наличие ненасыщенных соединений существенно изменяет вид кривой $I=f(n)$: максимальная величина выпрямленного тока возрастает почти вдвое (рис. 167) и сильно возрастает также «ширина» эффекта (интервал чисел оборотов, в пределах которого наблюдается эффект выпрямления тока).

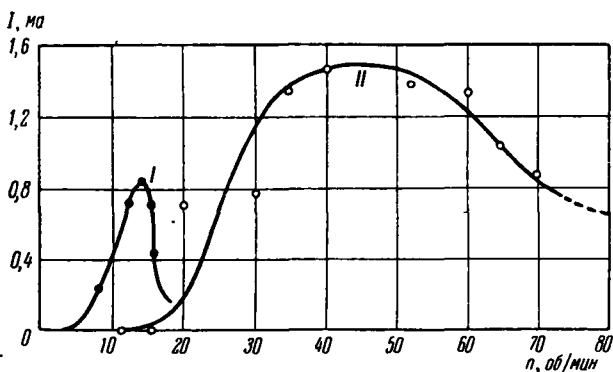


Рис. 167. Зависимость выпрямленного тока от числа оборотов вала. I — неполярное масло; II — граничный смазочный слой содержит полярные присадки.

2) «Эффект ориентации» растет с увеличением нагрузки, и максимум кривой при увеличении нагрузки смещается в сторону больших скоростей вращения (рис. 168).

3) При увеличении скорости вращения вала «эффект ориентации» исчезает. Этот результат может быть объяснен с точки зрения возникновения гидродинамического трения. Как известно, по мере увеличения числа

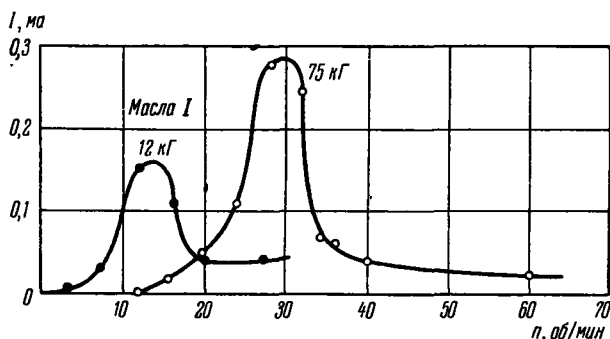


Рис. 168. Кривые $I = f(n)$ (см. рис. 167) для разных нагрузок.

оборотов вала его начальный эксцентриситет относительно цапфы постепенно ликвидируется; образующийся гидродинамический слой характеризуется сравнительно большой толщиной, расположением осей молекул, тангенциальным направлением потока, и, следовательно, отсутствием асимметрии проводимости. Электропроводность слоя при этом понижается или даже становится равной нулю.

Результаты одновременных измерений «эффекта ориентации» и момента силы трения M сопоставлены на рис. 169. Из этих кривых

вытекает важное заключение: минимум трения совпадает с максимумом ориентации молекул. Кривые $M=f(n)$, по нашему мнению, интересны также и тем, что дают представление о характере зависимости между силой трения и толщиной смазочного слоя в переходном режиме от граничного к гидродинамическому (гл. IX, § 5).

Исключительно интересные явления образования правильно ориентированных на поверхности стекла или металла мультимолекулярных граничных слоев жирных кислот и их мыл, содержащих сотни и даже

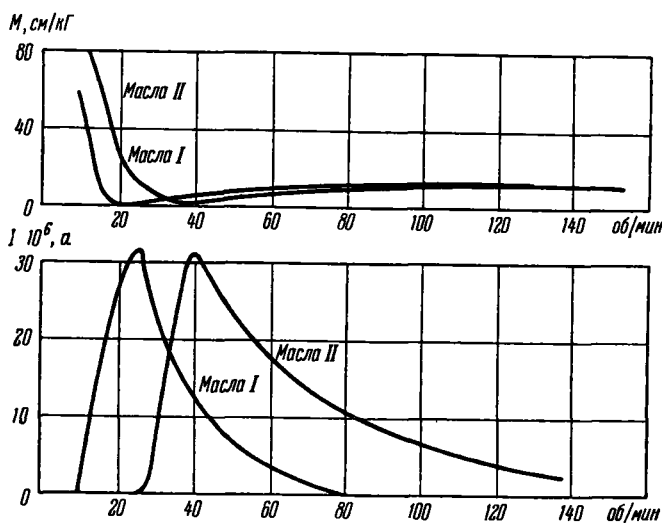


Рис. 169. Кривые Фивега, иллюстрирующие совпадение минимума момента сил трения с максимумом «эффекта ориентации» молекул в граничном смазочном слое.

тысячи молекулярных рядов, были описаны Ленгмюром и Блоджет. Некоторые свойства и метод получения таких слоев охарактеризованы ниже (гл. XI, § 2).

Перечисленные выше явления касались главным образом ориентации цепных молекул, имеющих один активный центр на одном из их полюсов. Рассмотрим теперь другие случаи ориентации молекул при адсорбции.

Положение активных центров в углеродной цепи нитевидных молекул, способность цепей к деформациям и, наконец, условия существования при адсорбции (температура, давление и поверхностная концентрация) определяют различные формы ориентации молекул на твердой поверхности.

Бездипольные молекулы углеводородов ориентируются, например, так, что их оси лежат в плоскости, касательной к поверхности твердого тела (рис. 170, а). Этот случай ориентации молекул на твердой поверхности, неоднократно отмечавшийся рядом исследователей, характеризуется наиболее слабым адсорбционным взаимодействием молекул или даже его отсутствием. Лежащей ориентации молекул и текстуризации граничных слоев могут способствовать гидродинамические факторы, внешнее давление, характер относительного перемещения твердых поверхностей (притирание) и другие подобные же причины. Лежащая ориентация неполярных

молекул ввиду малости энергии их связи с твердой поверхностью может быть легко нарушена тепловым движением или механическим воздействием.

К горизонтальной ориентации способны и полярные цепные молекулы, имеющие на обоих своих концах полярные группы. Таковы, например, двухосновные жирные кислоты $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (рис. 170, б, в).

Трия и Моц [244] электронографически доказали наличие горизонтальной ориентации таких молекул на поверхности золота. Аналогичные результаты были получены с указанными веществами и другими авторами (Ребиндер, Таубман, Дерягин и другие).

Можно предполагать, что подобные молекулы, имеющие гибкие цепи, в случаях адсорбционной фиксации их концевых групп активными центрами твердой поверхности, находящимися на расстоянии друг от друга, меньшем длины молекулы, способны принимать «мостовую», изогнутую конфигурацию цепи (рис. 170, в). Граничный слой при такой форме ориентации молекул должен был бы обладать значительной упругостью на сжатие.

В случаях расположения активного центра посередине цепной молекулы наблюдаются особые формы адсорбционного адаптирования молекул

(рис. 171). Обе ветви цепи могут занимать различное угловое положение (углы α , β на рис. 171) относительно нормали к поверхности, проходящей через активный центр молекулы. В конденсированных молекулярных рядах ветви углеродной цепи, очевидно, должны размещаться параллельно друг другу (рис. 171, з), занимая вертикальное или наклонное положение. Именно такой вид ориентации на поверхности

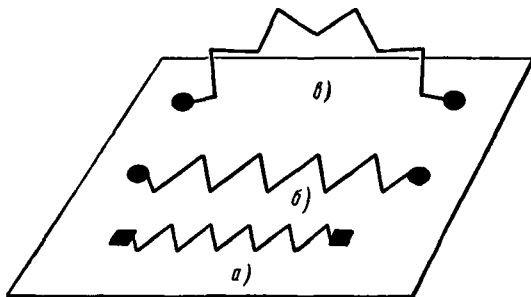


Рис. 170. Схема лежащей ориентации цепных молекул на плоскости; а — молекула неполярного углеводорода, квадратики обозначают концевые неполярные группы, например CH_3 ; б и в — молекулы, имеющие на полюсах активные центры (обозначены кружками); в — «мостообразная» форма ориентации.

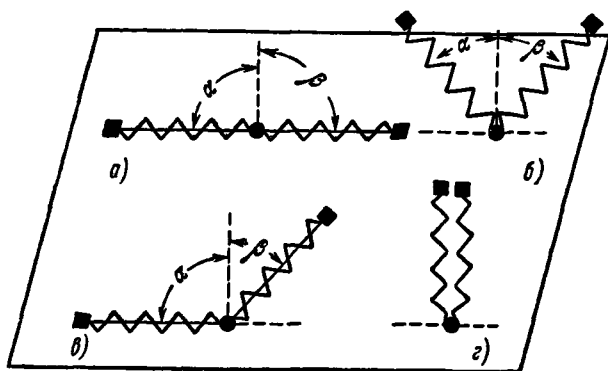
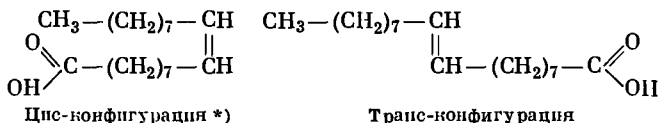


Рис. 171. Возможные случаи адсорбционного адаптирования молекулы, имеющей один активный центр, расположенный посередине ее углеродной цепи (обозначения те же, что и на рис. 170).

металла молекул мыл жирных кислот и двухвалентных металлов в слоях Блуджет — Ленгмюра был рентгено- и электронографически доказан рядом исследователей [245—248].

Укажем, наконец, еще на один сравнительно простой случай ориентации при адсорбции, наблюдаемой, в частности, для насыщенных жирных

кислот, молекулы которых содержат два активных центра: один на конце, а другой где-либо по длине углеродной цепи. Практически важным примером таких молекул может служить олеиновая (элаидиновая) кислота:



При адсорбции олеиновой кислоты возможны различные формы ориентации (рис. 172), соответствующие переходам от одной изомерной конфигурации к другой.

Более сложные молекулы также способны к ориентации. Например, триглицериды (трипальмитин-стеарин-миристин), как показал Трия [249],

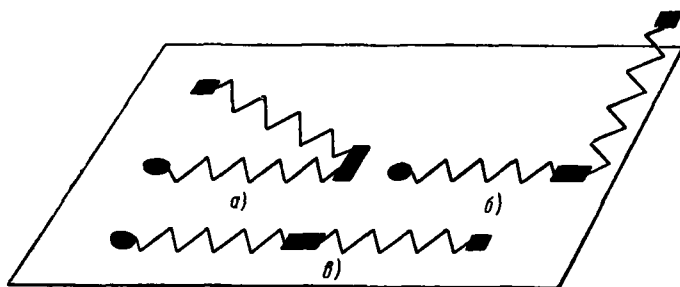
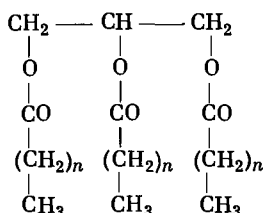


Рис. 172. Схема изменений цис-конфигурации олеиновой кислоты (а) при ее адсорбции на плоской поверхности и изомерном переходе к транс-конфигурации (элаидиновой кислоты, б). Прямоугольники обозначают двойную связь $\text{C}=\text{C}$.

энергично ориентируются на поверхности металлов. Т-образные молекулы этих эфиров имеют три углеродные цепи, связанные на их концах трехчленным остатком глицерина:



Следовательно, каждая молекула имеет три активных центра ($-\text{O}-\text{CO}-$), расположенных у связанных между собой концов углеродных цепей. В соответствии с такой структурой молекул, как рентгенографически показал Трия, и происходит образование ориентированных слоев на поверхности металла (рис. 173).

Необходимо подчеркнуть интересную способность очень многих веществ образовывать кристаллически правильные слои на поверхности твердого тела под действием небольших давлений и легкого притирания (см. гл. XI, § 2). Например, сало, краповая замазка, консистентные смазки, нанесенные между двумя металлическими пластинами и растертые при

*) Имеются, впрочем, данные, которые противоречат этой схеме; см., например. [103], стр. 71.

небольшом давлении в тонкий слой, дают интенсивные лауэграммы [249]. При этом образуются слои, содержащие до 200 молекулярных рядов. Для смесей веществ получаются два или даже три спектра, что указывает на раздельную кристаллизацию веществ при механических воздействиях. Образования кристаллических граничных слоев при растирании наблюдаются и для жидких смазок, каковы, например, вазелиновое масло, олеиновая кислота и т. д.

Эти явления, по-видимому, следует считать достаточно общими, так как они наблюдаются для прокатанных металлов, тянутого стекла, пленок каучука и т. д.; известно, что жидкости с асимметричными молекулами под действием давлений или натяжений образуют более или менее совершенную ориентированную структуру, обуславливающую двойное лучепреломление.

Явления ориентации — общее свойство асимметричных молекул, входящих в состав смазочных масел, вне зависимости от их полярности. Наличие полярных молекул, однако, интенсифицирует эти процессы.

В случае сложных смазочных смесей прежде всего селективно адсорбируются и ориентируются полярные молекулы. Этот процесс довольно сложен, так как при этом происходит раздельная поверхностная кристаллизация полярных компонентов, имеющих молекулы различной длины и конфигурации. Весьма вероятно, что при формировании мультимолекулярного граничного слоя происходит чередование адсорбции молекул различных видов. Неактивные молекулы оттесняются в периферические области такой слоистой структуры, где они также приобретают закономерное расположение.

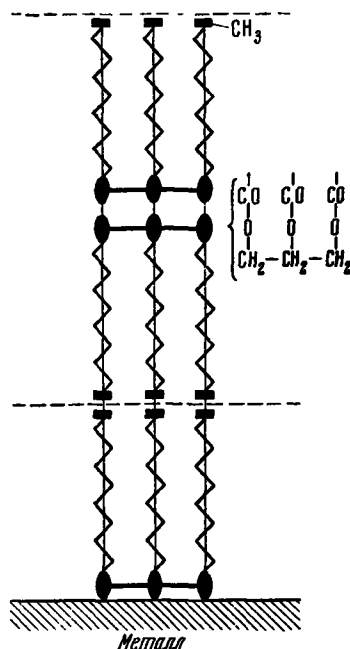


Рис. 173. Схема ориентации жиров (триглицеридов) на поверхности металла.

§ 5. АДАПТАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПРИ АДСОРБЦИИ

Переход молекулы при ее адсорбции из объемной, например жидкой, фазы на поверхность твердого тела связан с резким изменением условий ее существования *). Совершая в объеме тепловое беспорядочное движение и находясь под всесторонним влиянием молекулярных полей соседних молекул, молекула при адсорбции подвергается одностороннему действию сильного локального поля, способного нарушить распределение ее зарядов и, следовательно, изменить ее структуру. Так, например, адсорбционное адаптирование полярных молекул жирных кислот на поверхности металлической решетки выражается в ориентации молекул при адсорбции. Этот процесс связан с деформацией карбоксила, приводящей к двум видам ориентации электрического момента — положительной и отрицательной,

*) Явления адсорбционного адаптирования молекул экспериментально (спектроскопически) и теоретически были изучены в большой серии работ А. Н. Теренина и его школы.

в зависимости от знака напряженности микрополя на данном участке поверхности.

Как показывают наблюдения, при ван-дер-ваальсовой адсорбции на поверхности металла тех же жирных кислот и их мыл может происходить любопытное явление опрокидывания молекул с поворотом их на 180° . Такая гипотеза была высказана В. Гарди при объяснении латентного периода трения (гл. IX, § 10.2), а также использована Б. Дерягиным при теоретической трактовке этих явлений. Эти представления были расширены Ахматовым, предположившим, что латентный период трения объясняется не только опрокидыванием молекул, но также и переходами молекулярных цепей при адсорбции от поворотных изомерных изогнутых форм к вытянутым транс-конфигурациям.

Более убедительным свидетельством способности молекул к такого рода «переориентациям» являются наблюдения Блоджет и Ленгмюра. Эти авторы обнаружили (гл. XI, § 2), что при нанесении мультимолекулярного слоя стеарата Ва на металлическую поверхность происходит обращение целых молекулярных слоев, причем такой процесс для части слоев происходит даже дважды.

Все эти явления можно объяснить с точки зрения неустойчивости начального состояния адсорбционной ориентации. Действительно, если молекула в силу тех или иных причин, например случайно, оказалась «экзотропно» ориентированной на твердой поверхности (головной группой наружу), то такое ее положение будет явно неустойчивым, т. е. активная группа, несущая электрический момент, окажется отделенной от поверхности металла неполярной цепью. При малейшем нарушении равновесия должен возникнуть вращающий момент, который повернет молекулу (при отсутствии стерических препятствий) на 180° , т. е. таким образом, что ее полярная группа вступит в непосредственное контактное взаимодействие с твердой поверхностью.

Если, однако, в таком состоянии устойчивого адсорбционного равновесия молекула окажется под влиянием поля более сильного сорбента, то происходит ее «пересадка» на новую более активную поверхность. Так, Ахматов обнаружил, что удобным и надежным методом очищения твердых поверхностей от адсорбционных слоев органических молекул может служить протирание их высокодисперсным активным сорбентом, например пылью активированного угля (гл. XI, § 1).

Процессы, происходящие в молекулах при адсорбции, которые можно охарактеризовать как приспособление молекул к новым условиям существования, составляют значительную группу явлений, еще далеко не полно изученную. Контактная аккомодация молекул имеет много ступеней: от едва заметной поляризации, например аргона на инертном адсорбенте (стекле), до почти химической связи, например кислорода на Pt ([104], стр. 227).

У органических молекул эти явления особенно разнообразны, будучи одним из источников их полиморфизма. Таковы, например, превращения фумаровой кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ на поверхности Pt в изомерную ей малеиновую, дегидратация спиртов на окислах Zn и т. д. В подобных случаях адсорбцию следует рассматривать как предкаталитическую фазу процесса.

Несомненно, что физико-химические превращения цепных полярных молекул компонентов смазок на металлических поверхностях не ограничиваются лишь их поляризацией и различными видами ориентации.

Эти важные для теории и практики контактных явлений процессы ждут еще своего исследователя.

§ 6. ФОРМИРОВАНИЕ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ

Как указывалось выше, насыщенные жирные кислоты построены из координационных димеров. С другой стороны, выше приводился ряд данных, свидетельствующих о том, что первый, ближайший к поверхности элементарный адсорбционный слой таких веществ построен таким образом, что с металлом непосредственно связаны полярные группы молекул. Можно, следовательно, думать, что этот слой мономолекулярен. Примирить эти два, по-видимому, бесспорных факта, рассматривая вопрос о механизме формирования первичного адсорбционного слоя, можно, приняв по крайней мере одно из трех следующих допущений.

1) Раствор в неполярной среде полярного вещества наряду с димерами последнего содержит и небольшое количество одиночных молекул, которые селективно адсорбируются ввиду их более высокой по сравнению с димерами энергии взаимодействия с твердой поверхностью. Наличие такой незначительной диссоциации димеров в растворе, учитывая их тепловые соударения, представляется вероятным.

2) Энергия взаимодействия металлической поверхности с карбоксильной группой молекулы приблизительно вдвое выше энергии взаимодействия карбоксиллов в димерах. Поэтому можно допустить, что в адсорбционном поле квадрупольная группа димера подвергается деформации (перераспределению зарядов), которая приводит к его разделению на две молекулы *).

3) Можно, наконец, предположить, что первичный слой формируется из димеров, которые адсорбируются как квадруполь, не разделяясь на молекулы, и при этом деформируются так, что обе углеродные цепи располагаются параллельно друг другу и приблизительно нормально к поверхности [250] (рис. 174).

Отдать предпочтение той или другой из этих гипотез в настоящее время затруднительно. Нам представляются более вероятными первые две, которые, кстати сказать, не исключают одна другую.

Рассмотрим процесс формирования первичного мономолекулярного слоя, считая, например, что происходит адсорбция одиночных молекул. Пусть этот процесс течет на поверхности одного из кристаллических зерен металла, которая представляет собой ионную решетку, погруженную в электронную жидкость. Такую поверхность в самом первом приближении можно моделировать, как это предлагалось еще Герцфельдом, в виде плоскости с закономерным расположением правильно чередующихся центров электростатического притяжения положительного и отрицательного знака.

Полярные молекулы, например жирной кислоты, совершая тепловое движение в газовой или жидкой среде, встречаются с поверхностью металла, как с твердой стенкой бесконечно большой массы. Эти тепловые удары

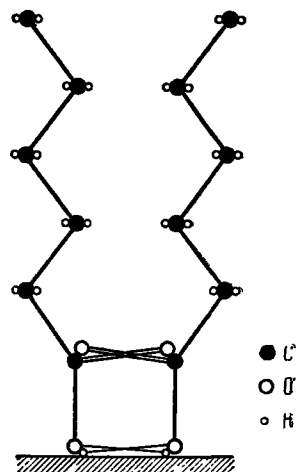


Рис. 174. Схема адсорбции димера карбоновой кислоты на поверхности металла.

*) Разделение димеров жирных кислот на одиночные молекулы имеет место и на поверхности жидкости, например воды (§ 10).

могут быть упругими или неупругими. В последнем случае, когда молекула обращена к поверхности своим полярным концом, она фиксируется одним из центров притяжения и при этом ориентируется приблизительно вертикально относительно поверхности. Механизм этого процесса можно себе представлять следующим образом (рис. 175).

Приближаясь к поверхности кристаллического зерна, полярная молекула подвергается действию его молекулярного поля. При этом в полярной группе молекулы происходит перераспределение зарядов. Одновременно дипольные группы молекул подвергаются действию вращающего момента (рис. 175, а), и поэтому молекулы полностью или частично ориентируются по направлению поля уже на подходе к твердой

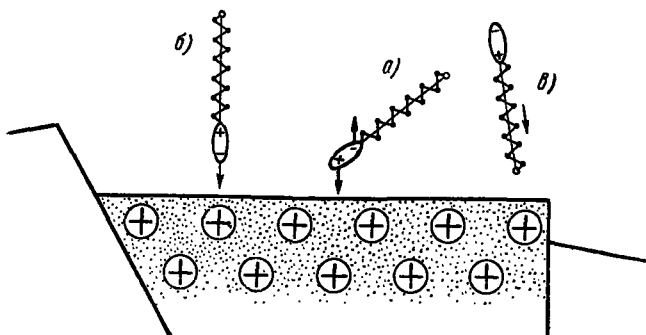


Рис. 175. Схема ориентации полярных молекул при адсорбции на поверхности металлического зерна. а — полярная группа приближающейся молекулы подвергается в силовом поле поверхности действию вращающего момента; б — молекула уже ориентирована силовым полем поверхности и приближается к ней с ускорением; в — молекула приближается к поверхности, будучи обращена к ней своей неполярной цепью. Она будет «неправильно» (неустойчиво) адсорбирована поверхностью.

поверхности. Ввиду неоднородности поля и изменения его градиента по длине молекулы процесс, как известно, не ограничится только ориентацией в поле: молекулы (вернее, их полярные группы) будут находиться под непрерывным действием аттракционных сил и, следовательно, должны перемещаться по направлению к источнику поля — твердой поверхности.

В подобных условиях молекула приближается к поверхности с ускорением и, наконец, наносит ей удар. Такой удар по аналогии с явлениями макроскопической механики называется неупругим, если молекула отдает поверхности большую часть своей кинетической энергии и при этом фиксируется (адсорбируется) ее центром притяжения. Если же молекула при ударе обращена к поверхности своим неполярным концом или же удар наносится в области относительно низкого значения потенциала поля, то акт взаимодействия является упругим. Возникающие при этом силы сообщают молекуле ускорение противоположного знака, и она вновь уходит в объем. В условиях статистического преобладания неупругих ударов число молекул, фиксированных и устойчиво ориентированных поверхностью, со временем растет.

Необходимо, впрочем, подчеркнуть, что представления «фиксации» молекул при адсорбции и «устойчивости» их ориентации являются весьма

условными. Адсорбированная молекула в значительной степени теряет присущую ей в объеме подвижность. Ограничения подвижности прежде всего накладываются за счет перехода молекулы в граничное состояние двух измерений.

При этом подвижность сохраняется в тем большей степени, чем выше температура, ниже степень насыщения мономолекулярного слоя и вообще чем меньше стерические препятствия движениям молекулы в граничном объеме. Эти препятствия могут возникнуть, во-первых, со стороны микрогеометрических профилей твердых поверхностей и, во-вторых, со стороны молекул как одноименных (насыщение монослоя,

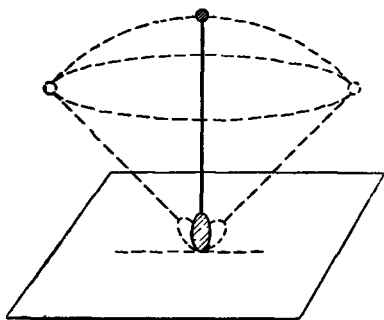


Рис. 176. Возвратно-поступательные тепловые колебания углеродной цепи молекулы карбоновой кислоты.

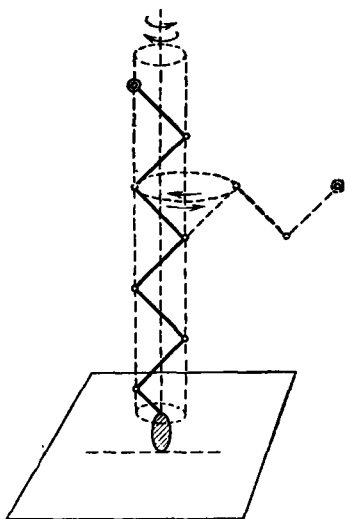


Рис. 177. Ротационные колебания относительно оси симметрии цепи, крутильные качания ветви поворотного изомера молекулы.

мультимолекулярные структуры), так и молекул иной природы. Ограничения подвижности являются наибольшими во всех случаях образования мультимолекулярных структур, начиная с различных видов ассоциаций и кончая сетчатыми структурами с перекрестными связями между углеродными цепями, особенно при образовании в граничных слоях в результате химической реакции сложных молекул (например, эстолидов) и их объединений.

Явления подвижности нитеобразных молекул рассмотрены выше, в связи с вопросами их структурной механики (гл. III и IV), а также будут рассмотрены ниже, в связи с явлениями двумерной миграции молекул (§ 10). Здесь мы лишь перечислим основные данные о подвижности цепных молекул.

1. В начальных фазах насыщения первичного мономолекулярного слоя углеродные цепи молекул, фиксированные на свободной поверхности металла лишь одним своим полярным концом, совершают энергичные тепловые колебания (рис. 176), амплитуда которых убывает с понижением температуры и увеличением насыщения слоя.

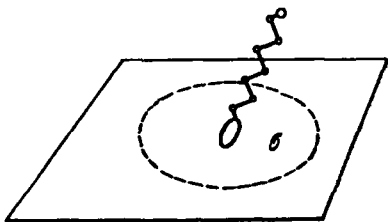


Рис. 178. Полярная молекула, адсорбированная на поверхности металла, способна к тепловым перемещениям в пределах изопотенциальной площадки σ адсорбционного микрополя.

2. Помимо этого типа движения атомы и атомные группы молекул, например CH_2 , совершают также ротационные колебания (рис. 177).

3. Очень вероятно, что полярная группа молекулы не иммобилизована на кристаллической поверхности, а также способна к небольшим флуктуационным перемещениям в пределах микрообласти максимума притяжения (рис. 178). Подобного рода флуктуации контакта молекулярных цепей с твердой поверхностью считаются вероятными; они принимаются, например, в теории трения резины (Бартенев), подтвержденной экспериментально.

4. Несомненно, что адсорбированные молекулы способны к двумерной миграции на поверхности металла. Переходя от приближенной схемы

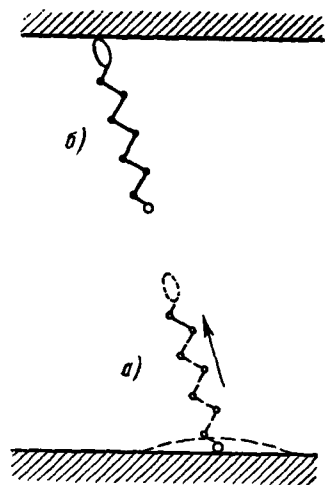


Рис. 179. Схема перехода (перебрасывания) неустойчиво адсорбированной молекулы (а) с одной из поверхностей фрикционной пары (вследствие тепловых флуктуаций поверхности) на смежную в состоянии устойчивой ориентации и адсорбции (б).

поверхности металлического монокристалла Герцфельда к более точной картине поверхностного распределения электронной плотности и потенциала поля (рис. 33), можно показать, что механизм этих явлений заключается в тепловых перемещениях вдоль эквипотенциальных уровней поверхности, а также в переходах молекул с одного энергетического уровня на другой, смежный с ним.

5. Как это вытекает из работ Ленгмюра, Гарди и Дерягина (гл. XI, § 2), возможно также переопрокидывание молекулы путем поворота ее оси на 180° при переходе к более устойчивому состоянию ориентации. Мы считаем также вероятным переход (перебрасывание) таких неустойчиво ориентированных молекул в граничном щелевом пространстве с одной поверхности на другую (рис. 179).

Возвращаясь к процессу формирования первичного монослоя, следует иметь в виду, что любое данное состояние слоя надо рассматривать с точки зрения динамического адсорбционного равновесия, иначе говоря, иметь в виду, что одновременно с адсорбцией течет и процесс десорбции. Часть адсорбированных молекул покидает поверхность, что является следствием тепловых флуктуаций как самих молекул, так и адсорбировавшей их поверхности: поверхность «выбрасывает» в объем адсорбированную молекулу, аналогично тому как вибрирующая упругая пластина подбрасывает, например, частицы песка. Таким образом, «время оседлости» адсорбированных молекул *) ограничено. Путем тепловых соударений и за счет передачи энергии со стороны твердой поверхности происходит «испарение» (десорбция) молекул. Такой процесс молекулярного обмена между адсорбционным слоем и граничащей с ним объемной (жидкой или газообразной) фазой течет непрерывно при всех состояниях насыщения монослоя и приводит с течением времени к полной замене всех адсорбированных молекул.

Каждое данное состояние равновесия наступает при равенстве числа молекул, адсорбируемых и десорбируемых за секунду элементом поверхности. Если число адсорбированных поверхностью молекул соответствует

*) Имеется в виду ван-дер-ваальсова адсорбция.

их максимально возможной поверхностной плотности *), мономолекулярный слой является насыщенным.

Насыщенный мономолекулярный слой представляет собой двумерный молекулярный агрегат, физико-химические свойства которого могут быть весьма различными. Поскольку эти свойства, представляющие большой практический интерес, зависят от характера взаимодействия полярных молекул с металлом, от межмолекулярных взаимодействий, структуры металла и ряда других факторов, мы их рассмотрим особо в связи с соответственными техническими вопросами (гл. IX). Здесь мы лишь отметим, что в случае ван-дер-ваальсовой адсорбции образование мономолекулярного слоя происходит за счет ориентационного (электрического) взаимодействия дипольных групп (карбоксиллов) с металлом.

Рассматривая поверхность металла с точки зрения схемы Герцфельда, можно предположить, что в насыщенном мономолекулярном слое карбоксильные группы взаимодействуют с правильно чередующимися микрополями кристаллической решетки противоположных знаков (рис. 180).

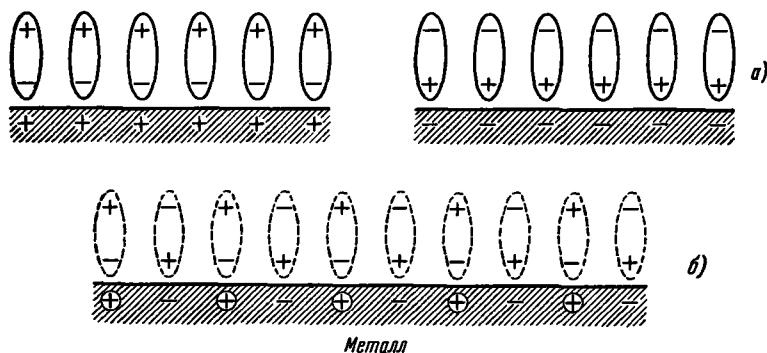


Рис. 180. Схемы ориентации диполей на поверхностях, заряженных положительно или отрицательно (а), и на поверхности металла (б).

По этой причине смежные карбоксильные группы молекул жирных кислот имеют правильно чередующуюся позитивную и негативную ориентацию их электрических моментов. На рис. 181 приведена схема такого взаимодействия, из которой видно, что смежные полярные группы адсорбированных молекул связаны также и между собой силами ориентационного взаимодействия диполей, что должно способствовать повышению прочности подобной структуры.

После образования («созревания») конденсированного мономолекулярного слоя, т. е. после заполнения молекулами всех свободных мест на адсорбирующей поверхности и при достаточно высокой концентрации их в объеме, происходит формирование последующих рядов мономолекулярного граничного слоя. Известно, например, из рентгенографических данных, что такие слои построены в виде ряда параллельных слоев зеркально ориентированных молекул.

Наличием такой структуры и была обоснована хорошо известная идеальная схема граничного слоя как колоды карт, т. е. как слоистой системы идеально правильных молекулярных листов с целым рядом

*) Что, например, для карбоксильной группы на поверхности металла соответствует $\sim 20 \text{ \AA}^2$.

равноценных метильных плоскостей легкого скольжения *). Исходя из этой схемы, до последнего времени считали, что происходит последовательное формирование молекулярных рядов: второго, третьего, четвертого и т. д., причем молекулы четных рядов обращены своими карбоксильными концами наружу (по направлению от поверхности металла к соседней фазе).

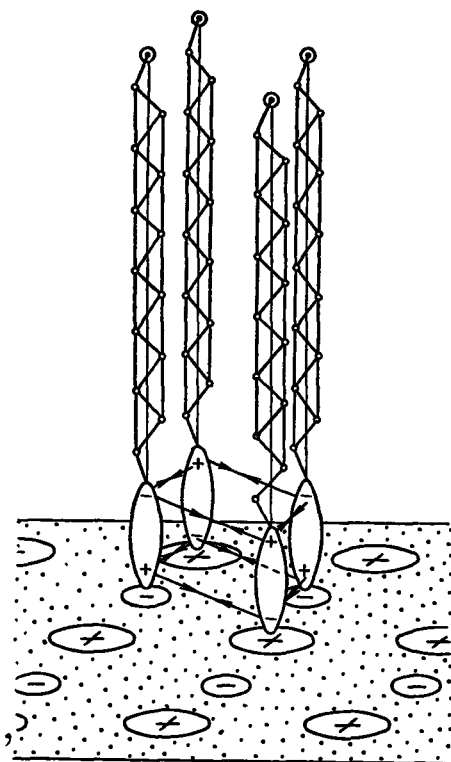


Рис. 181. Схема, поясняющая формирование насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя. Четыре молекулы жирной кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$ адсорбированы в четырех смежных активных центрах металлической поверхности, имеющих различные знаки. Дипольные группы молекул SOOH связаны между собой ориентационными силами.

кул) вообще не существуют. Вслед за насыщением монослоя сразу происходит формирование тримолекулярного, а затем пентимолекулярного и других слоев нечетной кратности. Слои с четным числом рядов молекул могут существовать только при условии наличия в последнем ряду лежащих плашмя димеров.

На основании приведенных соображений можно считать, что в граничных слоях, если только речь идет не о химических или термических эффектах, карбоксильные (и вообще активные) концы молекул никогда не бывают свободными.

Некоторые измерения [241] как будто бы подтверждали существование четных рядов ориентированных молекул, как завершающих структуру граничного слоя. При этом возникало, однако, непреодолимое затруднение с объяснением причин устойчивости такой ориентации. В связи с этим на очередь стал вопрос о механизме образования мультимолекулярного граничного слоя.

Схему этого процесса можно себе представить, основываясь на идее формирования мультимолекулярного граничного слоя из димеров ([5], стр. 136).

В качестве начального условия допустим, что поверхность металла несет насыщенный мономолекулярный слой и, следовательно, с внешней средой граничит совокупностью концевых метильных групп адсорбированных молекул. При таком состоянии поверхности ни разделения димеров, ни адсорбции одиночных молекул не происходит по причине значительной энергии связи димеров и экранирующего действия первичного слоя. Формирование мультимолекулярного слоя течет как накопление и ориентация димеров с последовательным образованием одного ряда димеров за другим.

Такое предположение приводит к заключению, что граничные слои с четным числом вертикально ориентированных (в последнем ряду) молекул

*) Насколько эта идеальная схема соответствует действительности, см. гл. IX, § 4.

Эта схема в свою очередь нуждается в объяснении причин устойчивой вертикальной ориентации димеров в димерных рядах. Действительно, ведь взаимодействие метильного радикала изолированного димера с метильной поверхностью насыщенного слоя слишком слабо для того, чтобы обеспечить вертикальную ориентацию димера, который, таким образом, как будто бы имеет все основания занимать лежащее положение.

Ответ на вопрос о механизме ориентации димеров в граничном слое можно дать, если учесть ярко выраженную склонность подобных молекулярных образований, имеющих нитеобразное строение, к ассоциации с ориентацией димеров параллельно друг другу. Тенденция к ассоциации нитевидных молекул стоит в прямой связи с большой величиной объема молекулярного действия, пропорциональной второй степени длины димера, а условия кристаллизации для подобных веществ особенно благоприятны в обоих направлениях, перпендикулярных к оси димеров; именно поэтому молекулярные агрегаты и кристаллы возникают в виде рядов димеров с параллельным размещением их осей.

Атомные связи двух параллельно размещенных димеров осуществляются по всей их длине лондоновскими силами, действующими между метиленовыми группами CH_2 ; каждая из таких групп взаимодействует с соседними группами смежного димера; эти аддитивно усиленные силы связи имеют место для каждой данной группы CH_2 по всей длине обоих димеров.

Основываясь на этих представлениях, естественно предположить, что вслед за появлением на метильной поверхности отдельных димеров в самых различных состояниях первоначальной ориентации должно происходить образование одиночных «пакетов» димеров (рис. 182, а). По мере роста таких пакетов в направлениях, перпендикулярных к осям образующих их димеров, они примут форму кристаллических лепестков. Нетрудно понять, что такие образования не будут устойчивыми на метильной поверхности монослоя; силами той же дисперсионной природы, аддитивно возрастающими, будут возбуждены моменты, стремящиеся приблизить метильные группы димерного ряда (лепестка) к метильной плоскости монослоя. В результате такого процесса на поверхности монослоя возникает островок ряда ориентированных димеров. Весьма вероятно, что ориентация осей таких изолированных пакетов не будет одинаковой (рис. 182, б); однако по мере увеличения числа первичных островков (пакетов), насыщения слоя и слияния островков имеются все основания ожидать, что ориентация сделается единой и, как показывает ряд общеизвестных данных, близкой к вертикальной. Над насыщенным первичным мономолекулярным слоем, покрывающим поверхность металлического монокристалла, возникнет первый насыщенный вертикально ориентированный ряд димеров (рис. 182, в). Очевидно, что предлагаемая схема формирования элементарных димерных лепестков граничного слоя может быть распространена и на последующие ряды.

В заключение отметим, что формирование граничных смазочных слоев, моно- и мультимолекулярных, как и всякий адсорбционный процесс, конечно, имеет свою кинетику. Ее исследование, пока очень недостаточное, производилось косвенными методами измерения латентного периода трения и адгезии.

Набросанная выше картина адсорбции полярных молекул и образования граничного адсорбционного слоя не отражает ряда важных деталей этого процесса, связанных со строением реальных кристаллических граней металлической поверхности. Имеется, однако, возможность

рассмотреть эту сторону вопроса с точки зрения современной теории роста кристаллов. Такой подход оправдан во всех тех многочисленных случаях, когда граничные слои представляют собой регулярные квазикристаллические молекулярные структуры. Что же касается кристаллического строения граничных слоев, образованных полярными молекулами

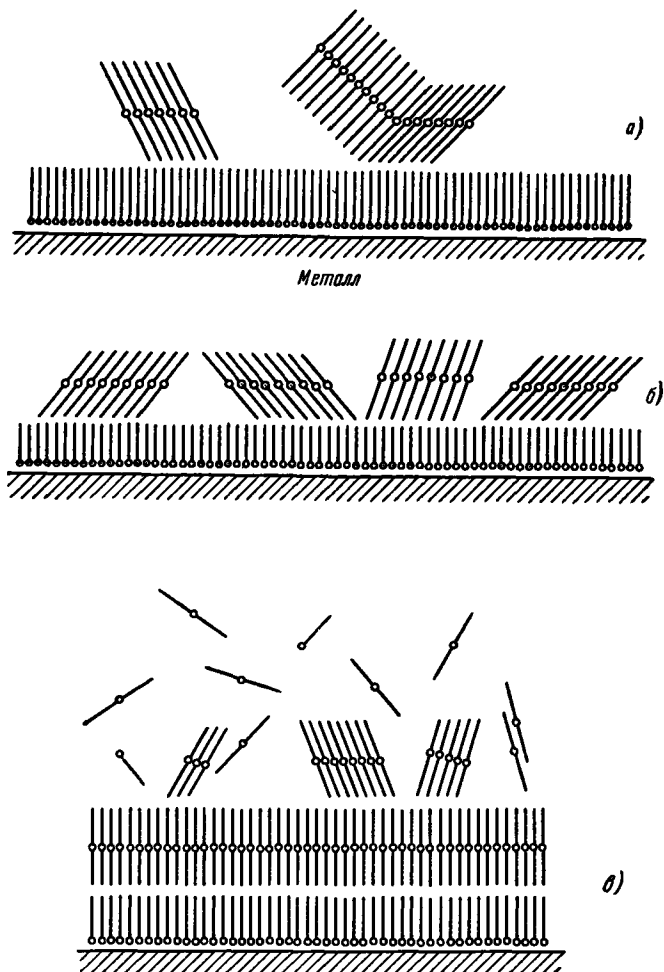


Рис. 182. Схема формирования мультимолекулярного слоя из димеров полярных молекул.

(например, жирными кислотами), то, как уже указывалось выше, оно доказывается длинной цепью бесспорных экспериментальных наблюдений.

Рассматривая формирование граничного слоя как рост кристаллов, необходимо, конечно, учесть специфические особенности такого процесса с точки зрения свойств высокоатомных полярных молекул (димеров), их образующих, а также закономерностей ориентированного роста кристаллов и кристаллохимического соответствия между кристаллитами твердого тела и граничного слоя.

Теория роста кристаллов, как известно, была развита в работах Фольмера, Косселя, Странского, Френкеля и др., а затем в работах Франка, Бартон и Кабрера [251—255]. Основываясь на представлениях, выдвинутых в этих работах, рассмотрим механизм возникновения мономолекулярного адсорбционного слоя на сложной поликристаллической поверхности металла, граничащей с газовой или жидкой фазой полярного вещества (жирные кислоты), как процесс образования первых кристаллических плоскостей молекулярных кристаллов этого вещества. В связи с этим прежде всего необходимо учесть строение граней реальных монокристаллов металла (кристаллитов) и наличие на них «особых мест», как активных центров адсорбции.

Известно, что реальные грани не представляют собой идеальных плоскостей, а характеризуются наличием так называемых «вицинальных» граней, которые можно представлять себе, например, как пологие ступенчатые террасы (рис. 183). Разность энергий кристаллической грани при наличии и в отсутствие вициналей невелика; поэтому вероятность их появления

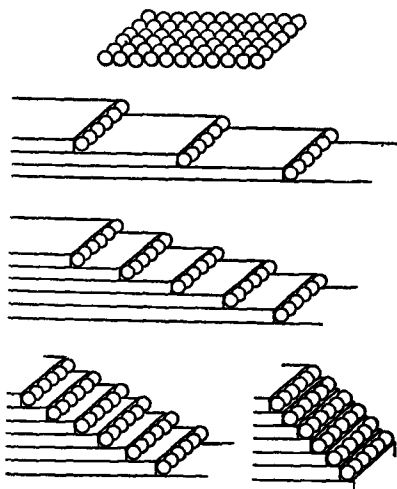


Рис. 183. Схема образования вицинальных граней кристалла.

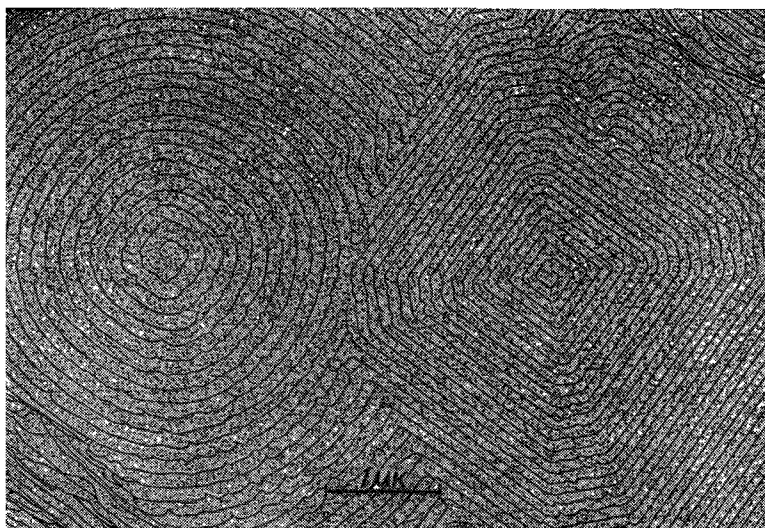


Рис. 184. Снимок структуры, возникающей при испарении очень тонкого слоя золота ($\sim 475^\circ \text{C}$) с поверхности раскола кристалла NaCl ([73], стр. 475).

значительна, и, следовательно, естественная грань кристалла должна характеризоваться более или менее интенсивным террасообразованием.

Относительно возникновения вициналей существуют различные точки зрения. Френкель, например, считал, что они могут иметь флуктуационное происхождение. Вероятнее, однако, что образование вициналей связано с возникновением спиральных дислокаций (см., например, [256]).

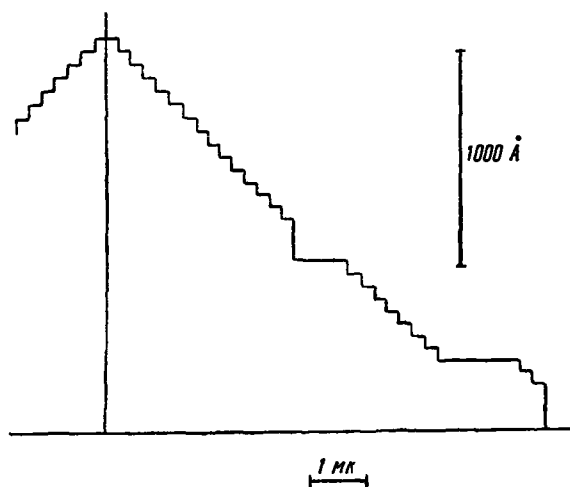


Рис. 185. Поперечное сечение монокристалла монопарафина $C_{36}H_{74}$ (гексатриаконтана), возникшего в результате спирального роста. Построено на основании электронограммы [257].

Образование спиральных дислокаций, выходящих на поверхность и образующих ступеньку, определяет механизм роста большого числа кристаллов и делает излишним представление об образовании двумерных зародышей как первичных центров кристаллизации. Аналогично процессам роста текут процессы растворения и испарения кристаллов (рис. 184). Спиральный рост как следствие спиральных дислока-

ций наблюдается и у кристаллов парафинов и жирных кислот (рис. 185).

Рассматривая кристаллическую грань как совокупность ступенек и террас, можно считать, что «особыми местами» для нее являются все

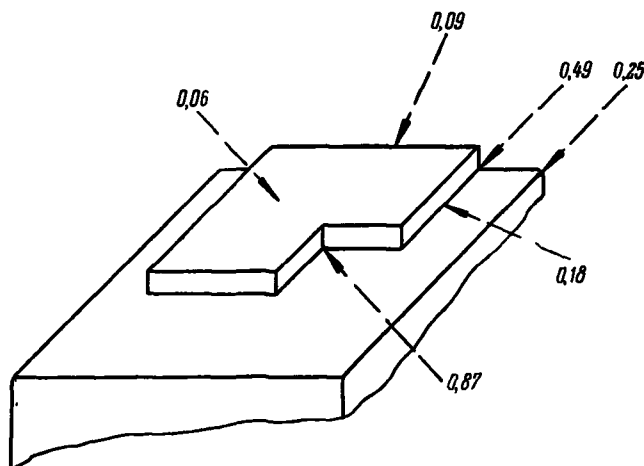


Рис. 186. Схема кристаллической грани, несущей на себе вицираль (террасу). Цифры в условных единицах выражают энергию связи элемента решетки (иона) в зависимости от его положения на поверхности грани (NaCl).

трех- и двугранные углы, а также точки пересечения ребер кристалла и его вицинальных образований (рис. 186)*. Нетрудно видеть, что «особые

*) Мы оставляем без рассмотрения особые точки на кристаллических плоскостях

места» существенно различаются между собой по условиям пространственного расположения ограничивающих их элементов структуры. Они должны различаться и по величине адсорбционного потенциала, т. е. по энергии присоединения элемента решетки. Поэтому можно принять, что молекулы жирной кислоты по поверхности кристаллитов металла прежде всего стремятся занять «особые места», характеризующиеся наибольшей энергией взаимодействия.

Такой процесс, однако, не всегда происходит путем непосредственного («прицельного») попадания молекул в наиболее активные центры поверхности. Молекулы, приближаясь к кристаллической грани, как это было описано выше, адсорбируются на ее поверхности «где попало», в частности и на кристаллических плоскостях. Будучи в этом случае слабо связаны с поверхностью и сохраняя в значительной степени свою энергию, молекулы образуют двумерный плоский газ (Френкель). С этой точки зрения, следовательно, молекулы жирной кислоты способны к миграции по поверхности металла, что осуществляется как тепловое двумерное движение. В процессе миграции молекулы и стремятся заполнить «особые места» поверхности, в частности двугранные углы, образованные ступеньками террас (рис. 187).

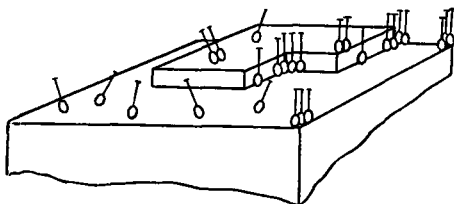


Рис. 187. Схема формирования мономолекулярного адсорбционного слоя полярных цепных молекул на поверхности кристалла.

В последнем случае совокупность таких молекул можно рассматривать как линейный газ, свойства которого определяются способностью молекул перемещаться лишь вдоль линейных границ раздела фаз. Заполнение молекулами жирной кислоты «особых мест» прежде всего по контурам, очерчивающим вицинали, и границам (двугранным углам) между кристаллитами металла можно рассматривать как процесс образования двумерных зародышей молекулярных кристаллов жирных кислот по поверхности металла. Такой процесс не исключает образования на кристаллических плоскостях, также имеющих свои «особые» точки (включения, дефекты решетки и пр.), кристаллических зародышей в виде упомянутых выше пакетов частиц (рис. 182).

Дальнейший рост мономолекулярного адсорбционного слоя течет как заполнение кристаллических плоскостей по той же схеме двумерной и линейной миграции, так как «особые места» сохраняются вблизи уже адсорбированных молекул. В сущности, каждая из адсорбированных молекул жирной кислоты является своего рода кристаллическим «зародышем» ввиду хорошо известной склонности такого рода цепных молекул к кристаллизации с параллельной ориентацией углеродных цепей, что, вероятно, объясняется лондоновскими аддитивно суммирующимися силами взаимодействия между звеньями цепей.

По завершении формирования мономолекулярного слоя жирной кислоты на поверхности металла возникает новая фазовая поверхность, образованная концевыми группами углеродных цепей (CH_3), весьма точно воспроизводящая (эффект Толанского) микрогеометрический профиль поверхности. Несомненно, что мономолекулярный слой в значительной степени экранирует (компенсирует) поле металлической поверхности. Можно, однако, думать, основываясь на последних работах по теории поля конденсированных фаз (гл. I), что остаточное поле имеется и выполняет

свои адсорбционные функции при формировании последующих, уже димерных рядов мультимолекулярного граничного слоя.

Образование последующих рядов мультимолекулярного слоя можно рассматривать и как рост молекулярного кристалла; механизм этого роста вполне аналогичен описанному выше.

Сформированный мультимолекулярный граничный слой, как это следует из электронографических исследований, представляет собой единую систему ориентированных молекулярных кристаллов жирной кислоты, возникшую на поверхности металла.

Необходимо указать, что различие между процессами кристаллизации на твердой поверхности и в объеме заключается в наличии в первом случае условий принудительного роста кристаллов в заданном (твердой поверхностью) направлении. Такой процесс относится к категории явлений ортотропизма (§ 4).

Явления ортотропизма при формировании граничных слоев полярных молекул на поликристаллической поверхности металла определяют и поликристаллическое строение граничных слоев. Этот последний вопрос, представляющий интерес для теории граничного трения, рассматривается ниже (§ 7).

В заключение следует подчеркнуть, что рассмотренная картина формирования граничного слоя полярных молекул на поверхности монокристаллов (кристаллитов) металла, особенно по отношению к первичному мономолекулярному слою, основывается на сближении представлений теории адсорбции и теории кристаллизации.

Особенностью рассмотренного процесса является образование первичной грани ромбической молекулярной решетки жирной кислоты на поверхности кристалла иной природы (металла) и иной кристаллической системы (кубической). Подобные процессы кристаллизации, однако, хорошо изучены с точки зрения так называемого принципа кристаллохимического соответствия между растущим кристаллом и его кристаллической подкладкой.

§ 7. СТРУКТУРА ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

Структура граничных смазочных слоев при прочих равных условиях целиком определяется физико-химическими свойствами образующих ее молекул. Несомненное, хотя и малоизученное, влияние на нее имеют природа и состояние твердой поверхности.

Активное влияние природы поверхности твердого тела на процесс кристаллизации на ней других веществ было доказано с полной очевидностью. Например, кристаллизация гидрата бария в платиновом и графитном тиглях приводит к образованию различных кристаллов [258]. Кристаллизация йодистого аммония хорошо выражена на лепестке слюды и вовсе не имеет места, если этот листок предварительно подвергся нагреванию до красного каления [259, 260].

Граничные слои могут иметь самое различное и нередко весьма сложное строение, проходя все формы структуризации от твердого кристаллического до жидкого состояния, включая сюда и промежуточные мезоморфные виды молекулярной коллективизации.

К числу основных типов строения граничных слоев относятся слоистые (ламеллярные) и решетчатые (ретикулярные) структуры. Известны структуры гомогенные, построенные из тождественных молекул, и гетерогенные. Источниками большого разнообразия ретикулярных структур

служат полиморфизм органических молекул, наблюдаемый, в частности, при их адсорбционном адаптировании, межмолекулярные взаимодействия различной природы и другие факторы.

Одним из простейших и одновременно практически важных видов структуры граничных смазочных слоев является гомогенная правильно слоистая структура. Приведенная выше характеристика процессов формирования мультимолекулярного граничного слоя из димеров насыщенной высокомолекулярной жирной кислоты на идеальной поверхности монокристалла в общих чертах определяет особенности такой структуры, как почти вертикально ориентированной на плоскости системы параллельных рядов димеров с параллельным же размещением в рядах углеродных цепей. Различными авторами выдвигались различные, но близкие друг к другу варианты этой схемы (рис. 188—191). Ее обоснованием являются результаты приведенных выше рентгено- и электронографических исследований, а также работы Гарди, Уэльса и Саускомба, Вуга, Фивега и Ключе, Кисскальта, Карплуса и многих других [9, 152, 185, 261, 262]. В настоящее время уже нет необходимости входить в рассмотрение этих работ.

Существеннее подчеркнуть, что до сего времени с точки зрения идеальной ламеллярной схемы трактуется структура граничных смазочных слоев

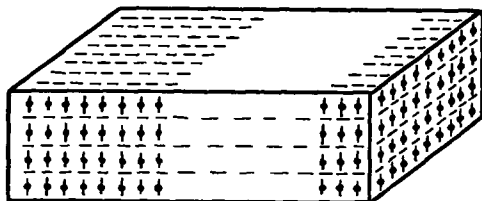


Рис. 188. Схема строения граничного слоя, образованного димерами полярных молекул.

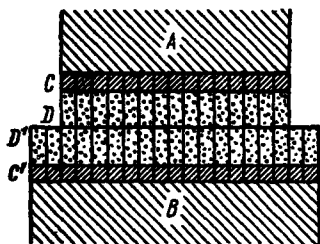


Рис. 189. Структура граничного смазочного слоя по Вугу; A и B — твердые тела, C и C' — полярные, D и D' — неполярные части молекул.

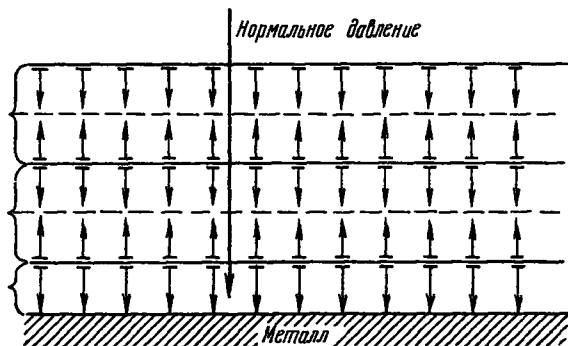


Рис. 190. Структура граничного смазочного слоя по Карплусу; острая стрелок обозначают полярные группы молекул, противоположные концы — CH_3 -группы.

на поверхности реального металла. Между тем представление о геометрически правильном пластинчато-слоистом строении граничного слоя по отношению к реальному металлу является чистой идеализацией.

Несмотря на значительную ценность перечисленных работ, их общий результат до сих пор не выйдет за пределы условной схемы строения граничного слоя как монокристаллической пластины, покоящейся на поверхности металла, принимаемой за геометрически правильную плоскость, пока не будут учтены свойства реальной поверхности твердого тела: ее микрогеометрический профиль и поликристаллическое строение.

На основании приведенных соображений автором была выдвинута схема ([5], стр. 140), согласно которой строение реальных граничных слоев определяется указанными выше двумя факторами и которая принимает наличие в граничном слое в большей или меньшей степени развитой «поликристаллической зоны». Известны состояния поверхностей (высокие классы чистоты, сильно развитые слои Бейльби, мелкозернистое строение), когда

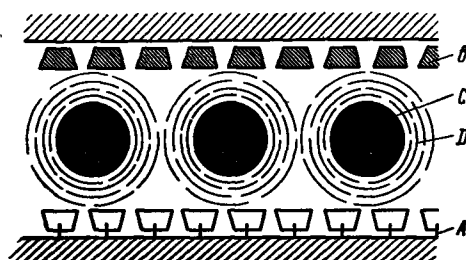


Рис. 191. Структура граничного смазочного слоя по Блему; *A* — остаточные валентности твердой поверхности, связывающие молекулы смазки, *B* — связанные и ориентированные молекулы, *C* — коллоидные комплексы молекул смазки, определяющие ее вязкость, *D* — упругая сольватная оболочка, обладающая буферным действием.

граничный слой близок к идеальной схеме монокристалльной пластины (рис. 192) и когда граничный слой (невysokие классы чистоты, отсутствие слоев Бейльби, низкие номера шкалы зернистости) полностью или частично представляет собой поликристаллическое тело.

Возникновение последнего типа структуры определяется следующими тремя факторами: 1) на поверхности монокристаллических зерен образуются граничные слои правильной слоистой структуры; 2) имеет место эффект Толанского, т. е. мультимолекулярный граничный адсорбционный слой до неко-

торой предельной его толщины воспроизводит микрогеометрический профиль поверхности, и, наконец, 3) существует постоянное угловое

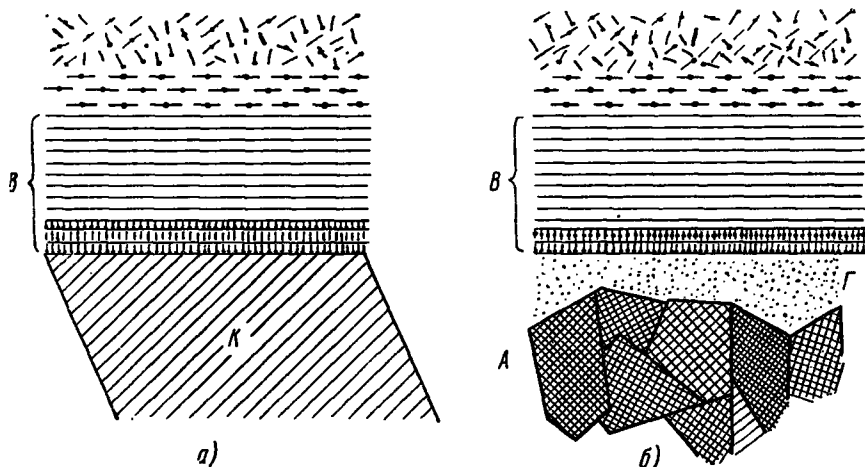


Рис. 192. *а* — граничный слой на поверхности монокристалла *K*; *б* — граничный слой на поликристаллической поверхности металла *A*, несущей слой Бейльби *Г*.

В обоих случаях граничный слой имеет монокристаллическое строение.

соотношение между направлениями кристаллографических осей кристаллитов металлической поверхности и адсорбированных на них граничных слоев кристаллического строения.

Приняв эти предпосылки, приходится сделать заключение, что граничный слой вблизи металлической поверхности имеет поликристаллическое строение, определяемое строением металла (рис. 193).

Так как, однако, кристаллиты металлической поверхности вместе с образованными на них участками граничного слоя ориентированы беспорядочно (рис. 194), то должны возникнуть стерические препятствия к росту димерных рядов между соседними элементами граничного слоя. Эти препятствия к развитию «граничных кристаллитов» возникают в результате боковых соприкосновений димерных рядов, встречающихся в общем случае под углом друг к другу. Это взаимодействие по мере удаления от поверхности металла протекает, однако, во все более изменяющихся условиях. По мере адсорбционного заполнения граничного пространства вследствие развивающихся при соприкосновении димерных рядов боковых давлений углы между кристаллографическими осями монокристаллических элементов граничного слоя, постепенно уменьшаясь, становятся равными нулю. По этой же причине приходят в частичное, а затем полное совпадение и плоскости скольжения.

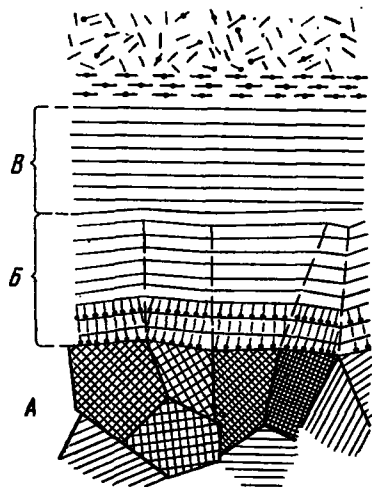


Рис. 193. Схема структуры граничного смазочного слоя на поверхности металла: А — поликристаллическая поверхность металла, В — поликристаллическая зона граничного слоя, Б — ее монокристаллическая зона.

Таким образом, над поликристаллической возникает монокристаллическая зона граничного слоя (В на рис. 193), характеризующаяся макроскопически правильным слоистым строением и плоскостями скольжения, единными для всей поверхности металла. Возможность образования монокристаллической зоны зависит, однако, от толщины граничного слоя, которая должна быть достаточной для выравнивания

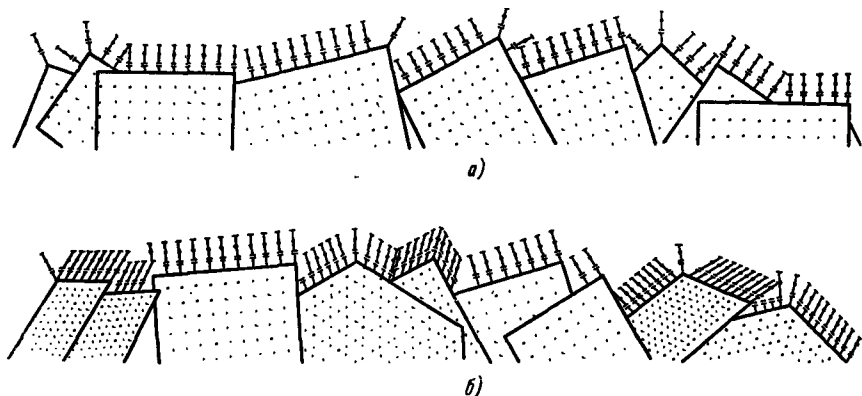


Рис. 194. Оси полярных молекул, адсорбированных на кристаллитах металлической поверхности, расположены столь же беспорядочно, как и кристаллографические оси кристаллитов; а — гомогенная поликристаллическая поверхность (все кристаллиты принадлежат к одной и той же кристаллической системе); б — гетерогенная (в смысле кристаллического строения зерен) поликристаллическая поверхность.

погрешностей регулярности его строения (по сравнению с плоскостью), вызванных поликристаллическим строением твердой поверхности.

Ламеллярная монокристаллическая зона граничного слоя представляет собой область наименьшего сопротивления скольжению. При полном ее развитии граничное трение поверхностей течет в переходном режиме

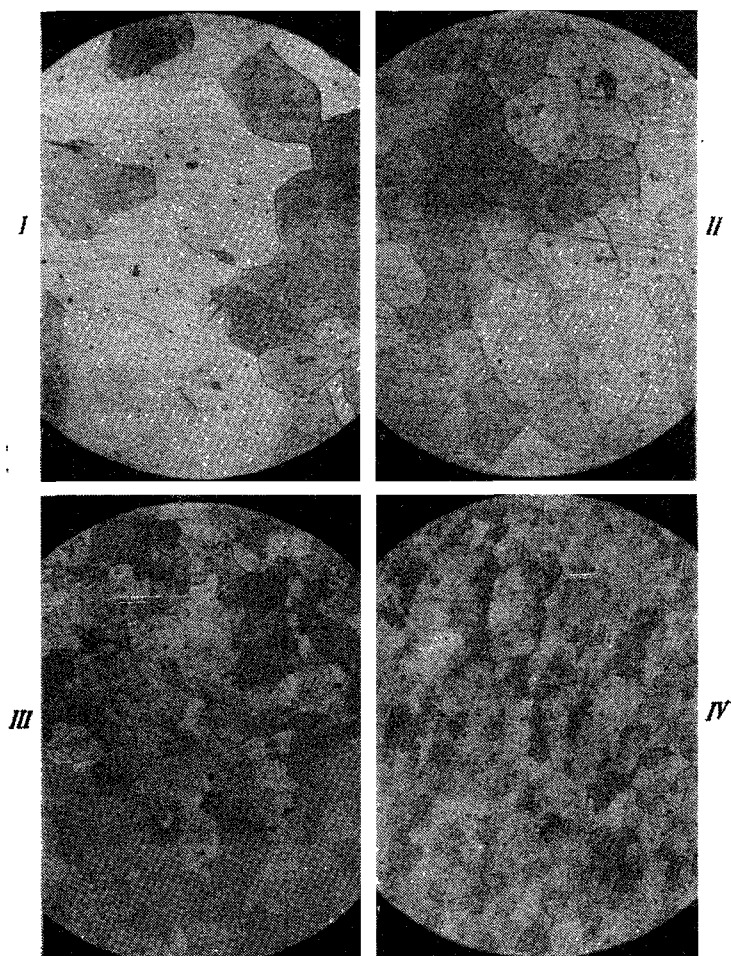


Рис. 195. Микрофотографии шлифов четырех образцов армко-железа (изготовлены из одного прутка) при равном увеличении ($\times 100$) и одинаковом классе чистоты. Коэффициенты трения (смазка чистой стеариновой кислотой при номинальной толщине слоя, равной ~ 40 молекулярным рядам) систематически увеличиваются от I к IV в пределах 0,05—0,15 (по А. С. Ахматову).

к гидродинамическому (гл. IX, § 5), и при этом механизм скольжения имеет свои особенности (гл. IX).

Приведенные выше соображения требуют экспериментальных подтверждений. Прямые доказательства существования моно- и поликристаллических граничных слоев имеются среди обширного материала рентгено-электронографических исследований граничных слоев, частично рассмотренных выше. Укажем еще на исследования М. С. Белецкого [263],

показавшего, что на поверхности Al стеариновая кислота при определенных толщинах слоя электронографически обнаруживается в виде системы плоских монокристаллов различной ориентации. В то же время в других условиях граничные слои той же стеариновой кислоты на поверхности поликристаллического металла давали дифракционные картины, характерные для монокристалла.

Таким образом, практическое значение описанных выше явлений заключается в том, что с изменением структуры слоя изменяются его механические, а следовательно, и фрикционные свойства.

Так, например, с точки зрения поликристаллического строения граничных слоев возможно трактовать зависимость предела текучести граничных слоев от их толщины [гл. VIII, § 2. 3]. Чем больше толщина граничного слоя, имеющегося на каждой из двух поверхностей, приведенных в соприкосновение, тем ближе условия пластического сдвига к скольжению вдоль единой CH_3 -плоскости; наоборот, малая толщина граничного слоя приближает условия сдвига к явлениям разрушения поликристаллического тела.

Как показывают наблюдения, параметры трения при постоянной толщине граничного слоя, например, миристиновой кислоты для одного и того же класса чистоты стальной поверхности ниже в случае крупнозернистой ее структуры (рис. 195).

В связи с этими результатами следует указать на наблюдения Миллера [264], который при растяжении образцов Zn, представлявших собой большой монокристалл, граничащий с поликристаллом (рис. 196), показал, что скольжение затруднено не только на участке поликристаллического строения образца, но и в области AOB, непосредственно граничащей с поликристаллической структурой. Эта последняя, следовательно, упрочняет прилегающую к ней область монокристалла.

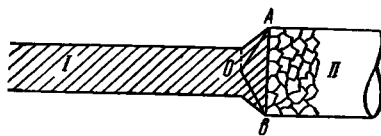


Рис. 196. Скольжение при растяжении образца Zn, имеющего области монокристаллическую (I) и поликристаллическую (II), затруднено в области AOB.

В заключение отметим, что следует различать двухфазные и трехфазные граничные системы. В первом случае, который главным образом и рассматривался выше, смазочное вещество граничит лишь с одной твердой поверхностью; во втором случае оно заключено в щелевом пространстве между двумя твердыми поверхностями.

Опыт показывает, что вслед за наложением друг на друга двух поверхностей, несущих граничные слои, происходят особые процессы формирования объединенной структуры граничного слоя в межфазном поле, о чем свидетельствуют, например, кинетика трения и адгезии (гл. IX, § 3).

Образование единой равновесной структуры в межфазном пространстве может быть достигнуто, например, рекристаллизацией граничного слоя при медленном охлаждении или механической тренировке (притирании) под небольшим давлением (гл. XI).

Имеются основания считать, что физические свойства единой граничной структуры, возникающей в сложном поле двух конденсированных фаз, отличаются от свойств граничных слоев, образованных на поверхности одиночной фазы. Это следует иметь в виду при сопоставлении результатов измерений, произведенных в указанных двух категориях условий.

§ 8. СИЛЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Ввиду большого разнообразия граничных систем рассмотреть вопрос о взаимодействии молекул в граничных слоях на поверхности твердого тела в общем виде затруднительно. Можно, однако, сказать, что взаимодействие первичного монослоя с твердой поверхностью или является химическим (ковалентным), или носит характер сил Ван-дер-Ваальса. Что же касается межмолекулярных связей в мультимолекулярных граничных слоях, то они в большинстве случаев имеют физическую природу. Наряду с этим в случае некоторых органических веществ возможны химические реакции между молекулами граничного слоя, приводящие к образованию новых веществ более сложного строения.

Так, неоднократно отмечавшаяся, в частности Ларсеном и Пири [265], особо высокая антифрикционная активность высокомолекулярных оксикислот объясняется, вероятно, с указанной точки зрения. Ахматовым (гл. IX) было высказано мнение, что в этих случаях в граничных слоях может происходить образование экстолидов — жироподобных веществ, макромолекулы которых возникают в результате взаимодействия гидроксила одной молекулы с карбоксилем соседней по схеме



Взаимодействие молекул нормальных карбоновых кислот и их производных в граничных слоях на поверхности металла представляет особый интерес для теории граничного трения ввиду того, что подобные системы широко применяются на практике. В этих случаях характер связи молекул монослоя с металлом зависит от его природы. С химически активными металлами (Cd, Sb, Zn) жирные кислоты вступают в реакцию, образуя монослой соответственного мыла.

Возможно ли в статических условиях соприкосновения полярной смазки с металлом образование мультимолекулярных граничных слоев мыла? Это остается неясным. Вероятнее всего, что распространение такого коррозийного процесса в глубь твердой фазы ограничено продуктами реакции.

Несомненно, однако, что при трении образование слоев металлических мыл значительной толщины может иметь место. Такая аккумуляция металлических солей жирных кислот вместе с продуктами износа твердой поверхности происходит за счет срезания монослоев при трении и их новообразования на освобожденных участках поверхности. Это заключение основывается как на общеизвестных свойствах полировочных паст Гребенщикова, так и на экспериментах автора, наблюдавшего явления аккумуляции полярных компонентов смазки на поверхностях трения, независимо от характера (химического или физического) связи полярных молекул с металлом.

Химически инертные благородные металлы (например, Pt, Au) с жирными кислотами не реагируют. Адсорбционная связь в этом случае имеет характер сил Ван-дер-Ваальса.

Между упомянутыми двумя типами связей карбоксил — металл (ковалентными и ван-дер-ваальсовыми) существует, однако, ряд промежуточных ступеней. Более того, в некоторых случаях аттракционное взаимодействие между полярным веществом и металлом может вообще отсутствовать. Например, стеариновая кислота вовсе не адсорбируется на отожженном алюминии. Пленки окислов в этом случае, видимо, полностью экранируют слабое поле равновесных решеток алюминия. Возникновение

адсорбции стеариновой кислоты на алюминии наблюдается при увеличении потенциальной энергии его решетки, что может быть достигнуто (М. С. Белецкий) искажениями решетки с помощью тех или иных механических деформаций.

В прямой связи с указанными особенностями алюминия находятся неоднократно отмечавшиеся в литературе, особенно П. А. Ребиндером, аномальные фрикционные свойства этого металла.

Указанные два типа связей — химической и физической — нередко имеются налицо одновременно на одной и той же поверхности металла, различные участки (кристаллиты) которой характеризуются резко различной химической активностью.

В мультимолекулярной структуре граничного слоя карбоновой кислоты, помимо связи головных групп с металлом, имеются еще взаимодействия карбоксиллов в димерных рядах, неполярных метильных концевых групп и, наконец, метиленовых (CH_2) радикалов углеродных цепей. Рассмотрим физическую природу этих видов взаимодействия.

а) Карбоксильные группы в димерных рядах граничного слоя прочно связаны за счет значительной энергии ориентационного взаимодействия с наложением, кроме того, водородной связи. Этот вопрос уже был рассмотрен (гл. IV, § 1). Здесь следует добавить, что каждый из димеров представляет собой квадруполь и, следовательно, в свою очередь создает электрическое поле. Хотя это поле и быстрее убывает с расстоянием, но несомненно, что оно играет роль как в процессах формирования граничного слоя, так и в стабилизации граничной структуры.

Таким образом, правильный димерный ряд, а также отдельные граничные кристаллы жирных кислот, возникающие на поверхности металла, можно рассматривать как огромные мультиполи.

б) Теория и наблюдения показывают, что метильный радикал (CH_3) лишен электрического момента. Поэтому можно сделать заключение, что соприкасающиеся в граничном слое метильные концевые группы связаны лишь слабыми лондоновскими дисперсионными силами.

Отсюда следует, что скольжение в граничных слоях под действием тангенциальных сил должно происходить на поверхности соприкосновения метильных групп. «Метильные плоскости» граничного слоя являются, таким образом, плоскостями наилегчайшего скольжения, естественными «плоскостями спайности» граничного кристалла.

В связи с этим возникает важный для теории граничного трения вопрос: равноценны ли метильные плоскости граничного слоя как возможные плоскости скольжения? Основываясь на упомянутой выше модели граничного слоя как колоды карт, нередко молчаливо принимают, что это именно так. Между тем экспериментально установлено (стр. 252), что предельное напряжение текучести граничных смазочных слоев не является величиной постоянной. Она убывает по мере удаления от твердых поверхностей и увеличения толщины слоя. Поэтому при тождественных свойствах твердых поверхностей, между которыми заключен граничный слой (гомогенная граничная система), плоскостью наиболее легкого скольжения (наименьшей энергии связи и наименьшего предельного напряжения скольжения) должна являться метильная плоскость, равноудаленная от твердых поверхностей и совпадающая с плоскостью зеркальной симметрии системы.

Для гетерогенных систем положение плоскости наилегчайшего скольжения изменяется; оно определяется распределением изопотенциальных плоскостей результирующего межфазного поля.

Приведенные соображения относятся, однако, лишь к граничному режиму трения; в квазигидродинамическом, например, режиме, когда толщина граничного слоя достигает предельной величины, механизм скольжения качественно изменяется: плоскость скольжения перемещается к верхней границе слоя, а скольжение осуществляется между метиленовыми группами углеродных цепей.

в) Как известно, метиленовые цепи нормальных углеводов, насыщенных жирных кислот и подобных им соединений принимаются бездипольными. В связи с этим следует считать, что взаимодействие углеродных цепей в молекулярных рядах граничного слоя осуществляется за счет молекулярных сил Ван-дер-Ваальса. Ориентационный и индукционный эффекты должны полностью отсутствовать, а аттракционное взаимодействие — осуществляться за счет дисперсионных сил Лондона. Ввиду их аддитивности и параллельности размещения цепей в граничном слое энергия этого взаимодействия должна быть относительно высокой.

Действительно, параллельное расположение цепей определяет дисперсионное взаимодействие между каждой атомной связью данной молекулы (C—H) и соответственными связями соседних молекул. Энергия связи двух соседних молекул, таким образом, растет не только за счет аддитивности лондоновских сил, но и за счет числа углеродных атомов в цепи. Нитеобразные молекулы жирных кислот связаны между собой в граничных слоях по всей их длине.

В связи с вышеизложенным следует признать, что в простейших гомогенных граничных структурах, образованных, например, насыщенными карбоновыми кислотами, димерные листки при отсутствии нарушений регулярности их строения представляют собой механически относительно прочные квазикристаллические образования, способные как целое к относительно скользящему (трансляции) между ограничивающими их метильными плоскостями легкого скольжения.

Приведенную схему, несмотря на ее достаточную обоснованность, можно, однако, принять лишь с определенными оговорками: она оказывается непригодной во всех тех случаях, когда нарушается регулярность строения димерных рядов. Реальные условия граничного трения могут совершенно не соответствовать молекулярной схеме скольжения или же, наоборот, почти полностью удовлетворять ей.

Заканчивая рассмотрение атомно-молекулярных взаимодействий в граничных слоях, приведем еще одно соображение, касающееся электрических свойств метиленовых цепей. Отсутствие электрических моментов у них может быть аргументировано теоретически (гл. VIII, § 6). Этот результат нашел и экспериментальные подтверждения при измерениях на объектах в жидком состоянии (расплавах или растворах).

Возможно ли, однако, указанные выше заключения безоговорочно отнести и к граничному слою, образованному, например, карбоновой кислотой, независимо от его физического состояния? Автором была высказана мысль, что метиленовая структура граничных слоев является бездипольной лишь до тех пор, пока она остается ненапряженной и, следовательно, свободной от механических деформаций. Например, при изгибе метиленовой цепи валентные углы между углеродными атомами должны измениться, утратив свои тетраэдрические значения ($109^{\circ}28'$), свойственные ненапряженной линейно протяженной цепи. При этом утрачивается и компенсация моментов по звеньям цепи, а вся цепь в целом должна приобрести некоторый результирующий электрический момент деформационного происхождения.

Очевидно, что такого рода процесс должен иметь место при трении с нагрузкой, и, таким образом, этот вопрос представляет реальный интерес для теории граничного трения.

Приведенная гипотеза нуждается, однако, в экспериментальной проверке, а до этого следует воздержаться от тех или иных выводов, которые могут быть сделаны, исходя из наличия электрических моментов у углеродных цепей димеров при их деформациях в процессе граничного трения.

§ 9. ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

Агрегатное состояние вещества, распределенного тонким слоем на поверхности твердой фазы, в частности металла, зависит не только от основных параметров состояния, таких как температура, давление и удельный объем (двумерная плотность), но в высокой степени зависит и от характера взаимодействия его молекул с твердой поверхностью. Это следует из того факта, что уже самый переход из объемного в граничное состояние сопровождается изменением агрегатного состояния. Например, адсорбционный граничный слой жирной кислоты, образованный на поверхности металла из жидкой или газообразной объемной фазы, обладает свойствами кристаллического твердого тела (гл. VIII, § 2). Таким образом, вещество, находясь в объеме при заданной температуре и заданном давлении в жидко-капельном или газообразном состоянии, в поле твердой фазы приобретает отсутствовавшую ранее упругость формы.

Для вещества в граничном состоянии возможны все основные формы агрегатного состояния: твердое, жидкое и газообразное. Изменение параметров граничного состояния, конечно, влечет за собой фазовые переходы. При повышении температуры граничные слои могут переходить из твердого в жидкое и газовое состояния. Переход граничных слоев жирных кислот из твердого в жидкое состояние был весьма обстоятельно изучен М. М. Хрущевым и Р. М. Матвеевским. Было показано, что при определенной «температуре десорбции» исчезает электронографически регистрируемая структура слоя и одновременно в значительной мере утрачиваются его смазочные свойства.

На основании явлений поверхностной миграции молекул (§ 10), свидетельствующих о значительной их подвижности на поверхности твердых тел, следует считать, что при достаточно высокой температуре и малой поверхностной плотности граничные слои находятся в двумерном газовом состоянии.

Применение методов кинетической теории и термодинамики к мономолекулярным слоям *на поверхности жидкости*, как известно, было весьма успешным. Здесь оказались применимы уравнения кинетической теории, теории разведенных растворов, была теоретически воспроизведена диаграмма двумерного состояния вещества и т. д. Что же касается граничных слоев *на поверхности твердой фазы*, то, как указывалось выше, в теории роста кристаллов достаточно обосновано и успешно используется представление о двумерном и даже линейном газе по отношению к самым различным молекулам и кристаллическим поверхностям. Экспериментальной основой этих представлений являются многочисленные работы (особенно Фольмера с сотрудниками, см. § 10), в которых была обнаружена двумерная миграция весьма различных молекул.

Для цепных молекул смазок двумерное газовое состояние на поверхности металла возможно как при наличии, так и при отсутствии у них полярности. Во втором случае бездипольных симметричных молекул

углеводородов или их агрегатов при малой поверхностной плотности на кристаллической плоскости и при отсутствии химических взаимодействий газовое состояние представляется особенно вероятным. Такие молекулы в силу их симметрии и весьма слабой связи с поверхностью твердой фазы должны быть в значительной степени свободными, и их тепловое двумерное движение должно было бы сказаться в «газовых» свойствах образованных ими граничных слоев. Можно предположить, что и в этом случае существует переход при увеличении поверхностной концентрации через состояние двумерного насыщенного пара к двумерной жидкой пленке.

Весьма вероятно, что если, например, такая пленка образована углеводородом, симметричные палочковидные молекулы которого находятся на поверхности металла в горизонтальном положении при совершенно произвольной двумерной ориентации их осей, то ее физические свойства, например вязкость, не должны существенно отличаться от объемных. Как известно, Б. В. Дерягин с сотрудниками недавно экспериментально пришли именно к такому заключению (гл. VIII, § 5).

При значительном повышении температуры кинетическая энергия молекул может превысить энергию адсорбционной связи, благодаря чему будет происходить испарение молекул с поверхности твердого тела в газовую объемную фазу. В зависимости от физико-химических свойств граничной системы эти процессы могут сопровождаться термическим распадом молекул или же, при достаточной их стойкости, протекать как сублимация. Перечисленные выше явления лежат в основе методов очищения твердой поверхности от адсорбционных слоев с помощью нагревания.

По отношению к граничным смазочным слоям, образованным натуральными маслами или смазочными составами, следует заметить, что их физическое состояние является весьма сложным и малоизученным. Многие из этих веществ в объемных условиях относятся к категории смектических тел [266]. Несомненно, что твердая фаза вносит свое влияние в это мезоморфное состояние. Однако физические свойства и структура граничных «жидких кристаллов» остаются пока недостаточно изученными.

§ 10. МИГРАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПО ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Представление об адсорбции молекулы естественно связывать с идеей ее фиксации активным центром твердой поверхности. Так, несомненно, и обстоит дело во всех случаях хемосорбции, например, при образовании металлических мыл; при такого рода топохимической реакции металлический ион решетки становится своего рода двойной собственностью как молекулы жирной кислоты, так и решетки металла, с которой он остается связанным, хотя энергия этой связи значительно ослабевает. В этих условиях степени свободы движения молекулы ограничиваются. Будучи фиксирована одним из своих полюсов, она, в сущности, способна лишь отчасти сохранить собственную подвижность цепи, рассмотренную выше (гл. III и гл. VII, § 4).

В многочисленных случаях слабой адсорбционной связи (ван-дер-ваальсова адсорбция) явления кардинально изменяются: сохраняя подвижность цепей, молекулы становятся способными и к перемещению по поверхности твердого тела.

Согласно теоретическим представлениям и в соответствии с экспериментальными данными площадь поперечного сечения активной группы

адсорбированной молекулы во много раз (по Френкелю [267] — в 30 раз) меньше изопотенциальной области микрополя. Таким образом, уже отсюда следует, что молекулы при адсорбции сохраняют возможность значительных латеральных тепловых перемещений.

Имеется, однако, ряд наблюдений, которые с полной несомненностью указывают на способность атомов и молекул в определенных условиях к миграции по твердой поверхности на значительные расстояния.

Так, например, Фольмер и Эстерман [268] показали, что рост кристаллов ртути происходит путем диффузии ее молекул по поверхности кристаллов, а скорость процесса возрастает почти в 10^3 раз по сравнению с ее величиной, вычисляемой на основании молекулярно-кинетических представлений.

Было показано, что атомы ртути способны к миграции по поверхности серебра [269—271], атомы цезия, бария и кислорода — по поверхности вольфрама [272]. Методом радиоактивных индикаторов было показано, что автодиффузия металлов с наибольшей скоростью происходит по поверхности микрощелей и трещин [273]. Миграция атомов и молекул наблюдалась также Ленгмюром [274], Кэри и Райдилом [275], Фольмером совместно с Манертом и Ландтом [276, 277].

Среди молекул органических веществ поверхностная миграция была доказана для бензофенона [278], фталевого ангидрида, кумарина и дифениламина [279] на поверхности ртути. Р. Марселен ([280]; [163], стр. 155), выращивая на лезвии бритвы кристаллы *p*-толуидина, методом наблюдения смены цветов интерференции установил, что рост кристаллов происходит послойно. Пока на всей поверхности кристалльной грани не будет сформирован очередной мономолекулярный слой, о чем можно судить по характеру смены (в процессе роста кристалла) цветов интерференции, образование последующих молекулярных рядов не имеет места. Формирование слоя происходит за счет адсорбции молекул из газовой фазы и их перемещения по поверхности грани.

После гибели Рене Марселена Андре Марселен [281] совместно с мадемуазель Буден продолжал эти эксперименты и подтвердил ранее полученные результаты. Качественные наблюдения братьев Марселен с количественной и теоретической стороны были развиты Коварским [282]. Е. Д. Дукова (в лаборатории Г. Г. Лемлейна), в числе других веществ исследовавшая и паратолуидин, показала, что наряду со слоистым наблюдается и спиральный рост кристаллов ([256], стр. 52).

Экспериментальные исследования миграции по поверхности металлов (и в частности стали) крупных молекул сложного строения, входящих в состав смазочных масел, были произведены Вугом, Меригу, Ахматовым и Плассековым

Вуг пришел к заключению, что неполярные вещества, например вазелиновое масло, способны к неограниченному растеканию по поверхности металла (рис. 197). Полярные вещества, например олеиновая кислота, такой способностью не обладают. По наблюдениям Вуга ([185], стр. 91 и 258), полярные молекулы вблизи капли олеиновой кислоты, помещенной на поверхности стали, адсорбируясь на ней, создают барьер, препятствующий растеканию капли. Следует, впрочем, заметить, что в этих экспериментах производилось лишь визуальное наблюдение за поведением капли и, кроме того, физико-химическое состояние поверхности металла не учитывалось.

Практический интерес представляют опыты Вуга с получением адсорбционных покрытий (*épilamen*), препятствующих растеканию

по поверхности металла минеральных неполярных масел. Тонкий слой стеариновой кислоты, нанесенный из раствора в толуоле на поверхность полированной стали или латуни, по-видимому, полностью ликвидирует растекание неполярного масла; на такой поверхности оно остается произвольно долгое время в виде вполне равновесной капли. При наличии рисок или царапин наблюдается тенденция к растеканию по оси повреждения поверхности *). Ввиду большей химической стойкости минеральных масел по сравнению с растительными и животными указанные явления представляют интерес для смазки некоторых точных приборов, например часовых механизмов. Хронометры, таким образом смазанные Вугом, успешно прошли испытания в Парижской обсерватории.

Дальнейшее исследование поверхностной миграции молекул было произведено Меригу, который изучил условия, благоприятствующие диффузии молекул жирной кислоты по поверхности стекла и кварца [283].

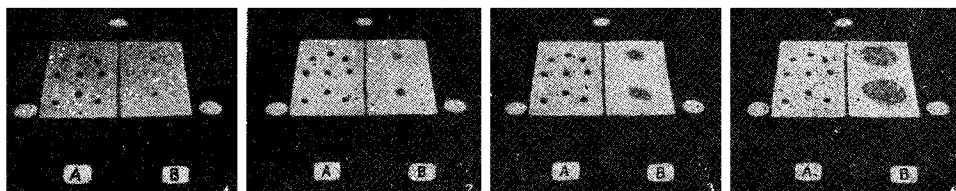


Рис. 197. На поверхность стальной пластинки в области *A* нанесен монослой жирной кислоты (таким образом получена образованная CH_3 -группами поверхность); область *B* очищена. Капли минерального масла, внесенные на поверхность пластины, растекаются лишь в области *B*.

Был поставлен ряд остроумных качественных экспериментов, в которых явления молекулярной миграции исследовались с помощью метода «фигур запотевания» («figures de souffles»).

Этот метод, разработанный Дево [284], Бекером [285] и Стронгом [286], основывается на явлении конденсации водяных паров выдыхаемого воздуха на поверхности холодного тела. При этом в зависимости от степени загрязнения поверхности жировыми веществами возникают характерные картины запотевания, являющиеся, по мнению указанных авторов, наиболее чувствительным критерием чистоты поверхности.

На рис. 198 приведены основные виды «фигур запотевания». Рис. 198, *a* соответствует поверхности стекла, промытой мылом с водой. Такая поверхность очищена совершенно недостаточно, на ней имеется жировой слой и вследствие этого образуется большое число мелких капель, отчасти коммуницирующих между собой. При визуальном наблюдении картина запотевания выглядит как матово-белый налет на стекле. На рис. 198, *б* представлена микрофотография поверхности, которая прошла лучшую очистку (пластина в течение нескольких дней находилась в хромовой смеси при 18°C). Жировой слой частично разрушен, образовались огра-

*) Эти явления нашли и практические применения. Так, например, В. Ф. Калининой (Пензенский политехнический институт) было показано, что растеканию масла по поверхности часового баланса существенно способствует нанесение на нее ряда параллельных бороздок. Принудительное распределение масла по несмазываемой им хромированной поверхности стали облегчается при наличии на ней системы мелких углублений (А. Поляков).

ниченые области («пятна») полного смачивания. Такую поверхность можно назвать «получистой».

Рис. 199 и 200 показывают, что указанные два типа «картин запотевания» могут быть использованы как метод наблюдения, например, за растеканием жирового слоя по твердой поверхности.

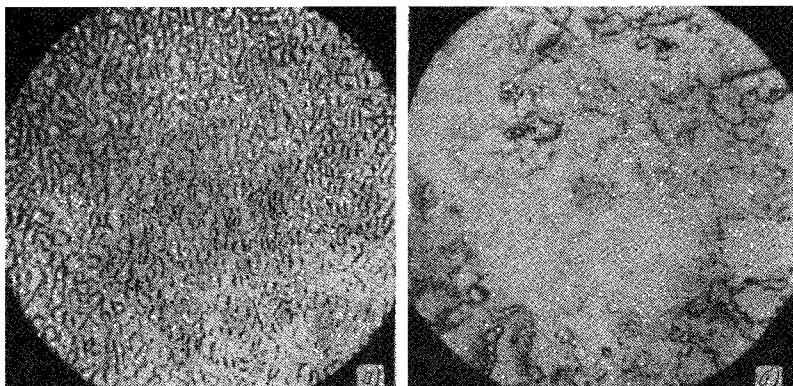


Рис. 198. «Фигуры запотевания» стекла.

Если, наконец, пластина подвергнута кипячению в хромовой смеси (при 360°C) в течение 1—2 часов, дыхание не оставляет на ней никаких

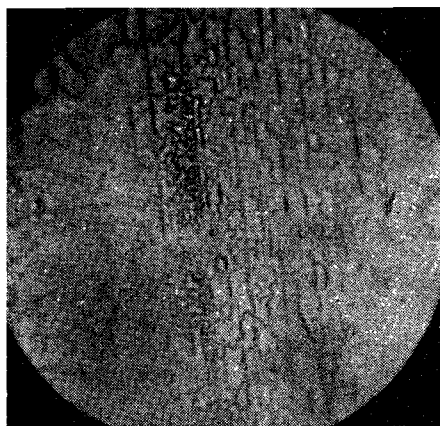


Рис. 199. Следы скольжения ожиренной поверхности по «получистой» поверхности стекла, видимые по характерной картине запотевания, подобной приведенной на рис. 198.

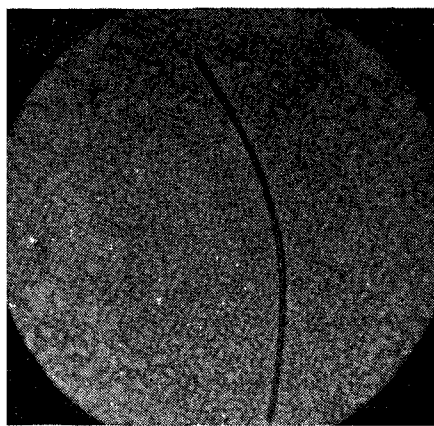


Рис. 200. Микрофотография волоса на «получистой» поверхности стекла. Молекулы жира, источником которых является волос, диффундируют на поверхности, определяя вблизи волоса переход от одной картины запотевания (рис. 198, а) к другой (рис. 199).

видимых следов, тонкая пленка воды остается невидимой до тех пор, пока ее толщина не возрастет настолько, что возникают цвета интерференции.

Во всех этих экспериментах наблюдения велись на трех объектах: на одну стеклянную пластину наносилась капля олеиновой кислоты (полярное вещество), на другую — неполярного масла, третья, контрольная, оставлялась свободной. Состояние поверхности стекла изменялось различными процедурами очистки: с применением щелочной среды,

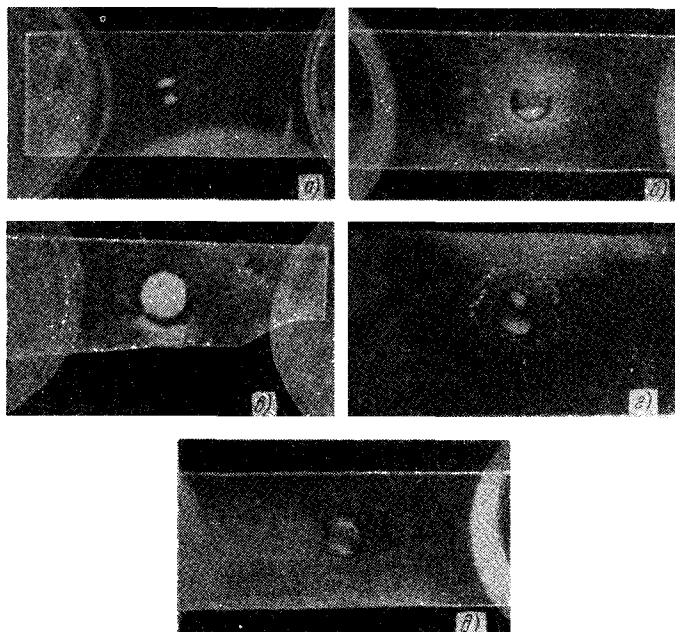


Рис. 201. *a* — капля олеиновой кислоты; без применения метода фигур запотевания не видно никаких признаков распространения молекул по поверхности стекла; *б* — капля олеиновой кислоты; запотевание в виде ореола вокруг капли указывает на миграцию молекул по стеклу; *в* — капля парафинового масла; запотевание в виде равномерного серого налета по всей поверхности стекла указывает на загрязнение ее через газовую фазу; миграция молекул по твердой поверхности отсутствует; *г* и *д* — см. текст.

кислот, сильного нагревания в пламени (по Дево); переменной являлась также влажность атмосферного воздуха. Было показано:

1) Неполярное масло при всех испытанных состояниях поверхности не обнаруживает ни малейшей склонности к растеканию.

2) Напротив, легко обнаружить, что молекулы полярного вещества (олеиновой кислоты) распространяются по твердой поверхности. Механизм этого явления двоякий: с одной стороны, молекулы мигрируют по поверхности стекла, а с другой, — адсорбируются из газовой фазы, где они содержатся в весьма малой концентрации. Преобладание первого процесса наблюдается в непосредственной близости от капли и явно прогрессирует со временем. Наличие указанных явлений доказывается характерным видом фигур запотевания (рис. 201, *a*, *б*, *в*).

3) Поверхностная миграция происходит как при щелочном, так и при кислом характере поверхности, но особенно интенсивно она течет

при наличии на поверхности пленки воды. Большую роль при этом играет толщина граничного слоя воды.

Как известно, вода вступает в химическое соединение с поверхностью стекла и образует тонкую пленку силикагеля, характеризующуюся чрезвычайно высокой стойкостью. Терцаги [287] показал, что тонкий слой воды на поверхности стекла не изменяется в течение нескольких лет, сопротивляясь действию повышенной температуры и ветра. Тонкий слой воды не способен экранировать поле твердой поверхности и, следовательно, существенно изменить ее взаимодействие с третьей фазой. Поэтому капля олеиновой кислоты образует на такой поверхности краевой угол, соответствующий системе «олеиновая кислота — стекло», а не «олеиновая кислота — вода». В указанных условиях, следовательно, поверхностной миграции молекул не происходит.

Можно, однако, легко показать, что при достаточно большой толщине пленки воды этот процесс интенсивно развивается. Так, если на чистую стеклянную пластинку, несущую каплю олеиновой кислоты, нанести (дыханием) пленку воды, капля немедленно становится плоской, растекаясь по поверхности. Однако через 2—3 секунды, когда вода испарится, олеиновая кислота мгновенно стягивается в каплю и вновь принимает первоначальную форму, оставляя вокруг себя «ожерелье» в виде ряда мелких капелек (рис. 201, *г*).

Принимая во внимание данные (§ 4) об ориентации молекул жирной кислоты на поверхности твердой фазы, можно считать, что молекулы олеиновой кислоты движутся по поверхности стекла, несущей адсорбционную пленку воды, будучи обращены к ней карбоксильными группами. Таким образом, мономолекулярный адсорбционный слой олеиновой кислоты имеет наружную поверхность, образованную метильными радикалами и, следовательно, гидрофобную. Это подтверждается следующим экспериментом: перевернем пластину, несущую каплю олеиновой кислоты, которая при этом легко отрывается и падает. Если вслед за этим дунуть на такую поверхность, то площадь, которую занимала капля, резко обозначится в виде белого диска (рис. 201, *е*).

Такой эксперимент не дает никаких сведений о числе молекулярных рядов в адсорбционном слое олеиновой кислоты. Если, однако, осуществить этот опыт для металлической пластины, как это было сделано автором [288], производя одновременно измерения скачка межфазного потенциала, то можно показать, что граничный слой мономолекулярен.

Следует заметить, что адсорбционный слой воды на поверхности стекла или кварца, в зависимости от предварительной обработки пластин, имеет свойства раствора с щелочной или кислой реакцией. Было показано, что при $\text{pH} < 7$ миграция молекул происходит при их экзотропной ориентации (карбоксиллом наружу). Поверхность, несмотря на наличие слоя молекул жирового вещества, полностью смачивается водой. Толщина слоя воды при этом может достигать такой величины, что вокруг капли появляются кольца интерференции. Эти эксперименты, кстати сказать, показывают, что далеко не всегда хорошая смачиваемость водой поверхности стекла или кварца является достоверным критерием ее чистоты.

На потенциал адсорбции и способность молекул к поверхностной миграции существенное влияние имеет, кроме наличия пленки воды и степени ее кислотности, также физическое состояние поверхностных слоев твердой фазы. Эти процессы, например, интенсифицируются на напряженных двоякопреломляющих участках поверхности стекла, возникших после разогрева и «закалки» на воздухе. Эти явления, как нетрудно видеть,

составляют ясную аналогию с повышением адсорбционной способности металла при искажениях его кристаллической решетки [263].

Как видно из вышеизложенного, эксперименты Вуга и Меригу носили чисто качественный характер и в наиболее результативной части были посвящены исследованию стекла и кварца.

В. К. Плассеевым и И. Г. Архиповым была в лаборатории автора сделана попытка количественного исследования двумерной миграции молекул насыщенных жирных кислот по поверхности металлов [289]. При этом для регистрации перемещения молекул применялись два метода: измерения скачка потенциала ($\Delta\epsilon$), исходя из предположения о том, что

миграция молекулы связана с переносом и ее электрического момента, и стекания адсорбционного слоя на поверхность подкисленной воды в ванне Ленгмюра с последующим измерением числа молекул, покинувших поверхность твердого тела.

Плассеев исследовал двумерную миграцию молекул миристиновой и олеиновой кислот по поверхности полированной стальной пластины. О наличии миграции молекул моно- или молекулярных слоев, нанесенных испарением раствора в летучем растворителе, можно было судить по изменению скачка межфазного потенциала, измерявшегося методом радиоактивного зонда Фрумкина—Гьюо.

Миграция молекул равновесного адсорбционного слоя, показывавшего устойчивые значения потенциала в трех фиксированных точках, провоцировалась глубоким местным нарушением равновесия слоя. Для этого оказалось достаточным снять тем или иным способом с небольшого

участка поверхности адсорбционный слой, например, протерев участок поверхности пылью активированного угля.

Второй метод, примененный Архиповым, заключался, как указывалось, в том, что полированная платиновая (стальная) пластина, предварительно тщательно очищенная протиранием пылью активированного угля, приводилась одним из своих краев в соприкосновение со слабым раствором HCl в ванне Ленгмюра. При этом, сдвигая перегородку в ванне к поплавку и измеряя линейное давление, удалось установить появление на поверхности жидкости полярных молекул, перешедших с поверхности пластины на поверхность жидкости. Из изотермы сжатия слоя $p=f(\omega)$ и величины площади, приходящейся на одну молекулу при конденсации слоя, можно было легко подсчитать число молекул, появившихся на поверхности жидкости в ванне Ленгмюра.

Указанными авторами были установлены изменения скачка потенциала со временем и получены кривые кинетики потенциала двух типов:

а) При малой поверхностной концентрации молекул, примерно соответствующей 1—3 молекулярным слоям, получаются более или менее воспроизводимые кривые $\Delta\epsilon=f(t)$, показывающие систематическое падение потенциала, который приобретает по истечении 30—40 минут устойчивое значение (рис. 202).

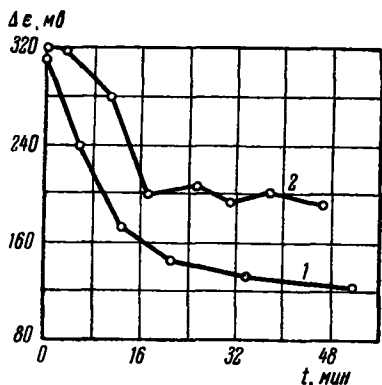


Рис. 202. Изменение со временем межфазного потенциала на границе металл — граничный слой — воздух, вызванное нарушением равновесия слоя и поверхностной миграцией молекул. Полированная платина и 1—3 молекулярных слоя миристиновой кислоты. Кривые 1 и 2 — результаты двух экспериментов.

б) При увеличении «числа слоев» до 10—15 и выше явления стекания молекул на поверхности жидкости интенсифицируются, а величина потенциала подвергается сложным и плохо воспроизводимым изменениям. В одинаковых условиях были получены два типа кривых: периодического и аperiodического характера. В первом случае периодичность кривых



Рис. 203. Та же зависимость, что и приведенная на рис. 202. Мультимолекулярный граничный слой. Периодический ход кривой. Кривые 1 и 2 — результаты двух экспериментов, осуществленных в одинаковых условиях.

ясно выражена, она характеризуется начальным ростом и заключительным падением кривых, а число максимумов нередко соответствует расчетному числу молекулярных рядов в граничном слое (рис. 203). Во втором случае (рис. 204) ход кривых выражался в значительном монотонном росте

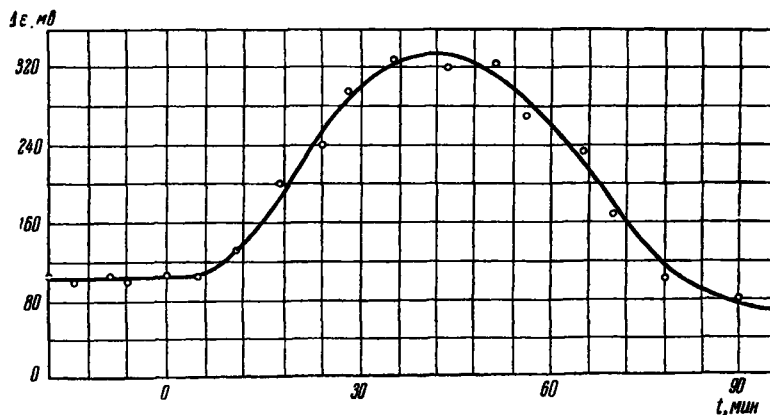


Рис. 204. Та же зависимость и те же условия эксперимента, как и на рис. 203. Аperiodический ход кривой.

потенциала, не всегда заканчивавшемся, как это показано на рис. 204, его падением. Следует заметить, что при исследовании полимолекулярных слоев с числом рядов $n > 3$ никогда не наблюдалось начального падения потенциала, подобного приведенному на рис. 202.

Как показали расчеты, количество полярного вещества, переходящего на поверхность жидкости, составляет от 10 до 15%. Эта величина

возрастает, если поверхность пластины перед нанесением слоя предварительно была подкислена HCl .

Механизм перемещения молекул жирной кислоты по твердой поверхности, несущей адсорбционные слои воды, Меригу [290] характеризует так (рис. 205): молекула воды вступает во взаимодействие с карбоксилем одной из молекул жирной кислоты, образующих каплю этого вещества на твердой поверхности, и вследствие своей большой тепловой подвижности «отрывает» молекулу жирной кислоты от капли. В дальнейшем молекула жирной кислоты мигрирует по адсорбционному слою, пока не будет фиксирована каким-либо адсорбционным центром твердой поверхности.

Это объяснение, однако, представляется мало правдоподобным. Нет достаточных оснований рассматривать собственную подвижность молекулы H_2O после ее фиксации молекулой жирной кислоты как фактор, определяющий отрыв этой молекулы от капли. Миграции молекул жирной кислоты по твердой поверхности при соприкосновении ее с водой должно предшествовать или разделение димеров жирных кислот, или нарушение связи COOH с твердой поверхностью в случае монослоя. Такое заключение следует из класси-



Рис. 205. Схема растекания капли полярной жидкости по поверхности стекла, несущей адсорбционный слой воды.

ческих экспериментов Ленгмюра — Адама, установивших наличие свободных молекул, например, жирных кислот на поверхности воды после внесения на нее этих веществ, молекулы которых построены в виде димеров.

Надо полагать, что разделение димеров происходит вследствие высокой гидрофильности карбоксила, энергия взаимодействия которого с водой выше энергии квадрупольной связи, а также связи «карбоксил — твердое тело».

Таким образом, явления, наблюдаемые в лаборатории автора, а также Меригу, по своему механизму близки друг к другу. При соприкосновении адсорбционного слоя жирной кислоты с водой ее молекулы после распада димеров или освобожденные от связи с твердой поверхностью адсорбируются более сильным адсорбентом — поверхностью воды (или, например, углем). Ввиду гидрофобности углеродных цепей молекулы «всплывают» на поверхность воды*) (рис. 206) и ориентируются на ней, как это было показано Ленгмюром, Адамом, Гаркинсом, Райдилом и другими исследователями. При этом взаимодействие карбоксила с водой сопровождается процессами ионизации.

*) Как известно, молекула жирной кислоты совмещает в себе гидрофильные свойства карбоксила с гидрофобными свойствами углеродной цепи. В гомологическом ряду одноосновных жирных кислот при постоянстве гидрофильных свойств (одна концевая группа карбоксила) гидрофобные свойства изменяются пропорционально длине углеродной цепи. Поэтому, как известно, низшие гомологи с короткой цепью растворимы в воде, тогда как высокомолекулярные жирные кислоты, о которых здесь идет речь, этим свойством не обладают.

Разрушение адсорбционного слоя и переход его молекул на поверхность воды обуславливают нарушение равновесия адсорбционного слоя вблизи периметра смачивания и уменьшение поверхностной концентрации молекул в указанной области. Выравнивание же концентрации молекул происходит за счет их перемещения по поверхности. Ввиду гетерогенности поверхности и различий в величинах энергии адсорбционного взаимодействия часть молекул не участвует в миграции, будучи более прочно связана в центрах притяжения.

Надо полагать, что механизм явлений, наблюдаемых Меригу, аналогичен приведенному выше: после дедимеризации жирной кислоты ее молекулы, взаимодействуя с пленкой воды, за счет теплового движения распространяются (диффундируют) по ее поверхности.

Апериодическое падение потенциала, наблюдавшееся В. К. Пласкеевым (рис. 202), конечно, объясняется уменьшением поверхностной плотности молекул. Что же касается периодического хода кривых (рис. 203), то его можно связывать с процессом послойной миграции и нарушения структуры слоев мультимолекулярной адсорбционной пленки, в известной мере аналогичным растворению кристаллов.

Обратимся теперь к физическому механизму миграции молекул по поверхности твердого тела. Его следует рассматривать на основе молекулярно-кинетических представлений и модели молекулярного поля кристаллической решетки.

С указанной точки зрения тепловое двумерное перемещение молекул происходит по эквипотенциальным линиям и поверхностям такого поля. Эквипотенциальные уровни силового поля кристаллической плоскости представляют собой геометрическое место точек в виде изолированных площадок, разделенных потенциальными барьерами («ямами» или «холмами»), или же такие площадки, коммуницируя между собой, образуют плоские ленты сложных очертаний, простирающиеся на различной «высоте» вдоль всей поверхности твердого тела. Вообще поверхности равного потенциала, например минимума энергии адсорбции, представляют собой поверхности чрезвычайно сложных очертаний, подобные картине гористой местности, наблюдаемой с некоторой высоты. В отличие, однако, от горного рельефа, как бы ни был сложен рельеф изопотенциальной поверхности элементарной ячейки кристаллической решетки, он правильно повторяется: картина в целом обладает трансляционной симметрией.

Так, например, по Ленард-Джонсу [291] под каждым узлом решетки КС1 имеется энергетический «холм», над каждым центром элементарной ячейки — потенциальная «яма».

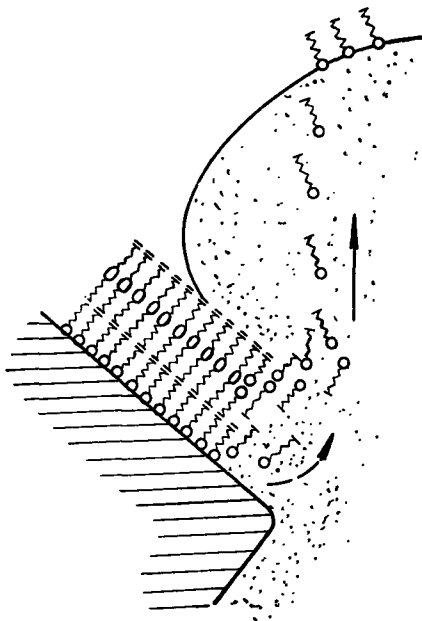


Рис. 206. Схема механизма перехода молекул жирной кислоты с поверхности твердого тела на поверхность воды при их соприкосновении.

Геометрическая форма изопотенциальных поверхностей может быть весьма различна в зависимости от атомной структуры решетки.

Следует думать, что перемещение молекул по поверхности твердого тела происходит в процессе их тепловых соударений. При этом в результате обмена энергиями ряд молекул становятся способными преодолеть тот или иной энергетический барьер и перейти на смежные эквипотенциальные поверхности, где они и участвуют в процессах миграции.

Действительная картина поверхностной миграции молекул, конечно, много сложнее приведенной выше общей схемы. Структура молекулярного микрополя поверхности осложнена ее геометрическим строением и кристаллической неоднородностью, присутствием сторонних адсорбционных слоев, например окислов, наличием дефектов поверхности и т. д.

Как вытекает из изложенного, скорости миграции молекул по твердой поверхности невелики. Для крупных органических молекул (жирных кислот) на поверхности полированного металла при 20° С была отмечена скорость порядка сотых долей миллиметра в минуту. Величина молекул, температура (как и при объемной диффузии), а также свойства твердой поверхности влияют на величину скорости.

Поверхностная миграция молекул углеводов представляет интерес для изучения механизма восстановления смазочной пленки после ее локальных разрушений при трении.

ГЛАВА VIII

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ СЛОЕВ

§ 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Как указывалось выше, граничные слои смазочного вещества в зависимости от строения его молекул и физико-химических свойств твердой поверхности могут находиться в различных физических состояниях: от близкого к газообразному до твердокристаллического. В связи с этим и механические свойства граничных слоев изменяются в широких пределах: от свойств чисто вязких веществ, вязко-пластических, в том числе мезоморфных, до свойств тел, обладающих истинной упругостью формы, в том числе и высочайшей механической прочностью (монослои карбоновых кислот), известной лишь для немногих кристаллических тел алмазоподобного строения.

Наибольший технический и физический интерес вызывают, конечно, граничные слои последней категории, поскольку именно они и обуславливают ряд разнообразных и весьма ценных технических эффектов. В связи с этим исследование упругих и прочностных свойств граничных слоев полярных молекул органических веществ на поверхности металла следует относить к числу наиболее фундаментальных проблем молекулярной физики граничного трения.

В литературе имеются данные о механических свойствах граничных слоев. Так, например, В. Гарди [9], работы которого следует рассматривать как классические исследования граничного трения, неоднократно подчеркивал обнаруженную им очень высокую механическую прочность первичных смазочных пленок (монослоев), «способных выдерживать нагрузки в миллионы $\Gamma/\text{см}^2$ ». Отметим здесь же, что особое физическое состояние вещества (смазки), в котором оно находится вблизи поверхности твердой фазы и которое Гарди назвал «граничным» *), согласно данным Гарди может распространяться по нормали от твердой поверхности на тысячи ангстрем. Это заключение неоднократно подвергалось сомнениям; оно, однако, имеет ряд надежных подтверждений, в том числе в последних теоретических и экспериментальных работах.

Б. В. Дерягину ([1], стр. 531) принадлежит первая попытка оценить предел текучести граничных слоев ($\Theta_{\text{тек}}$ **), что ему совместно с В. П. Лазаревым удалось осуществить лишь по отношению к особой

*) Термин «граничный слой» был введен О. Рейнольдсом, однако лишь в гидродинамическом смысле этого слова, как определение граничных условий при рассмотрении течения вязкой среды. Идея «граничного состояния» вещества принадлежит В. Гарди.

**) В этой работе измерялась величина статического трения исследуемой системы; авторы называют ее «прочностью на сдвиг» (см. ниже).

граничной системе: стекло — олеиновая кислота — парафин (соответственно — сплав Вуда); $\Theta_{\text{тек}}$ для подобной системы оказался порядка величины нескольких сотен Г/см^2 . А. С. Ахматов [202] с помощью построенного им наклонного маятника определил «критическую толщину» (d_k) граничного слоя, при которой слой еще сохраняет упругость формы и свойства квазитвердого тела; для стальных поверхностей и карбоновых кислот $\overline{d_k}$ оказалось в пределах от 400 до 1000 $\text{\AA}$. Позднее (1949 г.) он же ([5], стр. 144) приблизительно измерил предел текучести для стальных поверхностей, смазанных твердой жирной кислотой. При этом было показано, что $\Theta_{\text{тек}}$ является убывающей функцией толщины граничного слоя и возрастающей функцией поперечного давления, изменяясь при этом в широких пределах. В работах П. А. Ребиндера ([1], стр. 484), Ф. Боудена [186] и их сотрудников проблема упругости граничных слоев специально не исследовалась, но содержится ряд интересных косвенных данных, указывающих на способность этих слоев выдерживать большие механические нагрузки.

Следует также иметь в виду группу интересных американских работ ([292—294] и др.), в которых было показано, что увеличение предельного напряжения сдвига с ростом поперечного давления есть, по-видимому, универсальное свойство большинства веществ в тонких слоях от горных пород, металлов и сплавов до органических соединений, в том числе смазок (жирных кислот). Очень интересно, что тонкие слои твердой стеариновой кислоты обнаружили выдающиеся свойства: наинизшее значение коэффициента трения, высочайшую прочность и способность сопротивляться сдвигу.

Укажем, наконец, что Г. И. Фукс (§ 12) весьма изобретательно пытался оценить механические свойства ряда технических масел; метод вытеснения вещества из зазора между дисками привел его, однако, главным образом к косвенным и физически трудно интерпретируемым характеристикам.

Трудности измерения упругих констант граничных слоев связаны с тем, что масса вещества, приходящаяся на единицу поверхности металла, очень мала *), а также с неоднородностью твердой поверхности и отсутствием у нее текучести **). Даже для приближенного определения упругих постоянных граничных слоев вещества необходима разработка особых методов измерения. Именно этим, по-видимому, и объясняется отсутствие сведений в литературе об упругих константах граничных слоев. Лишь в самое последнее время Ахматовым был разработан метод «стопы граничных слоев» (§ 8), с помощью которого Л. В. Пановой были получены первые диаграммы упругости граничных слоев жирных кислот и впервые найдены некоторые их упругие константы.

Прежде чем перейти к рассмотрению механических свойств граничных слоев, необходимо сделать несколько замечаний по вопросу о применимости представлений и терминологии теории упругости к граничным адсорбционным слоям и явлениям трения. В связи с этим, пренебрегая пока неровностями микрогеометрического профиля, рассмотрим граничный слой как весьма тонкую кристаллическую пластину (рис. 207), ограниченную двумя параллельными плоскостями и характеризующую

*) Например, слой миристиновой кислоты в 10 молекулярных рядов имеет толщину порядка 10^{-6} см, а массу — около 2 мг на 1 см².

**) Физические и в том числе механические свойства тонких слоев вещества на поверхности жидкости давно и разносторонне изучены [179].

нормалью z и тангенциальными осями x, y . С физико-механической точки зрения особый интерес вызывают следующие виды упругости граничных слоев: 1) сдвиг, 2) одностороннее, в направлении оси z , сжатие (соответственно растяжение) и 3) всестороннее сжатие.

Действительно, упругость на сдвиг, рассматриваемый как относительное смещение, а затем и скольжение элементарных слоев граничной пластины, может быть связана через модуль сдвига и предел текучести с явлениями предварительных смещений, статическим и кинетическим трением. Однако при попытке точно указать эти соотношения возникают затруднения, связанные как со специфическими свойствами граничных слоев, так и с недостатками терминологии теории упругости *). Нами приняты следующие представления.

При увеличении тангенциальных граничному слою деформирующих сил в нем возникает упругая деформация скоса прямого угла, характеризующаяся модулем сдвига $\Theta_{\text{сдв}}$ и эквивалентная упругому предварительному смещению λ .

При напряжении, равном пределу текучести $\Theta_{\text{тек}}$, между кристаллическими плоскостями граничного слоя возникает пластическое течение. Представление о пластическом течении кристалла как о скольжении

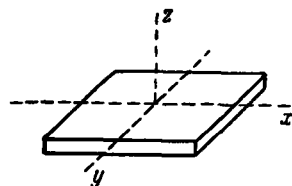


Рис. 207. Граничный слой как весьма тонкая пластина.

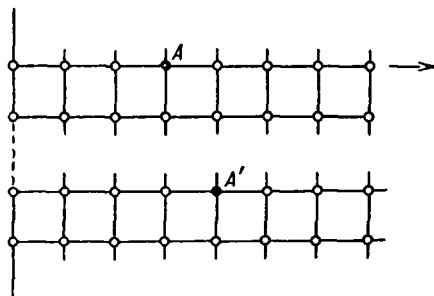


Рис. 208. Схема трансляционной воспроизводимости структуры кристаллической решетки.

(трансляции) кристаллических слоев, а также понятие предела текучести (скалывающего напряжения) не связываются с абсолютной величиной трансляции (трансляционный сдвиг). С другой стороны, удельная сила статического трения скольжения (при малой постоянной скорости) представляет собой то напряжение, без заметного увеличения которого «деформация» (смещение при скольжении) возрастает, а граничный слой при этом сохраняет трансляционную воспроизводимость **). (рис. 208).

Эти соображения приводят к заключению, что понятие удельной силы кинетического трения эквивалентно для граничных слоев кристаллического строения их пределу текучести, а предела прочности на сдвиг граничные слои не имеют, так как разрушению в обычном смысле этого слова они не подвергаются.

Приведенные соображения применимы к граничным слоям, сохраняющим упругость формы и единые плоскости скольжения. Трактовка механических свойств граничных слоев, не имеющих правильной монокристаллической структуры, значительно лучше укладывается в рамки обычных представлений теории упругости, пластичности и прочности.

*) Нет общепринятых определений констант упругости. Расхождения в терминологии, применяемой различными авторами, нередко ведут к недоразумениям.

**) При трансляции одной кристаллической плоскости относительно другой пространственное расположение узлов решетки геометрически тождественно исходному, если величина трансляции кратна периоду решетки.

Обращаясь теперь к упругости одностороннего сжатия граничного слоя, следует отметить, что она составляет важную характеристику его механической прочности («несущей способности», «грузоподъемности»). Из диаграммы упругости одностороннего сжатия — растяжения возможно определение соответственных модулей упругости (кстати сказать, не равных друг другу), а также пределов прочности на раздавливание (вытеснение) и разрыв. Последнее понятие совпадает с понятием адгезии *). Важно подчеркнуть, что при нахождении констант упругости, например одностороннего сжатия и растяжения, необходимо учитывать особые стерические условия, в которых происходят эти деформации (§ 7).

Всестороннее сжатие представляет интерес для всех видов замкнутых граничных систем, в частности для условий, когда участки граничного слоя оказываются блокированными в выемках микрогеометрического профиля.

При рассмотрении упругости граничных слоев существенное значение имеет также вопрос о степени их изотропности. И в этом отношении граничные слои обладают особыми свойствами. Как показали измерения, во многих случаях граничные слои характеризуются свойствами двухосной анизотропии. Под двухосной анизотропией граничных слоев здесь разумеется различие их физических свойств по нормальной оси z и любой второй тангенциальной оси (x, y). Особенность анизотропии упругости граничных слоев заключается в том, что по оси z , например, упругие константы закономерно и монотонно изменяются, что выражается в наличии градиентов упругости (например, модуля сдвига) по этой оси.

После предварительных замечаний мы обращаемся к характеристике механических свойств граничных слоев — их пластичности, упругости и вязкости.

§ 2. КРИТИЧЕСКАЯ ТОЛЩИНА ГРАНИЧНОГО СЛОЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ ПОЯВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ АКТОВ СКОЛЬЖЕНИЯ (ЛАМИНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ)

В последние годы в гидродинамику реальных жидкостей все глубже и результативнее начинают проникать идеи и представления физической химии. На наших глазах рождается «физико-химическая гидродинамика» [295], которой, по-видимому, суждено сыграть крупную роль в решении многих сложных вопросов, и в частности, например, трудной проблемы гидродинамического граничного слоя. В гидродинамической теории смазки мы находим пока многочисленные попытки трактовать ее главным образом с чисто классических позиций.

Еще в 1822 г. Навье ввел понятие коэффициента внешнего трения жидкости о твердую стенку $\mu_{ж}$. Согласно этой точке зрения слой жидкости, непосредственно соприкасающийся со стенкой, находится под действием силы f , пропорциональной поверхности слоя S и скорости v :

$$f = \mu_{ж} S v. \quad (\text{VIII}, 1)$$

Допускалось, что $\mu_{ж} = \infty$, а следовательно, $v = 0$; слой жидкости рассматривался иммобилизованным на твердой стенке. К такому заключению пришли, например, Варбург (1870 г.), изучавший течение воды по поверхности ртути и стекла, а также Куэтт (1890 г.), полагавший, что коэффициент трения для воды не зависит от материала трубки.

*) Имеется в виду интегральное адгезионно-когезионное сопротивление граничного слоя разрыву в плоскости, нормальной к оси z .

Н. П. Петров ввел, однако, в свою формулу коэффициент скольжения жидкости, как отношение коэффициентов внутреннего и внешнего трения жидкости: $\gamma = \frac{\eta}{\mu_{\text{ж}}}$. Правда, во многих случаях величинами коэффициентов скольжения жидкости, как на это указывал и сам Петров, можно пренебречь, если они малы по сравнению с толщиной смазочного слоя.

В связи с этим напомним, что ньютоновский закон переноса количества движения применительно к гидродинамическому трению двух коаксиальных цилиндров, разделенных слоем вязкой жидкости, Н. П. Петровым ([97], стр. 128) был сформулирован в следующем виде: «При постоянной температуре смазывающей жидкости сила трения F двух смазанных цилиндров пропорциональна коэффициенту внутреннего трения жидкости η , соответствующему данной температуре, пропорциональна величине поверхности S взаимного прикосновения трущихся твердых тел и пропорциональна первой степени относительной скорости u этих тел на их поверхностях прикосновения; она обратно пропорциональна сумме, состоящей из толщины слоя h смазывающей жидкости и из суммы отношений коэффициента внутреннего трения к коэффициентам внешнего трения ($\mu_{\text{ж}}$) жидкости при данной температуре»:

$$F = \eta \frac{Su}{h + \frac{\eta}{\mu'_{\text{ж}}} + \frac{\eta}{\mu''_{\text{ж}}}};$$

η имеет размерность $\text{г} \cdot \text{см}^{-1} \text{сек}^{-1}$, а $\mu_{\text{ж}}$ — $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$ (формула (VIII, 1)).

Вопрос о скольжении жидкостей в дальнейшем неоднократно, но без особого успеха, служил предметом изучения, пока, наконец, на основе представлений кинетической теории жидкости Я. И. Френкеля он не был решен Д. М. Толстым [296].

Вся эта совокупность работ игнорировала, однако, явления на поверхности раздела фаз «твердое тело — смазочная жидкость», которые были установлены средствами рентгеновского, электронографического и физико-химического анализа. Как было изложено выше (гл. VII), этими методами было обнаружено, что на поверхности твердой фазы образуются кристаллообразные адсорбционные слои полярных молекул в виде многочисленных рядов зеркально ориентированных углеродных цепей. Если смазка, представляющая собой химически индивидуальное вещество, находится на поверхности твердого тела в избытке, то такой ориентированный адсорбционный слой граничит с бесструктурной жидкой или пластически-вязкой массой вещества. Перемещение этой массы вещества должно подчиняться законам вязкого или вязко-пластического течения, чего нельзя сказать об адсорбционном мультимолекулярном слое, фиксированном на поверхности твердого тела.

В связи с этим возникал важный для теории граничного и гидродинамического трения вопрос о том, при какой толщине граничного слоя и в каких условиях наступают явления сдвига молекулярных рядов. Иначе говоря, при какой толщине граничного слоя, принимаемого за квазитвердый, возникают первые элементарные акты скольжения молекул друг относительно друга, охватывающие далее по толщине всю массу смазочного слоя и, таким образом, определяющие ламинарный механизм его течения и возникновение вязкого сопротивления.

Этот вопрос теоретически и экспериментально изучался в работах автора ([202]; [5], стр. 144). Ранее им было показано ([2], стр. 223), что сила трения в случае зеркальных, весьма чистых стальных поверхностей при скольжении или качении не зависит от скорости (при v не больше 1 м/сек), что приводит к *арифметическому закону* затухания колебаний. С другой

стороны, хорошо известно, что вязкое сопротивление жидкого смазочного слоя, как всякое вязкое сопротивление, при относительных малых скоростях пропорционально первой степени скорости и, таким образом, определяет *логарифмический закон* затухания колебаний *). Эти соображения приводят к мысли о том, что установление на опыте методом колебаний

вида зависимости сил трения от скорости $f = \varphi(\dot{x})$ в ряде экспериментов, выражающих переход от трения чистых поверхностей к трению смазанных поверхностей при постепенном увеличении толщины смазочного слоя, позволит найти ту критическую толщину слоя, при которой впервые появляется вязкое сопротивление.

Этот замысел был осуществлен с применением метода наклонного маятника (гл. VII, § 2.5). Испытуемая фрикционная пара после полировки интерферометрически проверялась и тщательно очищалась протираанием высокодисперсной пылью активированного угля. Критерием чистоты поверхности служили высокие значения коэффициента трения скольжения. Колебания наклонного маятника, который помещался внутри герметически закрытого защитного ящика, регистрировались фотографически. Для нанесения на твердую поверхность заданного числа молекулярных рядов (массы вещества) применялся метод их осаждения из летучего растворителя — чистого бензола. Исследовались стальные поверхности (сталь У-8). В качестве смазки были использованы жидкие и пластически-вязкие при температуре опытов (18—20°) весьма чистые препараты жирных кислот — олеиновой, миристиновой, стеариновой и других.

На рис. 209 приведен последовательный ряд кривых, выражающих затухание колебаний наклонного маятника в зависимости от числа слоев миристиновой кислоты на твердой поверхности; кривая *a* соответствует чистой поверхности, *б* — пяти молекулярным рядам смазки, последующие кривые *в*, *г*, *д*, *е* и *ж* — соответственно 25, 50, 75, 100 и 1000 рядам.

Аналогичные результаты получаются и в случае, если колебания наклонного маятника регистрируются в условиях медленного и непрерывного смещения наклонной плоскости маятника. Это смещение осуществляется в направлении оси равновесия маятника со скоростью не более 0,1 см/сек. Такие наблюдения были поставлены с целью исключения истирания слоя, которое, как показал опыт, наблюдается при отсутствии смещения испытуемой поверх-

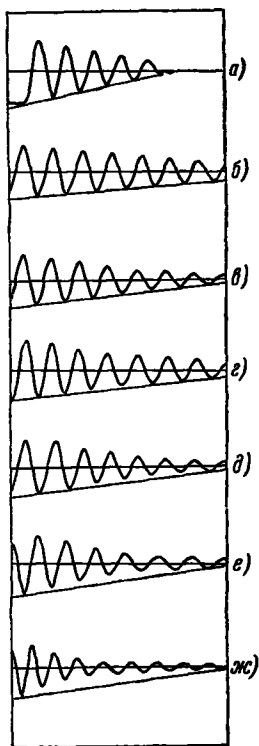


Рис. 209. Переход от арифметического закона затухания колебаний наклонного маятника к логарифмическому при постепенном увеличении толщины граничного смазочного слоя.

*) При независимости сил трения от скорости ($f = \text{const}$) амплитуды колебаний могут быть представлены в виде ряда, убывающего по закону арифметической прогрессии (арифметический закон затухания); при $f = k\dot{x}$ этот ряд убывает по закону геометрической прогрессии (логарифмический закон затухания). См., например, [472], стр. 82; [475].

ности, что представляет самостоятельный интерес с точки зрения изучения процессов износа смазочного слоя.

Обращаясь к рассмотрению полученных кривых, можно сказать, что для чистых поверхностей и для числа молекулярных слоев на них до 25 (кривые *a—e*) наблюдается арифметический закон затухания, сила трения не зависит от скорости. При 50 молекулах в граничном слое (кривая *g*) делается заметным, что закон затухания колебаний не является более арифметическим. При этой толщине слоя осуществляется переход к логарифмическому закону затухания, который при дальнейшем увеличении толщины слоев (кривые *д—ж*) становится все более ясно выраженным. Сила трения делается пропорциональной первой степени скорости.

Указанные результаты были получены для миристиновой кислоты, а также для ряда других высокомолекулярных представителей гомологического ряда насыщенных карбоновых кислот с числом углеродных атомов в цепи от 14 до 18 (стеариновая кислота). Все эти вещества при температуре опытов (18—20° С) представляют собой пластические тела (температуры плавления от 54 до 69,3° С).

Весьма интересно было установить, какими механическими свойствами обладает на поверхности металла тонкий слой того или иного полярного вещества, например жирной кислоты, обладающей свойствами *жидкости* в массе при температуре опыта. С этой целью были поставлены эксперименты с олеиновой кислотой ($C_{18}H_{34}O_2$), подобные описанным выше. На рис. 210 приведены кривые, полученные для олеиновой кислоты, нанесенной на сталь У-8 в количествах, эквивалентных 10, 25 и 1000 молекулярным слоям. Для построения этих кривых фотографически зарегистрированные кривые затухания колебаний наклонного маятника промерялись с помощью измерительного микроскопа. Кривые представляют собой, таким образом, огибающие кривых затухания колебаний. Температура опытов колебалась в пределах 17—20° С.

В этих опытах было обнаружено, что слои олеиновой кислоты на поверхности стали, толщина которых меньше 25 молекулярных рядов, обуславливают арифметический закон затухания колебаний и не обнаруживают, следовательно, явлений слоистого течения. Скольжение слоев наступает, как это видно из рис. 210, при толщине слоя, равной 25 рядам молекул. Закон затухания колебаний не является, однако, логарифмическим. Как показывают расчеты, этот закон выражается уравнением, в котором учитывается одновременное наличие как сил трения, не зависящих от скорости, так и сил трения, пропорциональных первой ее степени. Уравнению может быть придан вид, выражающий зависимость амплитуды x от порядкового номера колебаний n :

$$x_n = (x_0 - b) e^{-\frac{\Delta}{2} n} - 2b (e^{-\frac{\Delta}{2} \cdot 1} + e^{-\frac{\Delta}{2} \cdot 2} + \dots + e^{-\frac{\Delta}{2} \cdot n}), \quad (\text{VIII}, 2),$$

где x_0 , b и Δ — константы. Кривая, приведенная на рис. 210 для $d_K=25$, вычислена при следующих значениях этих констант: $x_0 = 2$; $b=0,01$;

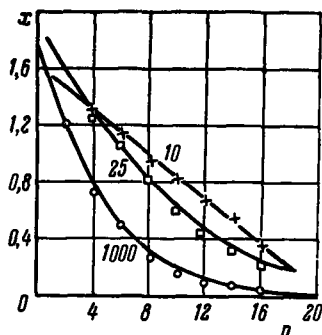


Рис. 210. Трансформация законов затухания колебаний наклонного маятника при изменении толщины граничных слоев.

$\Delta = 0,2$. Сила трения не является однородной по своему физическому происхождению; ее комплексность выражается в наличии двух указанных выше составляющих. Этот результат позволяет понять физический механизм рубежного режима гидродинамического трения, т. е. того режима граничного трения, при котором осуществляется переход от чисто граничного к чисто гидродинамическому трению (гл. IX, § 5).

На рис. 210 приведена также кривая, полученная в условиях, когда на поверхности стали было нанесено количество олеиновой кислоты, эквивалентное примерно 1000 ее монослоям. Как показывают расчеты, эта кривая выражается уравнением $x = ae^{-\alpha t} \sin \omega t$. Иначе говоря, закон затухания колебаний имеет логарифмический характер, сила трения пропорциональна первой степени скорости и физически однородна. Меха-

низм перемещения смазочного слоя, очевидно, определяется слоистым течением.

Описанные явления могут получить два толкования: 1) смазочное вещество, сохраняя в тонком слое критической толщины свои пластически-вязкие свойства, присущие ему при температуре опыта в объеме, не в состоянии ввиду малости массы развить вязкое сопротивление, достаточное для того, чтобы оказать заметное влияние на закон затухания колебаний маятника, поглощая лишь малую долю энергии его колебаний, или 2) смазочное вещество, распределенное в виде тонкого слоя по поверхности металла, изменяет свое агрегатное состояние и является в этом «граничном состоянии» квазитвердым, что исключает в условиях опыта пластически-вязкие сдвиги и скольжения.

Против первого толкования может быть выдвинут ряд возражений. Наиболее убедительны результаты специ-

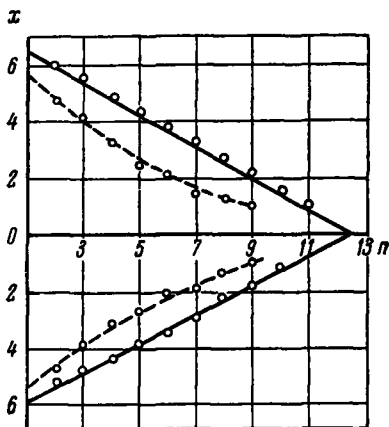


Рис. 211. Затухание колебаний наклонного маятника для одного и того же граничного слоя при температуре 18,5° (сплошная кривая) и 85° С (пунктирная кривая).

ально поставленных экспериментов, которые являются для рассматриваемого вопроса решающими: нагревание до 85° С стальной поверхности, несущей 25 слоев миристиновой кислоты, для которой при комнатной температуре наблюдался арифметический закон затухания колебаний, обратимо трансформирует закон затухания в логарифмический (рис. 211). При 18,5° С граничный слой ведет себя как твердое тело, а при 85° С — как вязкая жидкость.

Отметим попутно, что температура плавления миристиновой кислоты в массе 54° С. Разность температур плавления вещества в массе и в граничном слое дает возможность оценить энергию связи молекул с твердой поверхностью. В наших опытах эта величина равнялась $\sim 20^\circ$. Термодинамике, а также молекулярному механизму изменения агрегатного состояния и фазовых превращений граничных слоев на поверхности жидкостей и твердых тел посвящен целый ряд работ [167, 179, 297, 298, 215].

Таким образом, на примере жирных кислот можно считать доказанным, что органические вещества, построенные из цепочечных полярных молекул (димеров), независимо от того, являются ли они жидкими или

пластически-вязкими в массе при той же температуре, в граничном состоянии на поверхности металла приобретают упругость формы, переходя в иное агрегатное — квазитвердое и квазикристаллическое — состояние.

Существенное значение для теории граничных явлений имеет критическая толщина граничного слоя (d_k) на поверхности твердого тела, в пределах которой слой сохраняет при данных условиях свойства твердого тела. Для миристиновой кислоты она была найдена приблизительно равной 50 монослоям. Если принять по Мюллеру и Ширеру [130] длину молекулы миристиновой кислоты равной $16 \text{ \AA}$, то d_k для нее окажется равной $0,08 \text{ мк}$. Принимая длину молекулы олеиновой кислоты по рентгенографическим данным Мюллера, де-Бройля и Фриделя [129] равной $23 \text{ \AA}$, для критической толщины слоя олеиновой кислоты получим $d_k = 25 \times 10^{-8} \text{ см} = 0,058 \text{ мк}$. Величина d_k для различных субстратов и молекул изменяется. Для высокомолекулярных насыщенных жирных кислот автором были наблюдаемы изменения d_k в пределах $0,05\text{—}0,10 \text{ мк}$.

Выше уже упоминалось, что перемещение пластины наклонного маятника (во время его колебаний) не сказывается на результатах определения d_k . Это указывает на то, что в течение одного цикла колебаний маятника не наступает сколько-нибудь существенных изменений в граничных слоях смазки. Однако если при неподвижной пластине наклонного маятника (по одной и той же, следовательно, траектории) повторять один цикл колебаний за другим, то наступает ясная трансформация этих кривых. Так, если исходной кривой была кривая e для 100 слоев (рис. 209), то через несколько циклов получается кривая, подобная кривой d , затем кривым g , e и, наконец, b . Логарифмический закон затухания сменяется арифметическим — зависимость от скорости исчезает, сила трения делается постоянной.

Эту трансформацию кривых следует понимать как постепенное «истирание» адсорбционного покрытия, приводящее к обнажению прочно фиксированной «кристаллической основы» граничного слоя. Таким образом, из этих экспериментов вытекает, что сущность граничной смазки сводится к устранению рыхлых внешних частей граничного слоя, ликвидации при этом потерь энергии на вязкое сопротивление и обнажению (соприкосновению) экранирующих (CH_3) поверхностей, характеризующихся минимумом аттракционных взаимодействий (сцепления). Описанным выше методом возможно проследить и переход от кривых b к кривым a , что соответствует уже разрушению граничного покрытия и износу фрикционной пары.

В заключение надо подчеркнуть, что наличие упругости формы у граничных смазочных слоев закономерно ставит на очередь ряд важных вопросов, например, о величине упругих констант этих слоев, о молекулярном механизме такого рода «приобретенной» упругости и силах, ее определяющих. В связи с этим мы и переходим к рассмотрению вопросов измерения упругих констант граничных слоев, образованных полярными цепными молекулами на поверхности металла.

§ 3. ИЗМЕРЕНИЕ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ ГРАНИЧНОГО СМАЗОЧНОГО СЛОЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЛЩИНЫ МЕТОДОМ КОЛЕБАНИЙ

Отношение силы трения скольжения F к истинной площади контакта σ можно представлять себе как величину предельного напряжения текучести $\Theta_{\text{тек}} = \frac{F}{\sigma}$. В связи с этим на основании закона Амонтона можно

написать:

$$\frac{F}{\sigma} = \Theta_{\text{тек}} = \mu \frac{N}{\sigma};$$

здесь μ — коэффициент трения скольжения, N — вес ползуна. Таким образом, для вычисления $\Theta_{\text{тек}}$ необходимо знать μ , N и σ . Нахождение последней величины, как известно, представляет значительные трудности (гл. IX, § 2).

При определении величины $\Theta_{\text{тек}}$ нами ([5], стр. 144) применялся наклонный маятник с ползуном в виде трех одинаковых стальных шаров радиуса 0,6 см, жестко связанных между собой в общей плоскости. В ряде опытов, в которых все условия оставались неизменными и последовательно изменялась лишь толщина граничного слоя, регистрировались кривые затухания колебаний и находилась критическая толщина граничного слоя d_k , при которой наблюдаются первые признаки трансформации закона затухания колебаний. Из соответствующей кривой затухания на основе формулы $F = \mu N$ вычислялся коэффициент трения скольжения μ ; N приравнялось весу ползуна. Величина σ приближенно оценивалась на основании следующих соображений.

Площадь контакта ползуна $\sigma = 3\sigma_0$, где σ_0 — та же величина для каждого из трех шариков. С помощью четвертого шарика, такого же как первые три, измерялся коэффициент трения качения δ (гл. XI) шарика по пластине, несущей подготовленный для измерений $\Theta_{\text{тек}}$ граничный слой. Из значения δ площадь контакта шарика с поверхностью пластины на основе известных представлений механики вычислялась как $\sigma_0 = \pi\delta^2$. Вводя коэффициент шероховатости α , получаем:

$$\sigma = 3\alpha\pi\delta^2.$$

Из найденных значений σ , N и μ вычислялась величина $\Theta_{\text{тек}}$, которую следовало относить лишь к вполне определенным значениям толщины слоя d_k , давления p_k и температуры T .

Было показано, что величина $\Theta_{\text{тек}}$ для граничных слоев высокомолекулярных жирных кислот в условиях опытов имеет порядок десятков $\kappa\Gamma/\text{см}^2$. Например, для граничного слоя стеариновой кислоты на поверхности стали при 50 молекулярных рядах, $N = 18$ г, $\sigma = 0,72 \cdot 10^{-4}$ см^2 и $p = \frac{N}{\sigma} = 250$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ $\Theta_{\text{тек}}$ оказалось равным 25 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ (при 18° С).

§ 4. ЗАВИСИМОСТЬ НАПРЯЖЕНИЯ ТЕКУЧЕСТИ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ ОТ ЕГО ТОЛЩИНЫ И ПОПЕРЕЧНОГО ДАВЛЕНИЯ

Предел текучести насыщенных жирных кислот в граничных слоях имеет интересную и резко выраженную зависимость от давления и толщины слоя. При увеличении давления критическая толщина слоя, определяющая наступление сдвигов, падает, а напряжение текучести быстро возрастает. Так, по данным автора ([5], стр. 144), при толщине слоя стеариновой кислоты $d_k = 5$ и давлении около 10 $T/\text{см}^2$ напряжение текучести имеет порядок величины 3000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

Для построения ориентировочной кривой, выражающей зависимость приближенно найденных величин $\Theta_{\text{тек}}$ от толщины граничного слоя d_k для стеариновой кислоты, весьма желательно знать $\Theta_{\text{тек}}$ для $d = \infty$, иначе говоря, величину $\Theta_{\text{тек}}$ для этого вещества в массе. Ввиду отсутствия таких данных в литературе измерения были произведены Н. Н. Мрочковской в лаборатории автора ([5], стр. 144) с помощью прибора Д. М. Толстого

([5], стр. 155). При $20,6^\circ \text{C}$ была получена величина $\Theta_{\text{тек}} = 5,7 \text{ кг/см}^2$. Измерения, произведенные другим методом, в большей степени отвечающие условиям сдвига в граничном слое (при направлении усилия среза, параллельном метильным плоскостям кристаллов стеариновой кислоты), дали несколько меньшую величину: $\Theta_{\text{тек}} = 5,5 \text{ кг/см}^2$. Эти измерения были сделаны для блока стеариновой кислоты толщиной 1 см , что соответствует $\sim 10^6$ молекулярным слоям.

На основе приведенных весьма неполных данных была построена кривая зависимости $\Theta_{\text{тек}} = f(d_k)$ в логарифмическом масштабе (рис. 212). На этом графике нанесена также величина предельного напряжения сдвига стали ($\lg \Theta_{\text{тек}} = 5,90$), на поверхности которой производились измерения упругости граничных слоев.

$\Theta_{\text{тек}}$ очень быстро растет с уменьшением толщины слоя. Отсюда можно заключить, что так как с увеличением внешнего давления критическая толщина граничного слоя d_k уменьшается, то величина $\Theta_{\text{тек}}$ при увеличении давления должна возрастать. Это вытекает также из основного закона трения (гл. IX), на что обращал внимание в свое время и Б. В. Дерягин ([1], стр. 531). Действительно, из закона Амонтона — Кулона следует, что $\Theta_{\text{тек}} = \mu \frac{N}{\sigma}$. Это выражение дает формальное право считать $\Theta_{\text{тек}}$ пропорциональным нагрузке при постоянных μ и σ .

Такой вид зависимости $\Theta_{\text{тек}} = \varphi(p)$, по-видимому, действительно имеет место, но для очень низких давлений в области перехода через нуль к отрицательным давлениям. Это заключение можно сделать на основании экспериментов Лазарева [299], осуществленных для пары парафин — стекло в области давлений от 600 до 200 Г/см^2 . Площадь истинного контакта σ в этих опытах оставалась постоянной и была примерно равна 1 см^2 .

Для более высоких давлений и в более широком интервале их значений, на что нам уже приходилось обращать внимание и ранее ([5], стр. 144), зависимость $\Theta_{\text{тек}} = \varphi(p)$ не является линейной. Такое заключение вытекает из экспериментов ряда авторов, например, Берча, Бенкрофта, Бриджмена, Бойда, Робертсона (§ 5). Первые два автора [300], исследуя металлы и горные породы, показали, что модуль сдвига для этих тел увеличивается с увеличением давления. Кривые при этом, как правило, вначале быстро возрастают, а затем приобретают асимптотический ход.

Особенно интересны эксперименты Бриджмена [292, 293, 301], который произвел обширное исследование зависимости $\Theta_{\text{тек}} = \varphi(p)$, изучив около 300 веществ, в том числе ряд органических. Бриджмен пишет: «Кривая зависимости напряжения текучести от давления обычно вогнута к оси давлений, и для большинства неорганических соединений при $50 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$ напряжение текучести увеличивается не более чем в два раза. С другой стороны, для органических веществ сила сдвига может возрастать экспоненциально, увеличиваясь в несколько тысяч раз (пример — парафин)».

Зависимость прочности на сдвиг от давления для граничных слоев стеариновой кислоты имеет аналогичный характер (рис. 213). Это следует

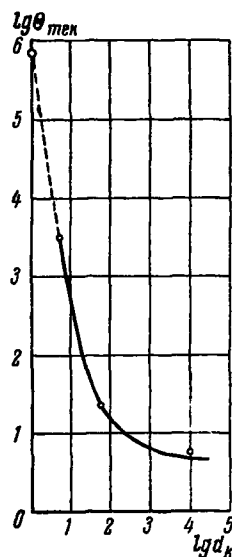


Рис. 212. Зависимость предельного напряжения текучести граничных слоев стеариновой кислоты от «критической» толщины слоя.

из приведенных выше результатов измерений автора, а также из работ Бойда и Робертсона (§ 5 *).

Таким образом, следует принять, что сопротивление сдвигу граничных смазочных слоев высокомолекулярных жирных кислот, составляющих один из обычных материалов для присадок к смазкам, при увеличении давления весьма быстро возрастает. Рассматриваемая зависимость, несомненно, находится в прямой связи с наиболее ценным фрикционным свойством граничных слоев — их большой механической прочностью.

В чем же могут заключаться физические причины такого рода изменения механических свойств граничных слоев под действием давления?

Ввиду того, что эта зависимость наблюдалась в ряде экспериментов, когда выдавливание вещества было заведомо исключено, следует считать,

что накладываемое на слой поперечное давление являлось для вещества слоя близким к всестороннему. В пользу такого заключения говорят также и полученные автором значения коэффициента Пуассона для граничных слоев высокомолекулярных жирных кислот, весьма близкие к $1/2$.

Изменение физических и, в частности, механических свойств вещества при повышении всестороннего давления, изученное в работах Таммана, Бриджмена и др., тесно связано, как известно, с изменениями структуры вещества, прежде всего строения кристаллической решетки, а в случае сложных органических молекул — и структуры молекул. Весьма вероятно, что

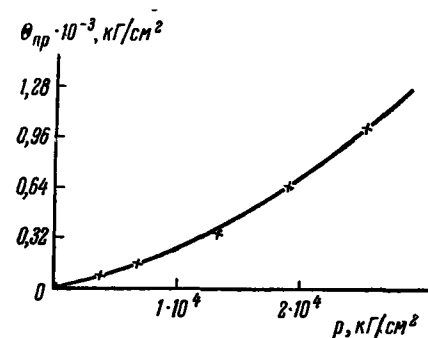


Рис. 213. Зависимость напряжения сдвига от нагрузки для тонкого слоя твердой стеариновой кислоты. Построена на основании рис. 217, в.

под действием высоких давлений в граничном смазочном слое, рассматриваемом как двумерный кристалл, происходит перестройка его молекулярной структуры (§ 9) с образованием более плотных упаковок. Но, кроме того, несомненно, меняется и структура цепных молекул, образующих слой; весьма вероятно, что происходит осевое сжатие цепей за счет деформации тетраэдрических углов между атомами углерода (гл. III, § 4).

Таким образом, под действием давления граничный слой образует более плотную напряженную структуру, пластическое течение которой должно наступать при большем тангенциальном напряжении по сравнению с исходным состоянием слоя.

В граничных слоях механические свойства определяются, однако, не только давлением (см. § 7), но и их геометрической формой (толщиной **). Как показали результаты экспериментов, граничные слои, тождественные

*) Сила статического граничного трения (стеариновая кислота, технические масла) на зеркальных металлических поверхностях в очень широком диапазоне давлений (от 0 до $5 \cdot 10^6$ г/см^2), как показали в лаборатории автора Х. З. Усток и Г. Н. Учваткин, изменяется по тому же экспоненциальному закону. Полученная при этом для стеариновой кислоты кривая оказалась отлично «спшитой» с кривой рис. 213. (См. также стр. 235.)

**) В работах Г. М. Бартенева [302] с сотрудниками было показано, что коэффициент формы может определять различия в сопротивлении резины (и вообще полимеров, не находящихся в застеклованном состоянии) на сдвиг и сжатие, охватывающие несколько порядков величин.

во всех отношениях и находящиеся в изобарических условиях, но имеющие различную толщину, обладают различными свойствами; при этом чем тоньше слой, тем выше его упругость и ниже пластичность. Молекулярные (димерные) ряды граничного слоя характеризуются различной энергией связи, величина которой убывает вместе с полем твердой фазы вдоль оси, нормальной к поверхности твердой фазы. По этой причине граничный слой не может рассматриваться как изотропное тело и должен характеризоваться наличием градиентов упругих постоянных относительно указанной оси. Таким образом, два граничных слоя различной толщины при прочих равных условиях следует рассматривать как два различных тела с различными механическими свойствами.

Рассматривая процессы пластического течения граничных смазочных слоев, следует иметь в виду особую группу явлений, открытую и изученную в лаборатории П. А. Ребиндера рядом его сотрудников, особенно В. И. Лихтманом и С. Я. Вейлером (гл. IX). В этих работах было показано, что предел текучести, измеренный для системы двух металлических поверхностей, разделенных тонким слоем активной среды (жирные кислоты, Hg, Sn), с увеличением давления не возрастает, как это было показано в цитированных выше работах, а падает. Это явление было объяснено «пластификацией» поверхностных слоев металла молекулами среды. Под этим термином подразумевается проникновение активных молекул среды через устья микротрещин в тончайший поверхностный слой металла толщиной 0,1 мк, что имеет своим последствием существенное понижение предела текучести металла; проникновение осуществляется тем в большей степени, чем выше внешнее давление.

Учитывая, что в отсутствие сторонних влияний первичной и, по-видимому, универсальной реакцией вещества на повышение давления является понижение его пластичности [303, 304], весьма существенно было бы точно установить условия возникновения эффекта пластификации. С. Я. Вейлером было высказано (в беседе с автором) предположение, что зависимость предела текучести от давления имеет точку перегиба, разделяющую кривую на две антибатные области: возрастание предела текучести при относительно низких давлениях и падение при высоких давлениях. Эта точка зрения не находит, однако, подтверждения в ряде американских работ (например, Бойда и Робертсона; § 5), в которых при весьма больших давлениях было обнаружено понижение пластичности.

Вероятнее всего, что условия, благоприятствующие пластификации поверхностных слоев металла полярными молекулами, связаны с физическими свойствами металла и прежде всего со степенью развития сети поверхностных дефектов строения. В пользу такого предположения говорят, в частности, результаты, полученные в лаборатории автора Н. Ф. Фокиным, показавшим, что ясно выраженный эффект Ребиндера практически полностью исчезает при ликвидации поверхностных микротрещин в результате их затекания (оплавления) при скин-эффекте.

§ 5. МЕХАНИЧЕСКИЕ И АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ ТВЕРДОЙ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ БОЛЬШИХ ДАВЛЕНИЯХ

Среди нормальных насыщенных одноосновных жирных кислот, широко применяемых в смазочном деле, стеариновая кислота является веществом типическим. Ее структура, аллотропические модификации, физико-химические свойства и поверхностная активность изучены, по-видимому, наиболее полно. Поэтому сопоставление механических свойств

граничных слоев этой кислоты, исследованной в твердом состоянии и химически чистом виде, с антифрикционной (смазочной) способностью этих слоев, осуществленное в работе Бойда и Робертсона [294], представляет значительный интерес для теории граничной смазки. Эта работа относится к той группе исследований свойств вещества при высоких давлениях, которые были стимулированы выдающимися работами Бриджмена в этой области.

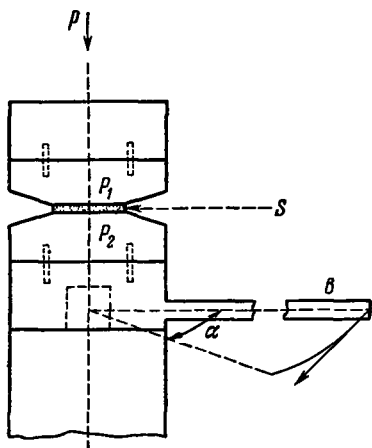


Рис. 214. Схема установки Бойда и Робертсона для измерения предельного напряжения среза тонких слоев (смазок при больших поперечных давлениях).

Машина, построенная авторами, представляла собой (рис. 214 и 215) две массивные плиты, снабженные съемными коническими насадками P_1 и P_2 с точно отделанными (лапингованными) торцовыми площадками. На верхнюю плиту, способную лишь к перемещению по вертикали, гидравлически накладывалось давление p , максимальное значение которого достигало 25 T/cm^2 . Исследуемое вещество S помещалось между лапингованными площадками конических выступов плиты (закаленная хромо-молибденовая сталь, твердость по Роквеллу 63). Оно наносилось в избытке без стандартизации по количеству,

что не отражалось на результатах измерений. Толщина смазочных слоев, к сожалению, не измерялась. С помощью рычага B производилось закручивание плиты P_2 под большим осевым давлением. При этом крутящий момент T был пропорционален напряжению среза $\Theta_{\text{пр}}$ *):

$$T = 2 \int_0^R \Theta_{\text{пр}} r 2\pi r dr, \quad (\text{VIII}, 3)$$

где $\Theta_{\text{пр}}$ — напряжение среза на расстоянии r от оси, R — радиус площадок, между которыми находился слой смазки. Хотя напряжение среза есть функция r , оказалось, что T практически не зависит от скорости вращения. Поэтому $\Theta_{\text{пр}}$ было принято не зависящим от скорости вращения. Применяя теорему о среднем, получаем из (VIII,3) среднее значение:

$$(\Theta_{\text{пр}})_{\text{ср}} = \frac{3T}{4\pi R^3}. \quad (\text{VIII}, 4)$$

Считая, что $\Theta_{\text{пр}} = \mu p$, где μ — коэффициент трения, имеем:

$$T = 2 \int_0^R \mu p r 2\pi r dr.$$

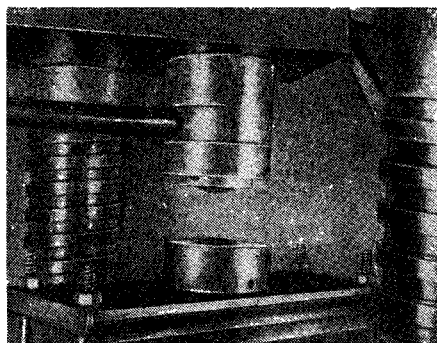


Рис. 215. Фотография части установки Бойда и Робертсона (см. рис. 214).

*) У авторов «shearing stress». Напряжение среза (прочность на сдвиг) — касательное напряжение, при котором тело разрывается в плоскости напряжений.

Принимая, по Бриджмену, равномерное распределение давления p , получаем:

$$\mu_{\text{ср}} = \frac{3T}{4RP}, \quad (\text{VIII},5)$$

где P — полная осевая нагрузка.

В задачи измерений входило, во-первых, получение кривых касательного напряжения в функции углового смещения и осевой нагрузки и, во-вторых, получение зависимости коэффициента трения μ от осевой нагрузки. Было изучено более 20 различных веществ, в том числе жирные кислоты и масла. Среди них, как оказалось, стеариновая кислота занимает особое положение.

Авторы пишут: «Поведение стеариновой кислоты было выдающимся. Она показала наименьший коэффициент трения среди всех исследованных веществ» (см. таблицу и рис. 216). «Хотя ее сопротивление сдвигу при самых высоких давлениях не было необычным, но зато при давлении ниже $13 \cdot 10^3$ кг/см² ($200 \cdot 10^3$ фунтов на кв. дюйм) оно было исключительно низким (рис. 217). Одновременно ее способность сопротивляться сдвигу при высоких давлениях была весьма хорошей».

По мнению Бриджмена (выступление по докладу Бойда и Робертсона [294]), результаты, полученные Бойдом и Робертсоном, за исключением двух — трех веществ, относятся к той области давлений, когда поверхностное скольжение исчезает и смещение происходит вследствие внутреннего скольжения или сдвига. Стеариновая же кислота представляет исключение: внутри граничного слоя этого вещества сдвига нет, а скольжение происходит по некоторой поверхности, разделяющей ее граничные слои, адгерированные на твердых поверхностях.

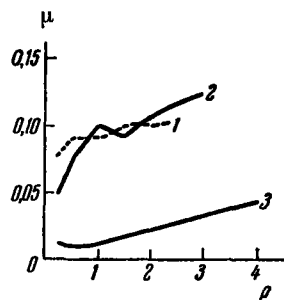


Рис. 216. Зависимость коэффициента трения от давления для тонких слоев жирных кислот на поверхности полированной стали; 1 — олеиновая, 2 — капроновая, 3 — стеариновая кислоты. Давление — в сотнях тысяч английских фунтов на квадратный дюйм.

Вещество	μ	Вещество	μ
Стеариновая кислота	0,022	Касторовое масло	0,064
Дисульфид олова	0,032	Каприловая кислота	0,089
» молибдена	0,032	Олеиновая »	0,093
Пальмовое масло	0,063	Слюда (порошок)	0,257

Согласно Бриджмену, наблюдавшиеся им, а также Бойдом и Робертсоном и другими зависимости предельного напряжения среза от полного угла закручивания тесно связаны с нарушениями структуры вещества. Разрушение начальной кристаллической структуры слоя при сдвиге было подтверждено рентгенографически.

Как показывают измерения Бойда и Робертсона, стеариновая кислота в тонких слоях и в этом отношении занимает особое положение: как

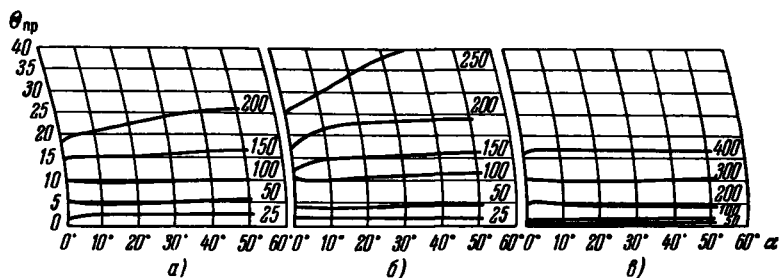


Рис. 217. Зависимость касательного напряжения среза $\Theta_{\text{пр}}$ тонких слоев жирных кислот на поверхности полированной стали от углового смещения α и осевого (поперечного) давления; а — олеиновая, б — капроновая, в — стеариновая кислоты. Давление и напряжение — в тысячах английских фунтов на квадратный дюйм.

видно из рис. 217, в, у нее в области относительно низких давлений практически отсутствует зависимость $\Theta_{\text{пр}}$ от угла вращения, что, очевидно, указывает на отсутствие каких-либо нарушений структуры при скольжении.

§ 6. СДВИГ И СКОЛЬЖЕНИЕ

При действии на граничный слой тангенциальных внешних сил, монотонно возрастающих от нуля, в граничном слое как упругом теле должна возникнуть упругая деформация сдвига, переходящая затем в пластическую деформацию (течение), которая должна была бы завершаться сдвиговым разрушением слоя. Экспериментальные данные, относящиеся к этому виду деформации граничных слоев, неполны; они указывают на существенные различия в свойствах моно- и молекулярных (поликристаллических) слоев, на решающую роль, которую играют их структуры, и на весьма большое влияние поперечного давления, под которым находятся слои.

Сдвиг в граничном смазочном слое как упругая деформация сдвига прямого угла до последнего времени (§ 9) никогда не являлся предметом экспериментальных исследований. Сведения о пластическом течении граничных слоев при сдвиге ограничиваются приведенными выше данными о пределе их текучести.

Надо подчеркнуть, что вследствие исключительно высокой упругости на изгиб метиленовых цепей и возникновения при изгибе пространственных затруднений в граничных слоях малой толщины и кристаллически правильного строения сдвиг в чистом виде как упругую монотонную деформацию наблюдать не удастся. В связи с этим можно считать, что в подобных условиях величина предварительного смещения чрезвычайно мала. В таких слоях, как показала недавно в лаборатории автора Л. В. Панова (§ 9), сдвиг имеет трансляционный скачкообразный характер. Разрушение граничных слоев при сдвиге в прямом смысле слова «разрушение» наблюдается лишь в случае слоев большой толщины поликристаллического строения, в условиях, следовательно, перехода от граничного состояния слоя к объемному.

Во всех случаях наличия единых плоскостей скольжения (монокристаллическая подкладка или образование этих плоскостей в молекулярных поликристаллических слоях) пластическое течение в большей

или меньшей степени облегчено и переходит в скольжение (трансляцию): граничный слой разделяется на две части, скользящие одна относительно другой. Возникновение такого процесса (характеризуемого весьма малым сопротивлением скольжению) является специфическим свойством граничных слоев. Так как в идеальных условиях при скольжении граничных кристаллических решеток структура слоя обладает трансляционной воспроизводимостью, а энергия взаимодействия обеих частей граничного слоя изменяется закономерно периодически, то можно сделать вывод (в указанном выше смысле) о «неразрушимости» граничного слоя при сдвиге. Любую циклическую систему скольжения (например, подшипники скольжения) в указанных условиях можно рассматривать с точки зрения этой идеальной схемы.

Опыт показывает, что сопротивление скольжению граничных слоев, т. е. сила граничного трения, может изменяться в очень широких пределах. При прочих равных условиях это прежде всего определяется величиной внешнего давления. Возможный механизм скольжения граничных слоев рассматривается ниже (гл. IX). Здесь мы лишь отметим, что масштаб изменения сил граничного трения охватывает область от сил трения, близких к нулю (при $N \approx 0$), до очень высокого трения, равного нескольким десяткам долям от наложенного давления. В первом случае речь идет о ненапряженной структуре слоя и трансляции конечных групп молекул, находящихся на расстояниях друг от друга, близких к r_0 (рис. 2, стр. 12), что соответствует состоянию равновесия сил отталкивания и притяжения ($f = 0$), а во втором случае трансляция силовых центров, образующих плоскость скольжения, происходит при наличии больших сил отталкивания ($r < r_0$) и в условиях молекулярных «зацеплений».

§ 7. ОБ УПРУГОМ СЖАТИИ НЕОГРАНИЧЕННО БОЛЬШОГО СЛОЯ *)

Представим себе слой вещества толщиной d_0 , безгранично простирающийся по осям x и y . Пусть на этот слой нормально к обеим его параллельным поверхностям MM и NN действует давление p (рис. 218). Выделим мысленно в слое призму $ABCD$. Если эту призму освободить от боковых взаимодействий с веществом слоя, то она свободно изменит при сжатии свое поперечное сечение и толщина слоя станет равной

$$d = d_0 (1 - \alpha p),$$

где α — коэффициент упругости одностороннего сжатия; модуль Юнга, следовательно, имеет значение $E = \frac{1}{\alpha}$.

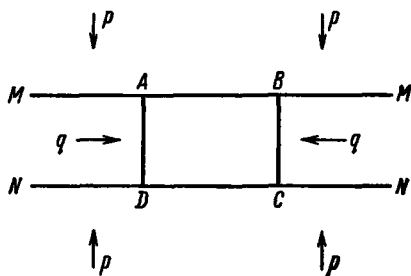


Рис. 218. Слой вещества, подвергаемый сжатию.

Однако в рассматриваемых условиях увеличение поперечного сечения призмы (боковое выпучивание) произойти не может.

Действительно, возникающее под действием нормального давления в боковой поверхности призмы давление q , стремящееся вызвать ее выпучивание, полностью компенсируется реакцией со стороны окружающей призму массы вещества, которую вследствие неограниченности площади, занимаемой слоем, можно считать бесконечно большой. Это боковое

*) См., например, О. Д. Х в о л ь с о н, Курс физики, т. I, 1923 г.

давление вызывает увеличение толщины слоя, благодаря чему результирующая толщина его d' оказывается больше d . Таким образом, мы приходим к заключению, что сжатие слоя, вследствие невозможности бокового расширения, должно быть меньше сжатия призмы, боковые поверхности которой свободны, и, следовательно,

$$d' = d_0 (1 - \alpha' p),$$

где $\alpha' < \alpha$. Поскольку $E' = \frac{1}{\alpha'}$, то $E' > E$. Назовем E' модулем одностороннего сжатия граничного слоя.

Можно показать, что при малых значениях произведения αp связь между α и α' выражается следующим образом:

$$\alpha' = \alpha \left(1 - 2 \frac{q}{p} \sigma \right),$$

где σ — коэффициент Пуассона. С другой стороны, легко доказывается, что

$$\frac{q}{p} = \frac{\sigma}{1 - \sigma},$$

и, таким образом,

$$\alpha' = \frac{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}{1 - \sigma} \alpha, \quad E' = \frac{1 - \sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} E. \quad (\text{VIII}, 6)$$

В таблице для некоторых значений σ приведены относительные величины q , α' и E' .

σ	q/p	α'/α	E'/E	σ	q/p	α'/α	E'/E
0	0			0,44 (парафин)	0,79	0,30	3,33
0,25	0,33	0,83	1,20	0,47	0,89	0,17	5,88
0,33	0,50	0,67	1,50	0,49	0,96	0,056	17,85
0,40	0,67	0,47	2,14	0,50 (жидкость)	p	0	∞

Таким образом, из изложенного следует, что вещество, распределенное в виде слоя постоянной толщины и неограниченно большой площади, при одностороннем сжатии между параллельными плоскостями развивает вследствие пространственных затруднений увеличению поперечного сечения дополнительное сопротивление сжатию. Модуль одностороннего сжатия безграничного слоя E' связан с модулем сжатия образца конечных размеров соотношением $E' = \gamma E$. «Стерический фактор» γ определяется величиной коэффициента Пуассона и неограниченно возрастает по мере приближения σ к $1/2$.

Возникает вопрос, в какой мере приведенная теория сжатия бесконечного слоя применима к граничным смазочным слоям заданной толщины и конечной площади поперечного сечения. Теория не связывает величину γ с толщиной слоя. Это определяется начальным условием невозможности, независимо от толщины слоя, его бокового выпучивания (выдавливания). Однако в граничном слое конечных размеров боковое выдавливание может иметь место. Поэтому теорию упругого сжатия слоя можно считать применимой к граничному слою конечного поперечного сечения лишь при условии, если удельное сопротивление пластическому течению (сопротивление выдавливанию) $r \gg p$.

Это сопротивление пропорционально площади скольжения S и зависит от величины предела текучести $\Theta_{\text{тек}}$, которая является весьма чувствительной убывающей функцией толщины слоя (рис. 212). $\Theta_{\text{тек}} = f(d)$ может быть аппроксимирована как обратно пропорциональная зависимость. Расчеты, произведенные на основании приведенных выше соображений, показывают, что, например, для граничных слоев стеариновой кислоты толщиной $2 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-6}$ см (100—20 молекулярных рядов) сопротивление выдавливанию τ имеет порядок величины $10^3 - 10^4$ кг/см². Таким образом, можно считать, что если внешнее давление не превышает приведенных значений τ , то слой не течет и не выдавливается, а его деформация происходит в условиях всестороннего сжатия.

Ввиду того, что $\Theta_{\text{тек}}$ убывает в направлении по нормали от твердых поверхностей, наименьшим сопротивлением пластическому сдвигу должны обладать те плоскости скольжения в граничном слое, которые ближе всего расположены к плоскости его симметрии, равноудаленной от обеих твердых поверхностей. Поэтому пластическому течению раньше всего должны подвергаться осевые части граничного слоя.

Граничный слой или его осевые части могут и не обладать истинной упругостью формы, что зависит от толщины слоя и свойств образующего его вещества. Если слой имеет свойства тела Бингама, то способность к боковому выдавливанию и течению слоя определяется соотношением величин внешнего давления, площади скольжения и предела текучести слоя Θ_B . Зависимость Θ_B от толщины слоя весьма вероятна, но прямых экспериментальных данных о ее наличии пока нет.

Если, наконец, слой обладает лишь свойствами вязкой жидкости, то вопрос о его упругости снимается и возникает новая группа вопросов об аномалиях вязкости в граничных условиях (§ 12).

Все изложенное касается важных в практическом отношении вопросов пластического выдавливания граничных слоев из капиллярных зазоров, а также течения жидкостей, например масел, через капиллярные щели и каналы, что может быть связано с их адсорбционной облитерацией.

§ 8. ПОЛУЧЕНИЕ ДИАГРАММ УПРУГОСТИ ОДНОСТОРОННЕГО СЖАТИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ «СТОПЫ СЛОЕВ»

Об упругих свойствах граничных слоев вследствие больших трудностей измерения и отсутствия какого-либо пригодного для этой цели метода до последнего времени прямых сведений не имелось. Как уже упоминалось (гл. VII, § 2.7), автором для получения диаграмм упругости смазочных слоев весьма малой толщины был недавно предложен метод «стопы граничных слоев». С помощью этого метода Л. В. Пановой (Кошлаковой) в лаборатории автора были получены первые диаграммы упругости этих слоев и впервые найдены их упругие константы ([8], стр. 119, 124).

Измерение упругих деформаций (например, сжатия) одиночного граничного слоя, невозможное вследствие весьма малой толщины слоя, а следовательно, и абсолютной величины деформации, становится вполне доступным при измерении суммарной деформации n тождественных граничных слоев, наложенных друг на друга (n имеет порядок 100—1000). С этой целью, например, на 100 стальных листков (толщина $d_m = 0,03$ мм, размер 10 мм × 8 мм) с двусторонней зеркальной поверхностью наносятся тождественные граничные слои исследуемого вещества. Эти листки, будучи наложены друг на друга, образуют «стопу», в которой каждые два смежных листка разделены тождественными граничными

слоями смазки. Измеряя упругую деформацию ΔH (сжатия, сдвига, растяжения) такой стопы, можно вычислить упругие константы граничного слоя. Были использованы пластины, качество поверхности которых соответствовало классу 146, максимальная высота неровностей микрогеометрического профиля не больше 200 Å. Если при этом граничные слои

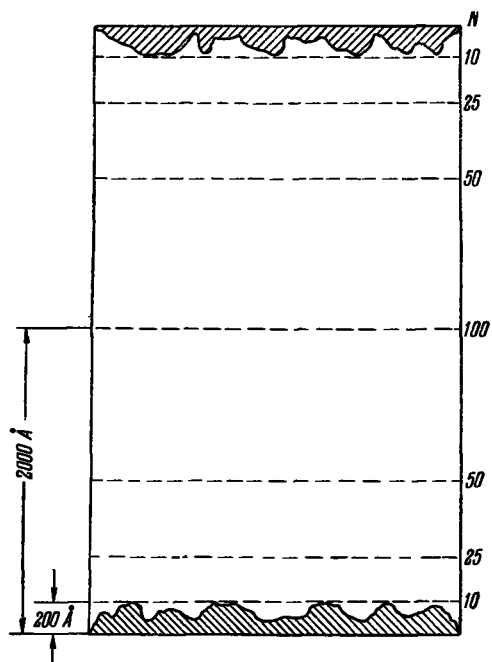


Рис. 219. Соотношение размеров микрогеометрического профиля поверхности стали 146 класса чистоты и толщины граничных слоев стеариновой кислоты. N —число молекулярных рядов при длине молекулы 20 Å.

граничных слоев. Поэтому, считая поле напряжений однородным, но имея в виду учесть при расчетах упругих констант стерический фактор (§ 9), примем, что

$$\Delta H = \lambda_{\Gamma} + \lambda_{\text{м}},$$

где λ_{Γ} и $\lambda_{\text{м}}$ — суммарные деформации граничных слоев и металлических пластин. На основе закона Гука

$$\Delta H = p \left[\frac{n d_{\text{м}}}{E_{\text{м}}} + \frac{(n-1) d_{\Gamma}}{E_{\Gamma}} \right]$$

или, при $n - 1 \approx n$,

$$\Delta H = np \left(\frac{d_{\text{м}}}{E_{\text{м}}} + \frac{d_{\Gamma}}{E_{\Gamma}} \right), \quad (\text{VIII}, 7)$$

откуда можно найти E_{Γ} .

*) Отношение площади слоя S к его толщине d_{Γ} имеет порядок сотен тысяч! В этих условиях нарушения однородности напряжений приобретают характер краевых эффектов.

имеют толщину больше 200 Å, то с неровностями микрогеометрического профиля можно не считаться (рис. 219); при $d_{\Gamma} < 200$ Å необходимо учитывать площадь металлических контактов.

Обращаясь теперь к теории метода, надо заметить, что стопа как слоистая система характеризуется особым распределением напряжений и деформаций, что необходимо учитывать при вычислении ее упругих констант. Механика неоднородных сред разрабатывается, как известно, А. В. Степановым и его учениками, в частности слоистые системы изучены В. М. Гольдфарбом [480].

Эти интересные работы нет необходимости здесь рассматривать, так как в условиях экспериментов с граничными слоями углеводородов *) свойства слоистых систем могут не учитываться. Кроме того, высокая точность измерений ($\sim 1\%$) в отдельных экспериментах существенно снижается при их воспроизведении, что, по-видимому, связано с вариациями получаемых структур

Другие виды деформации стопы, например, сдвига, выражаются аналогично. Обозначая деформацию сдвига Δl и модуль сдвига Θ , имеем:

$$\Delta l = n p \left(\frac{d_m}{\Theta_m} + \frac{d_r}{\Theta_r} \right). \quad (\text{VIII}, 8)$$

Формула (VIII, 7) показывает, что деформация сжатия стопы ΔH пропорциональна сумме удельных деформаций пластин и граничного слоя. При исследовании упругости граничных слоев в интересах повышения точности измерений следует, таким образом, стремиться к уменьшению деформации пластин (возможно более тонкие пластины при возможно более высокой их упругости) и к увеличению деформации граничного слоя, чему способствуют большие толщины граничного слоя и малый модуль его упругости.

Если толщина граничных слоев весьма близка по величине к максимальной высоте неровностей (H_{max}) микрогеометрического профиля металлических поверхностей, то металлические пластины будут соприкасаться своими выступами (рис. 220). Для 13—14-го классов чистоты поверхностей это соответствует толщине граничных слоев 200—300 Å (10—15 молекулярных рядов стеариновой кислоты). В подобных условиях необходимо учитывать площадь металлических контактов σ' . Обозначая поперечное сечение стопы через S , получим:

$$\Delta H = n p \left[\frac{d_m}{E_m} + \frac{\frac{\sigma'}{S} E_m + \left(1 - \frac{\sigma'}{S}\right) E_r}{\sigma'} \right]. \quad (\text{VIII}, 9)$$

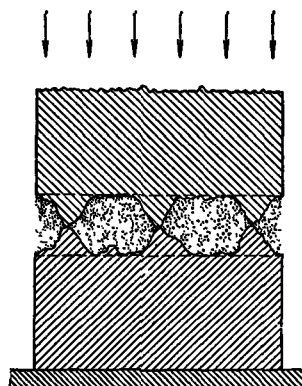


Рис. 220. Металлические контакты между двумя смежными листками стали при граничном слое малой толщины.

Нетрудно видеть, что при малом значении $\frac{\sigma'}{S}$ формула (VIII, 9) превращается в (VIII, 7).

Величину $\frac{\sigma'}{S}$, как известно, трудно измерить, и поэтому она точно не установлена. Она растет с повышением класса чистоты поверхностей и увеличением нормального давления. Как это следует из ряда работ, $\frac{\sigma'}{S}$ имеет порядок величины 10^{-5} — 10^{-2} .

Влияние металлических контактов в случае шероховатых поверхностей, несомненно, будет заметным или даже подавляющим. Большие трудности точного учета величины σ в функции давления ограничивают возможность применения метода стопы слоев в этих условиях.

Из изложенного следует, однако, что физически осуществимы условия, когда контакты полностью отсутствуют или влиянием их на результаты измерений можно пренебречь. Так, при пластинах с чистотой поверхности 14б класса и при толщине слоев не ниже 200 Å (например, 10 молекулярных рядов стеариновой кислоты), как это показано на схеме рис. 219, металлические контакты полностью отсутствуют.

Наличие или отсутствие металлических контактов может быть объективно установлено с помощью контрольных измерений электропроводности стопы слоев (§ 13). Согласно измерениям Л. В. Пановой электропроводность стопы пластин в отсутствие граничных слоев на три порядка

величин выше, чем при их наличии. При этих измерениях была обнаружена зависимость электропроводности граничных слоев от давления, которая характеризуется хорошо воспроизводимыми минимумами и максимумами (рис. 221).

Следует заметить, что возможно получение стальных пластин предельно высокого класса чистоты (146), обладающих микрогеометрическим профилем, который может быть охарактеризован как плоскость, несущая ряд узких целеобразных дефектов (рис. 222). При наличии таких пластин становится возможным применение метода стопы к исследованию механических свойств граничных слоев предельно малой толщины (до мономолекулярных). При этом, однако, требуется повышение чувствительности метода стопы еще на один порядок, что связано с применением уже 1000 пластин.

На основании опыта применения метода стопы граничных слоев можно указать на следующие его достоинства. Этот метод является пока един-

ственным прямым методом получения для граничных слоев упругой диаграммы «деформация — напряжение». Измерения с его помощью могут быть осуществлены в статических и термически равновесных условиях, что вполне освобождает результаты измерений от влияния на них динамиче-

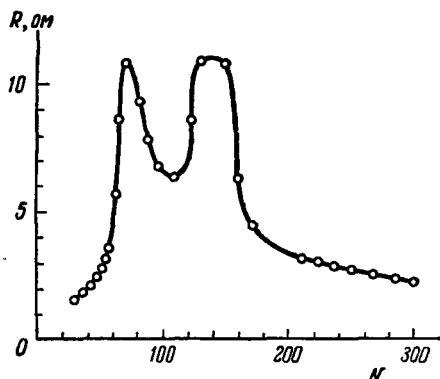


Рис. 221. Зависимость сопротивления стопы граничных слоев (толщина $0,7 \cdot 10^{-5}$ см) стеариновой кислоты от нормального давления.



Рис. 222. «Каньонообразный» микрогеометрический профиль твердой поверхности.

ского сопротивления вязкости, способного в других условиях эксперимента имитировать упругость формы граничных слоев. Метод предоставляет возможность разностороннего изучения упругих, пластических и вязких свойств граничных слоев в зависимости от толщины слоев, длины углеродной цепи молекул в гомологических рядах, от структуры молекул, природы и свойств поверхности металла, температуры и т. д.

Значение метода стопы слоев выходит за рамки изучения упругости граничных слоев. Как это было отмечено Б. В. Дерягиным *), этот метод мог бы быть, например, применен для изучения расклинивающего действия тонких слоев жидкостей.

§ 9. УПРУГОСТЬ ОДНОСТОРОННЕГО СЖАТИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

С помощью описанной выше методики были получены ([8], стр. 119 и 124) упругие диаграммы граничных слоев высокомолекулярных жирных кислот на поверхности зеркально полированной стали.

*) В личной беседе с автором.

На рис. 223 в качестве примера приведена (кривая *I*) упругая диаграмма одностороннего сжатия граничного слоя стеариновой кислоты толщиной в 100 молекулярных рядов ($\sim 2000 \text{ \AA}$). Кривая *II* показывает результаты измерений деформации металлических пластин стопы в отсутствие граничных слоев; эта же контрольная кривая может быть найдена и путем вычисления, исходя из предварительно измеренной толщины пластин и модуля их упругости.

Из диаграммы, приведенной на рис. 223, можно сделать ряд выводов. Во-первых, она показывает применимость закона Гука к граничным слоям и, следовательно, наличие у них истинной упругости формы, что однозначно подтверждает такое же заключение, сделанное автором ранее на основании его исследований механических свойств смазочных слоев другим (динамическим) методом — методом наклонного маятника (§ 2).

Во-вторых, с помощью такого рода кривых можно по углу наклона прямых $p = \alpha'_r \lambda_r$ найти модуль Юнга граничного смазочного слоя (E_r), так как $\frac{dp}{d\lambda_r} = \alpha'_r$; $\frac{1}{\alpha'_r} = E'_r$ и $E'_r = \gamma E_r$,

где $\gamma = \frac{1 - \sigma_r}{(1 + \sigma_r)(1 - 2\sigma_r)}$, а

σ_r — коэффициент Пуассона граничного слоя. Эксперименты, однако, показали, что при давлении 480 кг/см^2 прямая $p = \alpha'_r \lambda_r$

имеет точку перегиба (*A*), разделяющую ее на два прямолинейных отрезка с угловыми коэффициентами, соответствующими углам α_1 и α_2 . Для начальной области сжатия слоя (участок *OA*) модуль одноосного сжатия оказался равным $(E'_r)_1 = 575 \text{ кг/см}^2$. В точке *A* величина E_r внезапно меняет свое значение на $(E'_r)_2 = 700 \text{ кг/см}^2$ и в дальнейшем в пределах изученных давлений (до 970 кг/см^2) остается неизменной. Этот переход, выражающий увеличение упругости на сжатие граничного смазочного слоя при давлениях $> 480 \text{ кг/см}^2$, может, по-видимому, объясняться перестройкой молекулярной структуры слоя. Это предположение подтверждается и измерениями электропроводности граничных слоев (рис. 221), так как точки перегиба (*A*) на диаграмме упругости (рис. 223) и на кривой электропроводности (рис. 221) соответствуют примерно одинаковым давлениям.

Это явление нельзя считать неожиданным; его, пожалуй, даже можно было предвидеть, учитывая хорошо известные (со времени классических работ Таммана и Бриджмена и других исследователей) явления трансформации структур различных веществ под действием больших давлений.

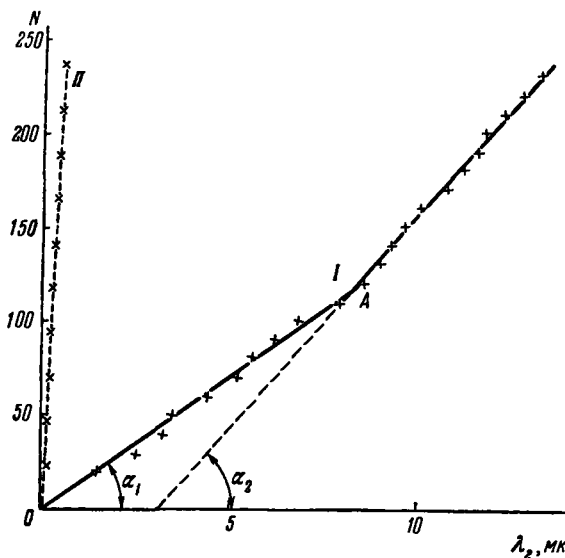


Рис. 223. Диаграмма упругости одностороннего сжатия граничного слоя стеариновой кислоты на поверхности стали. Толщина слоя $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ (100 молекулярных рядов), $t = 18^\circ \text{ С}$. N — число делений манометра (1 деление = $4,08 \text{ кг/см}^2$).

Граничные же слои молекул жирных кислот и подобных им соединений весьма склонны к разнообразным структурным превращениям под влиянием различных воздействий.

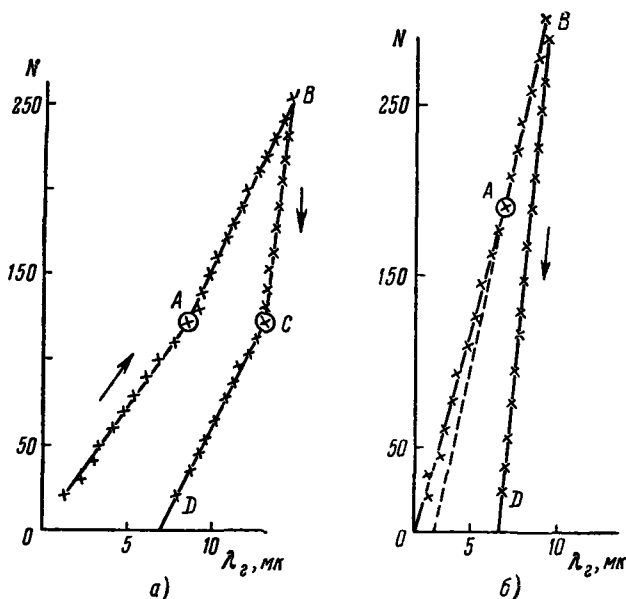


Рис. 224. Диаграммы упругости одностороннего сжатия граничных слоев стеариновой кислоты. Масштаб по оси N тот же, что и на рис. 223.

На рис. 224, а приведена диаграмма упругости для тех же условий, что и на рис. 223; участок OAB соответствует увеличению нагрузки, участок BCD — ее снятию. Из кривой $OABCD$ следует, что после снятия нагрузки наблюдается остаточная деформация граничного слоя и, следовательно, имеет место упругий гистерезис. Следует заметить, что в ряде экспериментов наблюдался (рис. 224, б) линейный ход кривой при разгрузке (без точки перегиба).

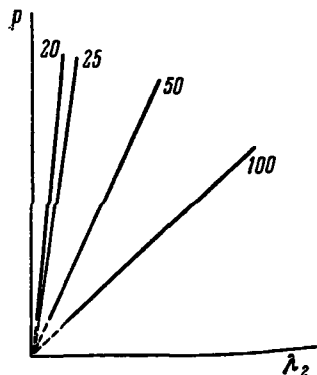


Рис. 225. Диаграммы сжатия граничных слоев стеариновой кислоты при различной толщине слоев (выражена числом молекулярных рядов).

На рис. 225—230 приведены схемы ряда зависимостей, наблюдавшихся Л. В. Пановой в ее экспериментах.

Семейство кривых, приведенное на рис. 225, показывает, что по мере уменьшения толщины слоя коэффициент упругости одностороннего сжатия возрастает и при толщине слоя 10^{-5} — 10^{-6} см становится чрезвычайно высоким.

Л. В. Пановой методом стопы граничных слоев были также получены диаграммы их упругости на сдвиг (рис. 226). Эти кривые имеют характерный ступенчатый ход с приблизительно равными по наклону, высоте и ширине ступеньками. Увеличение нормального давления делает это явление более выраженным. Таким образом, сдвиг молекулярных рядов граничного слоя, предшествующий их легкому скольжению

(рис. 226, точка *B*), выглядит как ряд небольших ($\sim 2,4$ мк) проскальзываний и упругих зацеплений.

Это явление можно связывать с образованием террасообразной конфигурации поверхности скольжения, как следствием поперечных смещений участков слоев Блуджет—Ленгмюра при заполнении ими выскок микрорельефного профиля твердых поверхностей под действием нормального давления.

Возможно, однако, что это явление связано и со скачкообразным характером пластических деформаций кристаллов, открытым А. Ф. Иоффе и П. С. Эренфестом и детально изученным М. В. Классен-Неклюдовой, Н. Н. Давиденковым и другими (см., например, [46], т. II, стр. 197 и 340). С целью проверки этого предположения Л. В. Панова произвела измерения зависимости абсолютной

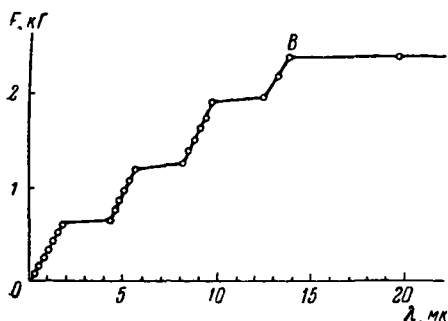


Рис. 226. Диаграмма упругости трансляционного сдвига граничных слоев стеариновой кислоты на поверхности стали. Толщина слоя $2 \cdot 10^{-5}$ см (100 молекулярных рядов). λ — абсолютная величина сдвига, F — напряжение сдвига. Нормальное давление $20,6$ кГ/см², $t = 18^\circ$ С. Точка *B* — начало скольжения. Точность измерения величины λ — $0,01$ мк.

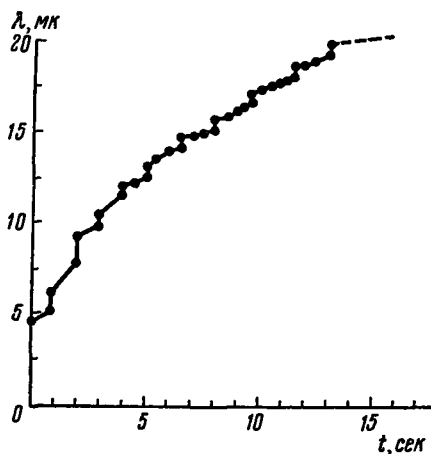


Рис. 227. Зависимость абсолютной величины сдвига λ стопы граничных слоев стеариновой кислоты от времени. Толщина слоя $0,7 \cdot 10^{-5}$ см (70 молекулярных рядов). Точность измерения величины λ — $0,01$ мк.

величины сдвига от времени при постоянной величине тангенциального напряжения. Оказалось (рис. 227), что деформация сдвига граничных слоев действительно имеет скачкообразный характер.

Из наблюдений Л. В. Пановой вытекает также, что под действием повторных нагрузок и старения иногда имеет место упрочнение граничного слоя, что связано с некоторым ослаблением гистерезисных явлений.

Большой интерес представляют результаты вычислений упругих констант граничных слоев. Например, на основе величин E и Θ , найденных из диаграммы упругости сжатия и сдвига (рис. 223 и 226) для граничных слоев стеариновой кислоты толщиной $2 \cdot 10^{-5}$ см, были получены следующие значения упругих констант:

Модуль одноосного сжатия . . . $E' = 700,00$ кГ/см²
 Модуль сдвига $\Theta = 0,05$ кГ/см²
 Модуль всестороннего сжатия $K = 699,94$ кГ/см²
 Коэффициент Пуассона . . . $\sigma = 0,49$ (994)
 Модуль Юнга $E = 0,25$ кГ/см²

Различие между величинами E и K составляет лишь около 0,01 %, откуда следует, что граничные смазочные слои находятся в условиях *всестороннего сжатия* и полного отсутствия выдавливания. Весьма знаменательно также, что σ практически равен 0,5; следовательно, граничные смазочные слои сжимаются (и растягиваются) без изменения объема, наподобие каучука. Отметим еще, что E превышает Θ в 5 раз.

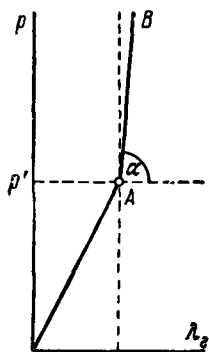


Рис. 228. Схематическая диаграмма сжатия графичного слоя стеариновой кислоты, толщина которого при давлениях $> p'$ близка к мономолекулярной.

Как показывают измерения, при изменении толщины слоев (при прочих равных условиях) их механические свойства изменяются. Поэтому два граничных слоя, различающихся между собой лишь по толщине, следует рассматривать как два различных тела с различными механическими свойствами. Это специфическое свойство граничных слоев вызывает необходимость связывать величины констант упругости с определенными значениями толщины граничных слоев.

При уменьшении толщины слоя неуклонно возрастает его упругость (рис. 225). Насколько велика может быть упругость граничных слоев предельно малой толщины, показывают диаграммы сжатия (рис. 228) слоев толщиной в 20—15 молекулярных рядов стеариновой кислоты. При толщине слоя $6 \cdot 10^{-6}$ см и $H_{\text{макс}} = 3 \cdot 10^{-6}$ см можно считать, что фактическая толщина слоя между противолежащими гребнями профилей стальных поверхностей близка к мономолекулярной (рис. 229).

Отсюда можно сделать заключение, что наблюдаемое на опыте исключительно большое сопротивление сближению поверхностей определяется сопротивлением сжатию ряда элементарных площадок твердых тел, несущих на себе мономолекулярные слои в виде вертикально ориентированных углеродных цепей, работающих на осевое сжатие.

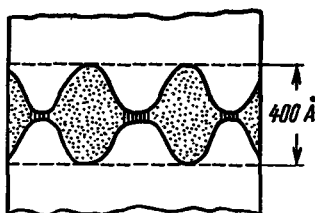


Рис. 229. Схема двух металлических поверхностей весьма высокого класса чистоты, разделенных граничным слоем.

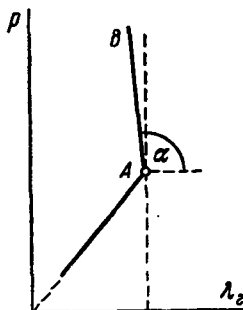


Рис. 230. Аномальная диаграмма сжатия граничного слоя, выражающая неустойчивое состояние слоя.

Как видно из рис. 228, угол наклона прямой AB близок к 90° , в связи с чем нахождение E становится невозможным. Тем не менее ясно, что E' имеет исключительно большое значение. Если принять модуль Юнга метиленовых цепей стеариновой кислоты на основе работ Шиманоучи, Мидзу-симы и Мюллера равным $3,4 \cdot 10^6$ кг/см², а σ приписать значение, установленное в наших опытах, то E' получает значение $\sim 10^{10}$ кг/см², что не противоречит диаграмме сжатия (рис. 228).

Л. В. Пановой были получены также диаграммы сжатия, схема которых приведена на рис. 230. При давлении около 600 кг/см^2 кривая приобретает в этих случаях ход (участок AB), характеризующий отрицательным значением производной $\frac{dp}{d\lambda}$, что приводит к парадоксальному на первый взгляд заключению об увеличении толщины слоя при его сжатии. По-видимому, это состояние слоя не является устойчивым и может легко измениться, переходя в более равновесное, при котором сжатие слоя выражается обычной для подобных граничных слоев диаграммой упругости. Если связывать указанное явление с трансформациями структуры граничных слоев при их сжатии и учитывать возникающие при этом пространственные затруднения, приближающие условия деформации к всестороннему сжатию, то увеличение объема граничного слоя при его сжатии позволительно рассматривать по аналогии с известными экспериментами Таммана, получившего при всестороннем сжатии кристаллическую структуру льда («лед IV») меньшей плотности, чем исходные («лед I, II, III»).

Подводя итоги изложенному, следует подчеркнуть, что важнейший из полученных нами результатов заключается в том, что физическое состояние граничного слоя определяется условиями его всестороннего сжатия и что это состояние наряду с высокой упругостью атомной структуры молекул и значительной энергией их адсорбционной связи определяет наблюдаемую на опыте высокую упругость формы граничных смазочных слоев.

Механические свойства граничных слоев зависят от большого числа факторов: от молекулярного состава смазочного вещества, от природы и качества твердых поверхностей, температуры, давления, способа получения слоев, «истории» и времени их жизни. Чувствительность механических свойств граничных слоев ко всем этим влияниям определяет высокие требования к точному воспроизведению условий измерений для получения воспроизводимых результатов.

§ 10. О МОЛЕКУЛЯРНОМ МЕХАНИЗМЕ ОДНОСТОРОННЕГО СЖАТИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

В гл. III в связи с вопросом о деформации сжатия углеродных цепей адсорбированных молекул упоминалась модель слоя как системы пружин.

Попытаемся теперь рассмотреть одноосное сжатие граничных слоев в приближении, учитывающем реальную структуру цепей и взаимодействие между их атомными группами.

Пусть два мономолекулярных слоя нормальной жирной кислоты (C_n), адсорбированные на плоских гранях двух металлических монокристаллов A и B (рис. 231), образуют граничный слой, находящийся под действием нормальных к нему сил. Допустим, что имеются лишь нормальные составляющие внешней нагрузки, направленные точно по осям молекул, которые, таким образом, «работают» только на осевое сжатие. Ставится задача найти зависимость деформации сжатия $\Delta\lambda$ от нормального давления p .

В указанных условиях сопротивление сжатию определяется сопротивлением сближению конечных CH_3 -групп (рис. 232), а также сопротивлением сжатию цепей, т. е. сопротивлением сближению CH_2 -групп, что

выражается в уменьшении тетраэдрических углов*). Уменьшение тетраэдрических углов происходит за счет сближения валентно не связанных атомов углерода (гл. III), что влечет за собой возникновение отталкивания между их водородными «оболочками». Обе эти группы элементарных сил имеют одну и ту же физическую природу: взаимодействие атомов

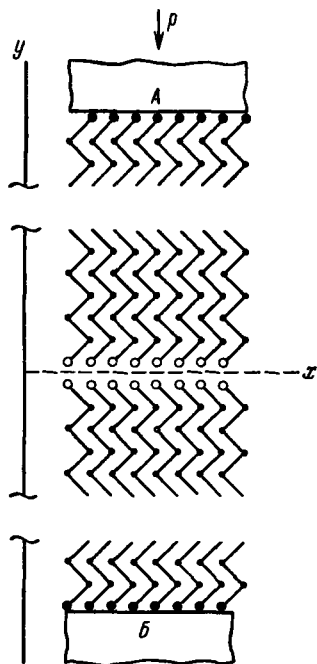


Рис. 231. Схема сжатия двух мономолекулярных граничных слоев, образованных полярными молекулами жирной кислоты.

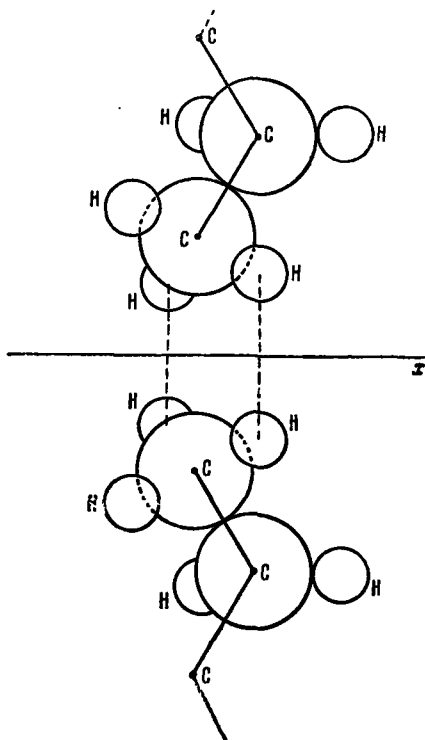


Рис. 232. Схема взаимодействия концевых метильных групп двух молекул углеводорода.

водорода, которое, как это было рассмотрено выше (гл. III, § 7), может быть выражено потенциалом Слетера.

В качестве начального условия процесса сжатия граничного слоя примем, что нормальная нагрузка отсутствует, и в связи с этим допустим, что как CH_3^- , так и CH_2 -группы находятся друг относительно друга в равновесном начальном состоянии на расстояниях, соответствующих минимуму энергии взаимодействия.

Если рассматривать сопротивление сжатию как величину аддитивную, т. е. как сумму элементарных параллельных сил сопротивления сжатию молекулярных цепей, то зависимость деформации сжатия мономолекулярного граничного слоя от внешнего давления $\Delta l = \varphi(p)$ должна выражаться кривой, подобной приведенной на рис. 2 для парного взаимодействия атомных частиц. Иначе говоря, зависимости деформации сжатия

*) Деформации карбоксильных групп, как адсорбированных, так и образующих димерную связь, не рассматриваются.

слоя от нагрузки соответствует участок кривой взаимодействия (рис. 233), чрезвычайно быстро возрастающей при значениях $\lambda < \lambda_0$. Область KL этой кривой можно с хорошей степенью точности аппроксимировать как линейную.

Весьма существенно, что область давлений, соответствующая приближенно линейному ходу кривой $\Delta\lambda = \varphi(p)$, охватывает значения этой величины от нуля до предельно высоких, встречающихся на практике. Таким образом, искомой зависимости может быть придан вид, аналогичный закону Гука:

$$-\Delta\lambda = \alpha'_r p = \frac{1}{E'_r} p,$$

где $-\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ — деформация сжатия слоя, равная сближению поверхностей взаимодействия с расстояния λ_1 на расстояние λ_2 , α'_r и E'_r — коэффициент и модуль упругости одностороннего сжатия.

Можно предполагать, что при сжатии концевые CH_3 -группы молекул из положений «противостояния», как это представлено на рис. 232, путем трансляции решеток граничных слоев на половину периода и осевого смещения могут перейти в положение «зацеплений», т. е. к расположению каждой из концевых групп одного слоя между двумя концевыми группами другого слоя (рис. 234, а). Энергия взаимодействия граничных слоев при этом изменится, но должна остаться близкой к минимуму.

По-видимому, при дальнейшем увеличении давления и при условии кристаллически правильного строения граничного слоя возможно встречное внедрение (рис. 234, б) молекулярных цепей в межмолекулярные промежутки («каналы»). Этот процесс должен сопровождаться увеличением потенциальной энергии отталкивания атомных групп и слоев в целом, а его энергетическая характеристика должна быть весьма чувствительной функцией постоянной решетки слоя (сечения межмолекулярных «каналов»). Такой процесс, наконец, должен быть лишь частично обратимым, так как согласно экспериментальным данным притертые слои показывают существенное увеличение адгезии и трения.

Учитывая характер хода кривой $\Delta\lambda = \varphi(p)$ (рис. 233), можно а priori ожидать, что модуль упругости E'_r должен иметь весьма высокое значение, а величина $\Delta\lambda$ даже для предельно больших давлений, с которыми приходится встречаться в технических условиях, должна иметь порядок величины десятых ангстрема. Таким образом, теоретически следует ожидать, что мономолекулярные слои жирных кислот на зеркальных металлических поверхностях должны вести себя как высокоупругие и практически несжимаемые.

Модуль осевой упругости метиленовой цепи, как это было рассмотрено выше (гл. III, § 7), удалось вполне надежно установить двумя различными и независимыми друг от друга методами (рентгенографически и спектрометрически); он оказался равным $3,47 \cdot 10^6$ кг/см². Таким образом,

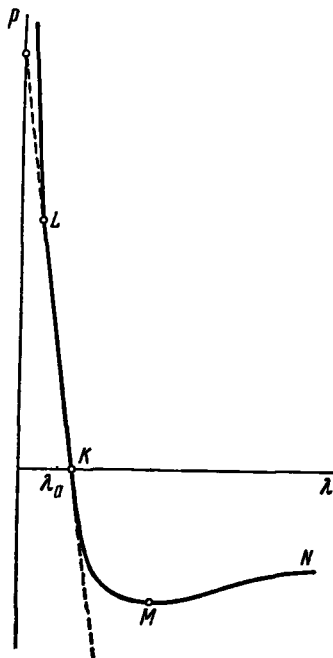


Рис. 233. Кривая взаимодействия двух силовых центров.

приведенная выше формула принимает вид

$$-\Delta\lambda = 2,88 \cdot 10^{-7} p,$$

где p выражено в $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

Следует заметить, что выше «модуль упругости сближения» CH_3 -групп в граничном слое молчаливо был принят равным модулю метиленовой цепи. К этому имеются следующие основания: CH_3 -группы отличаются от CH_2 -групп как атомные группы лишь несколько большим «заполнением»

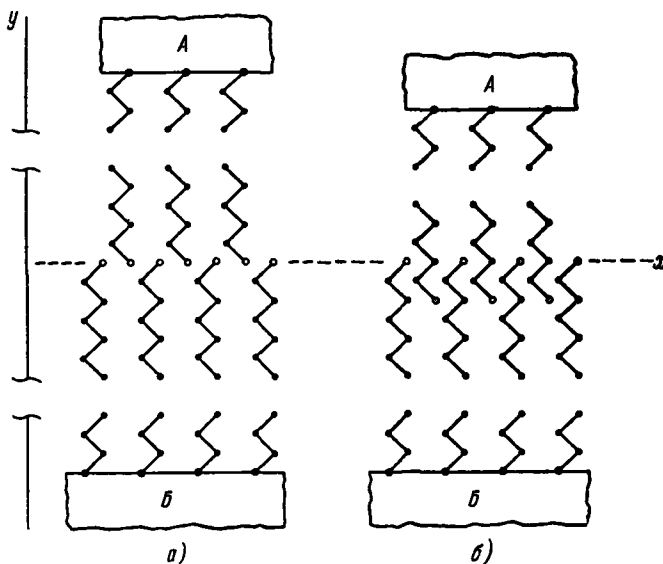


Рис. 234. Возможное относительное положение хвостовых частей цепных молекул в граничном смазочном слое при его сжатии, соответствующее схемам «защепления» концевых атомных CH_3 -групп (а) и их двустороннего «внедрения» (б).

их электронных «оболочек» *). Это позволяет допустить, что кривые взаимодействия $\Delta\lambda = \varphi(p)$ CH_2 - и CH_3 -групп близки друг к другу, а следовательно, близки и угловые коэффициенты линейных участков кривых взаимодействия.

Приведенные выше допущения являются, однако, приближением. Речь идет лишь о совпадении порядка величин. Так, например, энергии взаимодействия CH_2 - и CH_3 -групп при прочих равных условиях отличаются примерно в 1,5 раза; равновесные расстояния (в кристаллах парафинов) составляют для CH_2 -групп $2,47 \text{ \AA}$, для CH_3 -групп — $3,09 \text{ \AA}$.

Точное выражение для зависимости деформации сжатия граничного слоя от давления можно получить, приняв, что осевое сжатие цепей, т. е. отталкивание CH_2 - и CH_3 -групп, определяется потенциалом Слетера, исходя, следовательно, из соотношения

$$f = M'e^{-\varepsilon'r} + M''e^{-\varepsilon''r},$$

где константы M и ε для CH_2 - и CH_3 -центров и гелия соответственно близки между собой.

*) Благодаря этому близость констант формулы Слетера для гелия и CH_2 -групп должна быть еще большей для гелия и CH_3 -групп.

Опыт показывает, что модуль сжатия мультимолекулярных слоев на несколько порядков ниже осевого модуля сжатия относительно коротких метиленовых цепей *) и на несколько порядков выше соответственного модуля метиленовых цепей макромолекул по Френкелю. Эти расхождения можно связывать с перестройкой поликристаллической структуры слоев, что вызывается наличием тангенциальных составляющих давления и выражается в виде локальных скольжений элементов структуры внутри слоя. Иными словами, сжатие мультислоев определяется не только, как в случае монослоев, «атомной упругостью» цепей, но и «структурной» упругостью слоя. Наличие поликристаллической структуры слоев исключает идею об их полимероподобном строении.

Экспериментальные данные показывают, что сжатие мультимолекулярных слоев протекает все же по линейному закону. Правда, эти данные относятся к ограниченной области давлений.

§ 11. РАЗДАВЛИВАНИЕ ПРИ СЖАТИИ (СОСРЕДОТОЧЕННАЯ НАГРУЗКА)

При больших давлениях и сосредоточенных нагрузках граничный слой может быть разрушен. Явления такого рода хорошо известны на практике. Мы рассмотрим здесь лишь изотермическое (чисто механическое) разрушение граничного слоя регулярного строения, вызванное односторонним сжатием ограниченного участка слоя.

Пусть, например, металлический шар под действием внешнего давления пришел в прямое соприкосновение с металлической плоской поверхностью, разрушив при этом в пределах некоторого объема структуру покрывающего поверхность граничного слоя. Работа W , совершаемая при этом внешними силами, определяется энергией когезионного (U_k) и адгезионного (U_a) взаимодействия в пределах указанного объема слоя. Если энергия этих же видов взаимодействия для пластически деформированной массы слоя равна U'_k **), то

$$W = (U_k + U_a) - U'_k.$$

В тех случаях, когда вещество, образующее граничный слой, не способно к адсорбции на твердой поверхности (неполярные вещества) и U_a близка к нулю, а когезия (U_k) невелика, то граничный слой механически непрочен и легко разрушается. Наоборот, при большой энергии адсорбционной и когезионной связи (полярные молекулы, например, жирных кислот) прочность на раздавливание (и вытеснение) граничного слоя может быть весьма значительной. Большая «грузоподъемность» граничных слоев давно известна как одно из ценнейших их технических свойств***).

§ 12. ВЫТЕСНЕНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ (РАСПРЕДЕЛЕННАЯ НАГРУЗКА)

Если две металлические плоские поверхности, находящиеся в непосредственном контакте и погруженные в жидкость (смазочное масло), медленно разъединяются так, что между ними возникает щель, то при этом жидкость проникает в эту щель. И обратно, если металлические поверх-

*) Имеются в виду молекулы парафинов и жирных кислот с числом углеродных атомов в цепи от 10 до 20.

**) $U'_k < U_k + U_a$.

***) Величина $U_k + U_a$ для жирных кислот может быть вычислена. Для мономолекулярного слоя стеариновой кислоты, адсорбированной на поверхности стали, $U_k + U_a$ имеет порядок величины 30 ккал/моль.

ности сближаются, то происходит вытеснение заключенного между ними слоя вещества. Исследование кинематики и динамики этих процессов, особенно вытеснения слоя, может быть использовано для характеристики механических свойств вещества, заключенного между твердыми поверхностями.

Картина явлений при этом вполне ясна при относительно больших толщинах слоя жидко-вязких сред. Теория этих явлений была разработана еще Стефаном и Рейнольдсом на основе законов классической гидромеханики. Время t изменения расстояния (сближения или удаления) между двумя параллельными дисками

$$t = \frac{3\pi\eta r}{4F} \left(\frac{1}{h_1} - \frac{1}{h_0} \right), \quad (\text{VIII}, 10)$$

где h_1 и h_0 — расстояния между дисками ($h_1 > h_0$), r — радиус диска, η — вязкость жидкости, F — сила.

Так как вывод этой формулы основан на допущении ньютоновских свойств жидкости, то соответствие ее эксперименту подтверждает чисто вязкие свойства жидкостей. Из формулы (VIII,10) следует:

1) время разъединения (отлипания) дисков ($t_{от}$) пропорционально вязкости;

2) произведение $t_{от}$ на величину необходимого при этом давления (удельной силы отлипания) $\sigma_{от} = \frac{F}{S}$ имеет размерность динамической вязкости $[\text{MT}^{-1}\text{L}^{-1}]$;

3) при действии равных сил F время разъединения дисков ($t_{от}$) равно времени их сближения (контакта) ($t_{п}$), откуда безразмерное отношение $\chi = \frac{t_{от} \sigma_{от}}{t_{п} \sigma_{п}} = 1$, где $\sigma_{п}$ — давле-

ние, прижимающее диски друг к другу.

Эти соотношения для достаточно больших зазоров и вязких сред были подтверждены на опыте многими исследователями (см., например, [305]).

Как вытекает из вышеизложенного, возможность характеристики механических свойств вещества, приобретенных им в *граничном состоянии*, основывается, таким образом, на регистрации отклонений от формулы Стефана — Рейнольдса.

Г. И. Фукс [306], исследуя свойства часовых масел, произвел измерения такого рода. При этом был применен точный емкостный метод измерения толщины тонких слоев. Нижний предел чувствительности метода достигал 0,022—0,025 мк. Рис. 235 иллюстрирует появление граничных эффектов. При больших толщинах слоя соблюдается гидродинамический режим его вытеснения, выполняется формула (VIII,10), а сопротивление сближению F не зависит от h (область I). Начиная с толщины слоя h_c (появление граничных свойств), сопротивление начинает возрастать (область II) и делается особенно большим (область III) для «остаточного» граничного слоя ($h_{мин}$), который сохраняется между дисками под действием постоянного давления, по-видимому, произвольно долгое время.

Для характеристики особых свойств тонких слоев в граничном состоянии были использованы следующие зависимости и соотношения параметров, входящих в (VIII,10):

1. Отношение измеренного времени сближения дисков $t_{эмп}$ к вычисленному значению этой величины $t_{теор}$ в зависимости от толщины слоя.

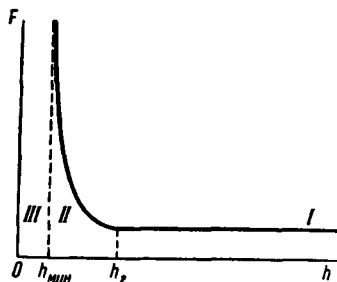


Рис. 235. Кинетическое сопротивление сближению дисков в зависимости от толщины слоя.

При $h < 0,30$ мк для ряда масел наблюдается резкое возрастание величины $t_{\text{эксп}}/t_{\text{теор}}$.

2. Граничная вязкость η_r или ее отношение к объемной вязкости η_r/η пропорциональны $t_{\text{эксп}}/t_{\text{теор}}$. С уменьшением толщины граничного слоя η_r быстро увеличивается и может превышать объемную вязкость в 10—15 раз.

3. Произведение $t_{\text{от}} \cdot \sigma_{\text{от}}$ имеет размерность динамической вязкости, поэтому отношение $\psi = \frac{t_{\text{от}} \sigma_{\text{от}}}{\eta}$ имеет нулевую размерность. Этот параметр, названный Г. И. Фуксом «граничным загущением», также был использован для характеристики граничных слоев. Величина ψ быстро возрастает с увеличением времени $t_{\text{п}}$ нахождения слоя между дисками при заданном давлении.

4. Сближение дисков, например, в минеральном масле и растворах в нем жирной кислоты происходит с весьма малой скоростью, порядка 10^{-7} — 10^{-8} см/сек, и по истечении нескольких часов вовсе прекращается. Толщина остаточного равновесного граничного слоя $h_{\text{мин}}$ не больше 0,2 мк; она сильно зависит от концентрации, природы полярных присадок и является функцией давления. На рис. 236 приведена кривая сжатия граничного слоя в координатах «нормальная нагрузка — относительное сжатие»:

$$\frac{\Delta h}{h'_{\text{мин}}} = \frac{h'_{\text{мин}} - h''_{\text{мин}}}{h'_{\text{мин}}},$$

где $h'_{\text{мин}}$ и $h''_{\text{мин}}$ — толщины остаточного слоя при нагрузках σ'_Π и σ''_Π . Полученные при указанной методике результаты не позволяют вычислить модуль сжатия. Может быть, однако, найдена приближенная и условная характеристика модуля упругости для избранного интервала изменения нагрузки:

$$\bar{E}_{\sigma'_\Pi - \sigma''_\Pi} = \frac{h'_{\text{мин}} \sigma_\Pi}{h'_{\text{мин}} - h''_{\text{мин}}}.$$

Значения этой величины, так же как и упоминавшихся выше, приведены в табл. 8.

Очевидным недостатком приведенных характеристик механических свойств граничных слоев является трудность ясной физической интерпретации таких, например, параметров, как χ и ψ *). К тому же и сам процесс вытеснения или проникновения вещества в граничную щель связан с возникновением или нарушением молекулярной структуры граничного слоя, т. е. является процессом весьма сложным. Тем не менее идея экспериментальной регистрации отклонений от зависимости, полученной на основе классических законов гидродинамики вязкой жидкости, наступающих вследствие приобретения тонким слоем вещества в граничном состоянии особых физических свойств, представляет несомненный интерес.

Итак, тонкие слои масел, начиная с толщины порядка десятых долей микрона, приобретают механические свойства, совершенно отличные от

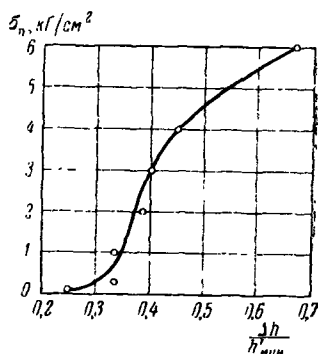


Рис. 236. Кривая сжатия масляного слоя.

*) Недавно в лаборатории Г. И. Фука были выполнены на той же аппаратуре измерения сопротивлений, развиваемых слоями при закручивании одного из дисков, что было автором трактовано с точки зрения упругости слоев на сдвиг.

Таблица 8

Вещество	Материал дисков	ψ ($t_{II} = 10$ мин, $\sigma_{II} = 4 \text{ кг/см}^2$)	χ ($t_{II} = 10$ мин; $\sigma_{II} = \sigma_{от} = 1 \text{ кг/см}^2$)	η_r/η ($h = 0,07 - 0,1 \text{ мк}$; $\sigma_{II} = 2 \text{ кг/см}^2$)	h_r , мк	$h_{мин}$, мк ($\sigma_{II} = 2 \text{ кг/см}^2$)	$\bar{E}_{0,2-2}$, кг/см ²
Бензол . .	Сталь	$12 \cdot 10^2$	—	1,0	0,02	0	—
Турбинное масло . .	»	$106 \cdot 10^5$	$50 \cdot 10^{-3}$	3,9	0,13	0,07	3,8
Турбинное масло . .	Кварц	$47 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	1,2	0,05	0,03	2,0
0,1% раствор стеариновой кислоты в турбинном масле	Сталь	$312 \cdot 10^5$	$165 \cdot 10^{-3}$	6,3	0,13	0,10	4,8
Костяное масло . .	»	$205 \cdot 10^5$	$78 \cdot 10^{-3}$	6,1	0,17	0,06	4,2
Костяное масло . .	Латунь	$420 \cdot 10^5$	—	10,8	0,17	0,06	5,3
Приборное масло МБП-12	Сталь	$190 \cdot 10^5$	—	10,0	0,16	0,09	6,9

объемных, что выражается в наличии у них упругости формы. Это качественное изменение свойств тонких слоев явно зависит от физической природы твердых поверхностей. Таким образом, приведенные данные о механических свойствах граничных слоев смазок, полученные косвенным методом, находятся в принципиальном согласии с результатами прямых измерений упругих констант слоев.

§ 13. УПРУГАЯ ДЕФОРМАЦИЯ РАСТЯЖЕНИЯ, РАЗРЫВ (АДГЕЗИЯ)

В то время как о разрыве граничных слоев в связи с исследованиями адгезии имеются довольно обстоятельные данные, сведения об их упруго-пластических деформациях крайне ограничены.

Можно предполагать, что физическая природа сил сопротивления растяжению и его молекулярный механизм те же, что и в рассмотренных выше деформациях сжатия. При наличии монокристаллической структуры слоя зависимость $\Delta\lambda = \varphi(p)$ качественно должна выражаться ветвью KMN кривой взаимодействия (см. рис. 233), соответствующей притяжению атомных групп. Уже из характера асимметрии этой кривой следует ожидать гистерезиса кривых растяжение — сжатие, что находит подтверждение и в некоторых экспериментальных данных.

На начальном ограниченном участке напряжений зависимость $\Delta\lambda = \varphi(p)$ может все же приниматься линейной, с иным, однако, модулем, чем при сжатии. При этом упругость на растяжение граничных слоев несколько ниже их упругости на сжатие (рис. 237). Большее сопротивление сжатию, по-видимому, связано с отталкиванием валентно не связанных атомов углерода молекулярных цепей.

Нет никаких сведений о тангенциальном разрыве граничных смазочных слоев (в плоскости xu слоя), хотя такого рода явления, вероятно, имеют место в процессе трения и износа.

Что касается разрыва граничного слоя по направлению нормальной к нему оси z , то этот процесс относится к категории адгезионных явлений и неоднократно изучался главным образом с экспериментальной стороны. Как известно, под термином «адгезия» в широком смысле слова понимается обширная группа аттракционных взаимодействий от схватывания чистых твердых поверхностей до разнообразнейших явлений их соединения с помощью промежуточного слоя третьего вещества. Явлениям адгезии посвящена обширная литература [307—310].

Мы, не имея возможности входить в рассмотрение этого объемистого материала, отметим два результата экспериментальных исследований: а) из зависимости адгезии от толщины граничного слоя (рис. 238) следует, что с уменьшением толщины слоя адгезия увеличивается; б) разрыв граничного слоя всегда происходит внутри слоя и никогда достоверно не наблюдается по поверхности «твердая фаза — граничный слой».

Предел асимптотической части кривой (рис. 238, точка B) соответствует прочности на разрыв при той толщине слоя, когда величина разрывающей силы определяется уже не граничными, а объемными свойствами слоя; точка C

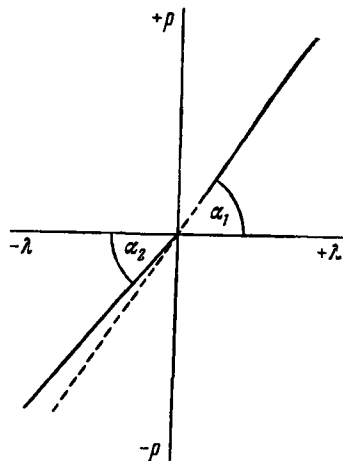


Рис. 237. Схема диаграммы одностороннего сжатия — растяжения граничного смазочного слоя.

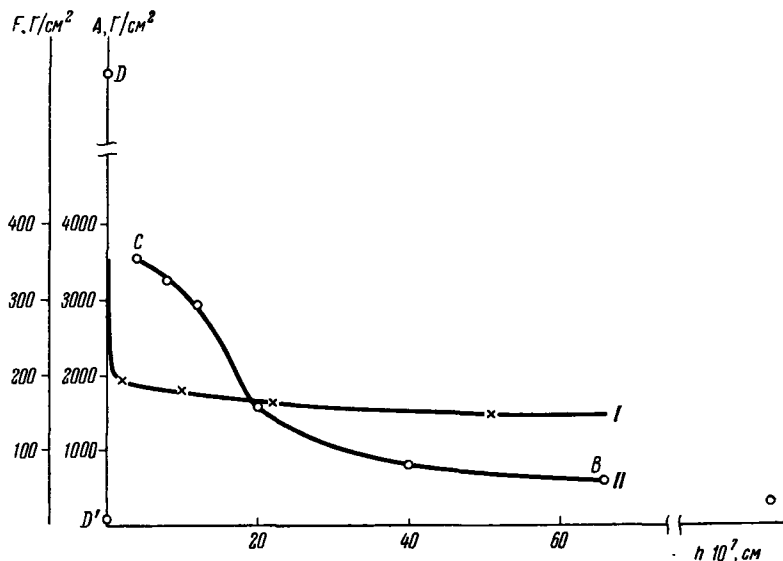


Рис. 238. Силы трения F (кривая I) и адгезии A (кривая II) плоских зеркальных стальных поверхностей ($H_{\text{сн}} = 0,016$) в зависимости от толщины слоя миристиновой кислоты [243].

соответствует предельной толщине бимолекулярного насыщенного слоя, точка D — адгезии чистых поверхностей (кристаллических плоскостей),

точка D' — чистых шероховатых поверхностей, область между C и D, D' — ненасыщенным мономолекулярным слоям.

Нетрудно видеть, что величина «чистой адгезии», т. е. адсорбционного притяжения между металлом и конечными группами молекул, в этих экспериментах (так же, впрочем, как и в других, осуществленных до настоящего времени) осталась не установленной *). Таким образом, результаты измерений позволяют судить лишь о прочности на разрыв граничных слоев.

Действительно, «чисто когезионный» разрыв можно наблюдать лишь при достаточно большой толщине слоя, в условиях, когда величина удельного разрывающего усилия K не зависит от толщины слоя, а следовательно, и от влияния твердых фаз. При толщине слоя, меньшей некоторой предельной h_k , разрывающее усилие A становится больше величины «чистой когезии»: $A - K = \Delta A$. Очевидно, это увеличение определяется влиянием твердых фаз. При уменьшении толщины слоя величина A , а также ΔA возрастают ($K = \text{const}$), иначе говоря, возрастает влияние твердых фаз.

Каков же физический механизм увеличения удельного разрывающего усилия при уменьшении толщины граничных слоев? Можно выдвинуть две гипотезы.

а) Поле твердой фазы изменяет относительное положение атомов и атомных групп как силовых центров взаимодействия в молекулярной структуре граничного слоя, благодаря чему слой приобретает иные механические свойства (упругость, «приобретенная» в стороннем поле).

б) Величина $\Delta A = A - K$ выражает прямое аттракционное взаимодействие твердых фаз, которое осуществляется через граничный слой. С этой точки зрения измеренная на опыте величина A представляет собой, таким образом, сумму величины когезии и притяжения твердых поверхностей, которое является быстро убывающей функцией расстояния между ними. Экранирующее действие граничных слоев в связи с этим должно сводиться главным образом к тому, что они в большей или меньшей степени (соответственно своей эффективной толщине) «раздвигают» твердые поверхности, удаляя их друг от друга.

В какой мере эти гипотезы соответствуют действительности, в настоящее время сказать трудно, пока отсутствуют необходимые экспериментальные данные. Важно, однако, подчеркнуть, что оба эти предположения не исключают друг друга. С точки зрения «сосуществования» указанных двух эффектов ниже рассматривается ряд явлений.

Относительно того, где именно (по какой поверхности) происходит разрыв граничного слоя, также нет точных экспериментальных данных. Очевидно, эта поверхность должна характеризоваться наименьшей энергией связи и наибольшей концентрацией нормальных составляющих напряжений.

Следует заметить, что рост величины адгезии с уменьшением толщины слоя вещества наблюдается и при очень больших толщинах слоя, т. е. далеко за пределами влияния твердых фаз. Это явление отмечалось неоднократно, в частности Мак-Беном и Ли (рис. 239), Бикерманом (рис. 240) и др. Ему даются различные объяснения. Считают [310, 313, 314], что с уменьшением толщины слоя уменьшается вероятность наличия дефектов строения, играющих роль зародышевых очагов разрушения; высказы-

*) Энергия этого взаимодействия может быть, однако, вычислена из теплот адсорбции по измерениям Фривинга [298]. Например, для жирных кислот на поверхности стали она имеет порядок величины ~ 14 ккал/моль (стр. 377).

лось мнение, что чем тоньше слой, тем большие стерические затруднения встречает его пластическое течение при растяжении, что слой тем прочнее, чем меньше развиты в нем тангенциальные натяжения. В области малых толщин слоя, соответствующих граничному его состоянию, влияние дефектов строения и тангенциальных напряжений, вероятно, невелико. Следует

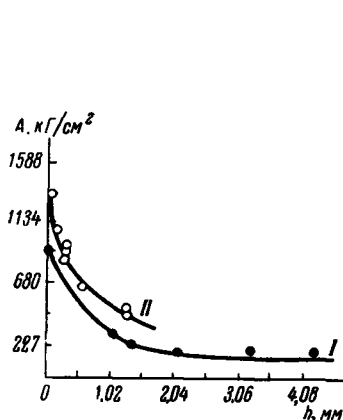


Рис. 239. Прочность на разрыв в зависимости от толщины слоя шеллака между алюминиевыми (кривая I) и никелевыми (кривая II) пластинами [307, 311].

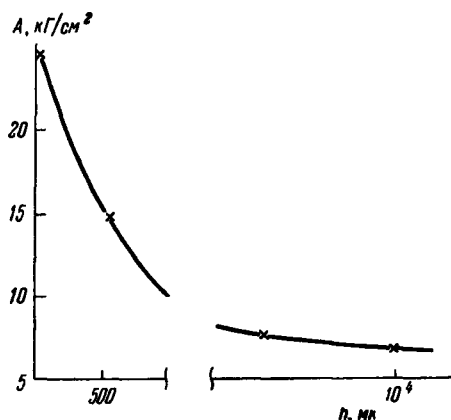


Рис. 240. Прочность на разрыв в зависимости от толщины слоя парафина между стальными поверхностями [312].

все же считать, что зависимость $A = f(h)$ в широком диапазоне значений h от весьма малых до весьма больших, выражает результат суммирования влияния граничных и объемных свойств слоя.

Из числа других функциональных зависимостей адгезионных сил мы укажем здесь на зависимость от качества поверхности, от длины углеродной цепи молекул смазки и от времени соприкосновения.

Как было показано в лаборатории автора П. В. Денисовым [243] и Лу Чао-Цзеном [99], адгезия уменьшается с увеличением средней высоты неровностей поверхности $H_{\text{ср}}$. Эту зависимость легко объяснить, допустив, что по мере увеличения $H_{\text{ср}}$ статистически возрастает число участков поверхности взаимодействия с относительно большой толщиной граничного слоя и относительно малой энергией связи.

Впервые В. Гарди [9] обнаружил, что адгезия линейно возрастает с увеличением длины цепи молекул в гомологических рядах углеводородов (жирные кислоты, спирты, парафины) (рис. 241). Им же было показано (гл. IX, § 2), что величина статического трения в аналогичных условиях

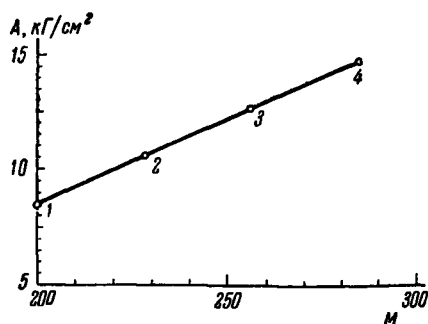


Рис. 241. Зависимость адгезии от молекулярного веса. Нагрузка 5,6 г. Температура 18° С. Карбоновые кислоты (сталь на стали): 1 — лауриновая, 2 — миристиновая, 3 — пальмитиновая, 4 — стеариновая [315].

линейно падает. Гарди считал силы трения и адгезии весьма близкими друг к другу по их физическому происхождению и в связи с этим пользовался понятием «коэффициента адгезии» $\alpha = \frac{A}{N}$, полагая по аналогии с трением, что

$$\alpha = \frac{r_1 + r_2}{2} + bM;$$

здесь N — давление, $\frac{r_1 + r_2}{2}$ — удельная константа, определяемая как сред-

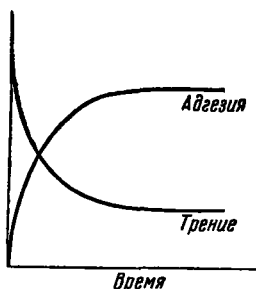


Рис. 242. Схема зависимостей сил трения и адгезии от времени соприкосновения полярной смазки с твердыми поверхностями.

нее арифметическое функций природы твердых поверхностей, b — константа, зависящая от природы молекул смазки, M — молекулярный вес.

Выше были упомянуты (стр. 210) явления латентного периода граничного трения (см. гл. IX, § 10.2). Гарди [315] показал, что при наличии в смазке полярных компонентов явления адгезии также имеют свою кинетику. При этом зависимость сил адгезии от времени имеет, как и в случае трения, ясно выраженный адсорбционный характер (рис. 242) с той лишь разницей, что адгезия со временем не падает, а возрастает.

Примечательно, что абсолютные величины латентных периодов граничной адгезии и трения весьма близки или даже равны друг другу *). Это позволяет считать, что в основе обоих явлений лежит один и тот же рассмотренный выше процесс формирования структуры граничного слоя, опреде-

ляемый кинетикой адсорбции и адаптации полярных молекул смазки на твердых поверхностях.

В заключение отметим, что адгезия граничных слоев полярных молекул может, конечно, трактоваться как процесс их электрического (ионно-дипольного) взаимодействия с поверхностью металла. Еще Мак-Бен, а за ним Д. Л. Талмуд [316] отмечали значение полярных групп в адгезионном взаимодействии («теория молекулярного припоя»). В лаборатории Дерягина экспериментально была подтверждена электрическая природа адгезионных сил для ряда систем, даже зарегистрировано (рис. 243) возникновение электрических разрядов при отрыве пленок [317].

Б. В. Дерягиным [309] в связи с этим была разработана электрическая теория адгезии, основанная на представлении о разделении зарядов двойного электрического слоя при отрыве пленки. Дальнейшее развитие теория Б. В. Дерягина получила в работе В. П. Смилги [318]. Вопрос о применимости этой теории к граничным слоям может быть решен только экспериментально, что встречает затруднения.

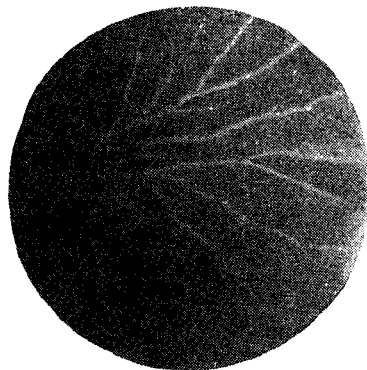


Рис. 243. Фотография электрического разряда, возникшего при отрыве пленки желатини от нитроцеллюлозы.

*) Для каприловой кислоты, например, 60 мин, для спиртов 15—20 мин.

§ 14. СООТНОШЕНИЕ СИЛ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ И АДГЕЗИИ

Силы граничного трения F и адгезии A могут быть сопоставлены как пределы прочности граничных слоев на сдвиг и растяжение, как своего рода «продольный» и «поперечный» эффекты, характеризующие механические свойства граничных слоев.

Впервые сопоставление сил трения и адгезии было произведено В. Гарди [229], показавшим на основании результатов своих экспериментальных работ, что величина $\gamma = \frac{A}{F}$ имеет очень большое значение — около 10^4 . Б. В. Дерягин с сотрудниками [319], сравнивая процессы трения и адгезии для пары кварц — гуттаперча, пришли к заключению, что механизмы этих явлений различны. По-видимому, первыми работами, ставившими себе целью сопоставление граничного трения и адгезии как двух видов упругости граничных слоев, были работы П. В. Денисова [243] и Лу Чао-Цзена [99]. Некоторые из результатов этих двух независимых и взаимно дополняющих друг друга работ упомянуты выше (§ 9), другие приведены в гл. IX, § 3. Полученная величина γ была примерно на два порядка меньше, чем указанная выше.

Сопоставление одноименных функциональных зависимостей сил трения и адгезии показывает, что во многих случаях эти зависимости симбатны. Таковы, например, зависимости от толщины слоя, от качества поверхности.

Однако некоторые из указанных зависимостей антибатны. Таковы упомянутые выше зависимости F и A от времени контакта смазки с твердой поверхностью и от длины углеродных цепей молекул. Первые две могут получить объяснение*), если принять, что кинетика граничного трения и адгезии определяется кинетикой адсорбции и, следовательно, обе величины — граничное трение F и адгезия A — являются функциями числа n адсорбированных молекул: $F = \varphi(n)$; $A = \psi(n)$. Уменьшение трения тогда можно связывать с увеличением площади, экранированной граничным слоем от прямого взаимодействия твердых фаз. Увеличение же адгезии с увеличением числа молекул в граничном слое объясняется аддитивностью аттракционных сил по мере роста числа молекулярных пар.

Что касается двух других антибатных зависимостей — линейного падения трения и линейного роста адгезии по мере увеличения длины цепей вертикально ориентированных молекул, — то первая из них может, по-видимому, получить только одно объяснение, а именно: по мере увеличения длины молекул твердые поверхности «отодвигаются» друг от друга на все большие расстояния, и если при этом при прочих равных условиях (молекулы одного и того же гомологического ряда) сила граничного трения убывает, то это, очевидно, происходит за счет уменьшения силы притяжения твердых фаз, взаимодействующих через граничный слой. В этом открытом В. Гарди исключительно интересном явлении можно усматривать прямое доказательство того, что в условиях граничного трения, помимо взаимодействия конечных групп молекулярных слоев, имеется и взаимодействие твердых поверхностей.

Пропорциональность между силами адгезии и длиной цепи молекул указывает, что адгезия как аддитивная величина определяется не только взаимодействием конечных групп молекул (например, CH_3), но и боковым

*) Имеются в виду помомолекулярные слои на кристаллически правильных твердых поверхностях.

когезионным притяжением цепей, например, метиленовых групп, число которых возрастает пропорционально их длине.

Экспериментальную основу сопоставления сил трения и адгезии нельзя считать исчерпанной. Желательность дальнейшего изучения в сравнимых условиях этих двух видов сил (как при сухом, так и граничном трении) определяется, как мы полагаем, тем, что силы трения по механизму их возникновения тесно связаны с характеристиками контактов на сдвиг и пластическое течение по обеим осям — нормальной и тангенциальной.

С указанной точки зрения представляется беспредметной конкуренция двух подходов (адгезионного и сдвигового) к трактовке механизма трения, так как величину μA в двучленном законе трения (гл. IX) можно понимать как тангенциальную составляющую адгезионных сил, а величине μ может быть придан смысл отношения напряжения среза (при $N = 0$) к удельной величине адгезии как пределу текучести (гл. IX, § 6).

§ 15. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ УПРУГОСТИ ГРАНИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ СЛОЕВ

Выше неоднократно затрагивались вопросы молекулярного механизма упругих деформаций граничных смазочных слоев с точки зрения структурной механики образующих их цепных полярных молекул. В настоящем разделе этот материал дополнен некоторыми важными деталями и режюмирован.

Рассматривая молекулярные явления, лежащие в основе механических свойств граничных смазочных слоев, необходимо позаботиться об устранении возможных при этом источников недоразумений, связанных с применением представлений и терминологии теории упругости по отношению к смазочным слоям и явлениям трения. В схеме-таблице 9 сопоставлены понятия теории упругости (в применении к смазочным слоям как тонким пластинам, обладающим упругостью формы) с эквивалентными представлениями учения о граничном трении, адгезии, а также о смазочном слое, образованном цепными полярными молекулами (например, высокоатомных жирных кислот) и обладающем правильной слоистой структурой, свойственной молекулярным кристаллам.

К таблице целесообразно сделать еще следующие пояснения, касающиеся сдвига, сжатия и растяжения.

1) Можно предполагать, что упругая деформация сдвига происходит или за счет отклонения цепи на угол α от положения установившейся приблизительно вертикальной ориентации, или за счет ее изгиба. При этом предполагается, что молекулы при адсорбции жестко фиксированы своей головной группой на твердой поверхности и перемещаются лишь в пределах изопотенциальной микрообласти адсорбционного притяжения.

В первом случае энергия упругой деформации сдвига определяется величиной развиваемого при сдвиге выпрямляющего момента, равного $M = eEl \sin \alpha$, где e — заряд, l — длина диполя, E — напряженность микрополя твердой поверхности. Во втором случае работа сил, производящих сдвиг, зависит от упругости углеродной цепи на изгиб и совершается, следовательно, против ковалентных сил между углеродными атомами цепи.

Такого рода деформации наклона или изгиба цепей молекулярной структуры слоя, определяющие измеримую величину предварительного смещения при сдвиге, наблюдаются в условиях сложного напряженного состояния, т. е. при одновременном наличии поперечного давления и танген-

циальной тяги, когда имеют место молекулярные зацепления. Однако в граничных слоях правильного строения упругая деформация изгиба цепей маловероятна, так как статическое трение в этих условиях, как показывает опыт, исчезающе мало по сравнению с высокой упругостью на изгиб метиленовых цепей молекул. Предварительное смещение в указанных условиях, следовательно, также практически близко к нулю.

2) При одностороннем сжатии, наоборот, упругая реакция слоя играет выдающуюся роль. Ею в значительной мере определяется «несущая» способность (грузоподъемность) слоя, т. е. способность слоя выдерживать без разрушения огромное нормальное давление, измеряемое многими тоннами на 1 см^2 .

Это замечательное свойство граничных смазочных слоев проявляется, однако, лишь в отсутствие их тангенциальных течений, что, кстати сказать, и выполняется в технических условиях граничного трения при равномерно распределенной нагрузке, когда боковое выдавливание граничных слоев фактически исключено.

Чрезвычайно высокая несущая способность граничных смазочных слоев, образованных полярными цепными молекулами, получает объяснение с точки зрения рассмотренной выше чрезвычайно высокой упругости алмазоподобной структуры метиленовой цепи.

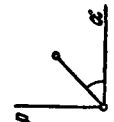
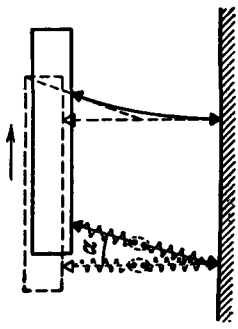
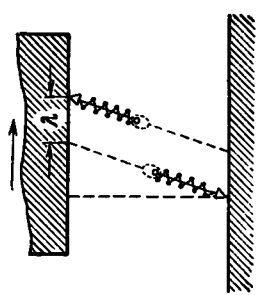
При сжатии *мультимолекулярного* граничного слоя, как показывают эксперименты Ахматова и Пановой (§ 6), при относительно низких давлениях (порядка нескольких сотен кг/см^2) наступает изменение (увеличение) упругости слоя, что, несомненно, связано с аллотропической перестройкой структуры слоя, переходящего, по-видимому, к состоянию большей плотности упаковки. В этой области давлений, таким образом, проявляется упругость структуры слоя, а в дальнейшем его механическая прочность на сжатие главным образом определяется высокой «атомной упругостью» углеродных цепей. Таким образом, граничная смазка в указанных условиях приводит к механическому эффекту, который можно считать равноценным покрытию твердой поверхности тончайшей алмазоподобной пленкой высокой прочности (твердости).

3) Растяжение, как деформация, противоположная по знаку сжатию, характеризуется аналогичным молекулярным механизмом: углеродные цепи молекул находятся под действием растягивающих напряжений, стремящихся изменить (увеличить) значения валентных (тетраэдрических) углов между атомами углерода. Можно предполагать, что здесь также возможны трансформации молекулярной структуры слоя (например, в виде относительной трансляции цепей), характеризующиеся более низкой упругостью, хотя следует заметить, что до последнего времени такого рода явления на опыте не были обнаружены *).

Что касается разрыва слоя при растяжении, или, иначе говоря, адгезии смазочных поверхностей в силовой трактовке этого понятия, то естественно предполагать, что нарушение целостности молекулярной структуры граничного слоя происходит по поверхности наименьшей энергии связи.

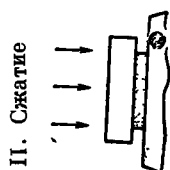
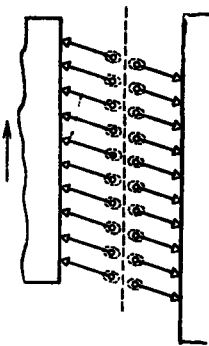
В мультимолекулярной структуре граничных смазочных адсорбционных слоев имеется ряд строго и приблизительно параллельных друг другу поверхностей гомогенного по физической природе взаимодействия.

*) Упругость граничных слоев жирных кислот на сжатие несколько выше, чем на растяжение, что, по-видимому, связано с отталкиванием валентно не связанных атомов углерода при их сближении во время осевого сжатия цепей.

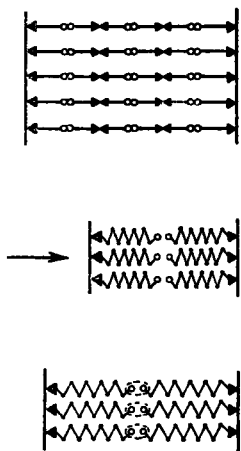
	Вид деформации	Эквивалентное представление в учении о граничном трении и адгезии
1. Сдвиг 	1) Упругая деформация сдвига (скоса прямого угла). Модуль сдвига 	Тангенциальное предварительное смещение, обусловленное деформацией сдвига молекулярной структуры смазочного слоя. Упругая фаза 
2) Пластическое течение (микроскольжение узлов кристаллической решетки). Предел текучести на сдвиг 	То же. Пластическая фаза 	
3) Срыв. Предел прочности на сдвиг 	Сила f_c «статического трения» (в момент перехода к скольжению)	

4) Скольжение (макроскопическое) в теории упругости не рассматривается

Сила f_k «кинетического трения» (во время скольжения) — статистический результат возникновения и нарушения молекулярных связей дисперсионной природы



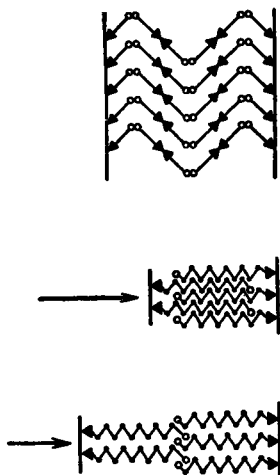
1) Упругое одноосное сжатие. Модуль Юнга

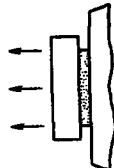
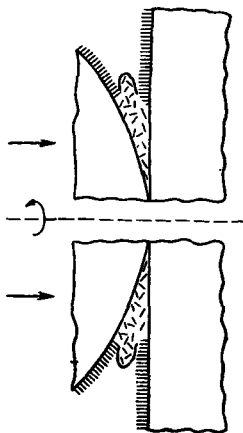
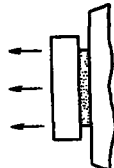
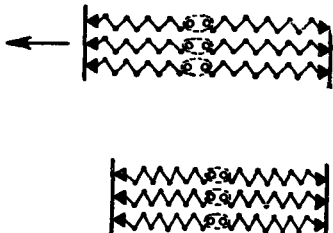


Нормальное предварительное смещение, обусловленное деформацией сжатия молекулярной структуры. Упругая фаза

2) Пластическое одноосное сжатие. Предел текучести на сжатие

То же. Пластическая фаза: встречные захождения углеродных цепей в межмолекулярные промежутки; «зацепления» зигзагов цепей. Образование «елочной» структуры мультимолекулярного слоя



	Вид деформации	Эквивалентное представление в учении о граничном трении и адгезии
III. Растяжение 	3) Раздавливание. Предел прочности на сжатие	Разрушение молекулярной структуры слоя. Вытеснение молекул из микрообласти максимального напряжения сжатия, связанное с разрывами адсорбционных, межмолекулярных и межатомных связей 
III. Растяжение 	4) Упругое одноосное растяжение. Модуль одноосного растяжения	Нормальное предварительное смещение, обусловленное деформацией растяжения молекулярной структуры. Упругая фаза 

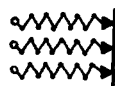
2) Пластическое одноосное растяжение. Предел текучести на растяжение

То же. Пластическая фаза

Схему пластической деформации растяжения молекулярной структуры граничного слоя можно представить себе как трансляционные сдвиги параллельных молекулярных цепей друг относительно друга

3) Разрыв. Предел прочности на растяжение

Адгезия — наименьшее нормальное напряжение, необходимое для разрыва слоя, проходящего по плоскости взаимодействия неполярных групп



В таблице для молекул жирных кислот перечислены основные категории сил, определяющих их упругость на растяжение, а также приведены соответственные величины энергии взаимодействия.

	Физическая природа сил	Энергия взаимодействия, ккал/моль
Взаимодействия между углеродными атомами метиленовых цепей	Ковалентные силы	84
Взаимодействия между карбоксильными радикалами и поверхностью металла	Адсорбционные силы	13
Взаимодействия между карбоксилами в димерах	Ориентационные силы Дебая + водородная связь	15
Взаимодействия между метильными радикалами	Дисперсионные силы Лондона	Десятые доли

Из этого сопоставления видно, что разрыв структуры при прочих равных условиях должен происходить по метильным поверхностям взаимодействия. В кристаллически правильной структуре граничного слоя, находящегося в сложно напряженном состоянии, определяемом действием внешних сил, а также аттракционных сил поля твердой фазы, имеется ряд таких поверхностей, которые, однако, нельзя считать равноценными по энергии взаимодействия. Разрыва следует ожидать в непосредственной близости от одной из твердых поверхностей, но за пределами действия поля твердой фазы, упрочняющего структуру слоя. В частности, поверхность разрыва для гомогенной граничной системы может совпасть с плоскостью ее симметрии. Существенную роль при разрыве должны играть дефекты и нерегулярности строения поверхности взаимодействия. Результаты ряда экспериментов, в том числе Гарди и Ноттедж [320], не противоречат изложенной точке зрения. Следует пожелать, чтобы при дальнейших исследованиях этих явлений была изучена смачиваемость поверхностей разрыва, подобно тому как это было осуществлено в работе Сисмана (гл. IX, § 2).

Подводя итоги, имеющиеся к настоящему времени данные об упруго-пластических свойствах граничных слоев полярных молекул на поверхности металла можно сформулировать в следующих пунктах.

1. Вещество (карбоновые кислоты), находящееся в объеме в капельно-жидком или пластически-вязком состоянии, переходя в граничное, приобретает при той же температуре истинную и нередко высокую упругость формы (таковы, например, олеиновая и стеариновая кислоты).

2. Модули одностороннего сжатия (E_r) и сдвига (Θ_r) оказались при прочих равных условиях убывающими функциями толщины слоя, что указывает на неоднородность свойств граничной фазы по оси z , нормальной относительно твердой поверхности, при однородности свойств по тангенциальным осям x , y (см. рис. 207). В этом смысле граничные слои обладают, следовательно, двухосной анизотропией упругих свойств.

Абсолютные значения упругих констант граничных слоев в зависимости от толщины слоя и длины углеродной цепи молекулы (в гомологическом ряду) изменяются в масштабе, охватывающем несколько порядков

величин; E , например, изменяется от десятых $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ (для $d_r = 100$ молекулярным рядом) до $10^6 \kappa\Gamma/\text{см}^2$ (для мономолекулярного слоя).

3. Пластические свойства высокомолекулярных жирных кислот при переходе в граничное состояние также изменяются: пластичность их понижается.

Предел текучести является возрастающей функцией поперечного давления, качественно близкой к найденной для парафина Бриджменом и для жирных кислот Бойдом и Робертсоном. Предел текучести изменяется, однако, и в изобарических условиях, повышаясь с уменьшением толщины слоя.

При достаточно развитой сети поверхностных дефектов строения металла и проникновения (миграции) в его тончайший поверхностный слой активных молекул имеет место эффект пластификации поверхности металла, подавляющий антибатную тенденцию к понижению пластичности («эффект Бриджмена») и определяющий суммарный результат повышения пластичности при повышении давления.

Граничные слои обнаруживают и некоторые другие аномалии механических свойств в области, например, явлений упругого гистерезиса и последствия (релаксации), связанные с процессом молекулярной кинетики, трансформациями структуры и фазовыми превращениями.

Можно, наконец, предположить, пока на основании лишь теоретических соображений (§ 19), что граничные слои с регулярной структурой метиленовых цепей обладают и пьезоэлектрическими свойствами.

На основании вышеизложенного мы приходим к заключению, что упругая реакция граничных смазочных слоев складывается:

1) из чрезвычайно высокой упругости метиленовых цепей молекул на осевое и боковое сжатие, а также изгиб, в основе которой при наличии большой энергии связи концевой полярной группы с металлом лежат высокая «упругость» тетраэдрических углов и «жесткость» расстояний между углеродными атомами цепи, что можно назвать «молекулярной или атомной упругостью граничного слоя»;

2) из упругости анизотропной молекулярно-кристаллической структуры граничных слоев, обладающей рядом аномальных физических свойств, что можно именовать «структурной упругостью граничных слоев».

В мультимолекулярном граничном слое, который позволительно рассматривать как коллектив параллельно размещенных макромолекул, метиленовые цепи связаны между собой многократными перекрестными аддитивно усиленными дисперсионными связями, а также квадрупольным взаимодействием с наложением на него водородных связей.

Если учесть высокую энергию связи базиса этой структуры с металлом, а также стерические условия существования ее и ее элементов, то имеется достаточно оснований ожидать от такого коллектива молекул высокой упругости формы.

Единственным «слабым местом» такой слоистой структуры, да и то лишь по отношению к некоторым деформациям, являются метильные связи.

Рассматривая граничный слой с приведенной выше точки зрения (рис. 244), мы приходим к заключению, что развиваемое им тангенциальное сопротивление скольжению (сдвиг, трение) должно быть пропорционально квадрату числа взаимодействующих групп (радикалов), тогда как нормальное сопротивление сжатию (растяжению) пропорционально кубу числа взаимодействующих групп и, таким образом, должно являться «объемным» свойством граничного слоя. В понятие «взаимодействующих групп» при

одностороннем сжатии граничного слоя должны при этом входить не только концевые (CH_3) группы димерных цепей, но и метиленовые группы (CH_2), образующие молекулярные цепи, что, возможно, и определяет значительное превышение сил трения силами адгезии.

При тангенциальном напряжении граничного слоя и малой его толщине изгиб молекулярных цепей или практически отсутствует, или весьма незначителен ввиду отсутствия стерических возможностей к их (в других условиях относительно свободному) закручиванию и их высокой упругости на изгиб, как плоских мономерных структур (лент).

В этих условиях (при числе метиленовых звеньев $n < 100$) теория макромолекул Френкеля (гл. III, § 8) неприменима.

Если же рассматривать граничный смазочный слой с относительно большим числом молекулярных рядов как полимерное образование, то, согласно Френкелю, модуль упругости макромолекулярных цепей должен быть очень невелик и должен быстро уменьшаться с увеличением числа звеньев. Таким образом, в условиях сложного напряженного состояния (скольжения при наличии нормального давления) следовало

бы считать, что макромолекулярные цепи граничного слоя легко и сильно изгибаются в направлении скольжения ползуна и стремятся занять своими хвостовыми частями положение, тангенциальное к поверхности твердых тел.

Именно так, по-видимому, и обстоит дело в режиме перехода граничного трения к гидродинамическому (гл. IX), т. е. в области перехода граничной квазикристаллической структуры слоя к текстурированному вязко-пластическому течению смазочного вещества в межфазном объеме (между граничными слоями).

Экспериментальные данные показывают, однако, что модуль упругости граничных слоев «средней» толщины (например, в 100 молекулярных рядов стеариновой кислоты) имеет значительную величину — порядка нескольких сотен $\kappa\Gamma/\text{см}^2$. Это заставляет считать, что молекулярные цепи граничных слоев жирных кислот и в указанной области толщин слоев при скольжении под давлением лишь в слабой степени склонны к изгибам.

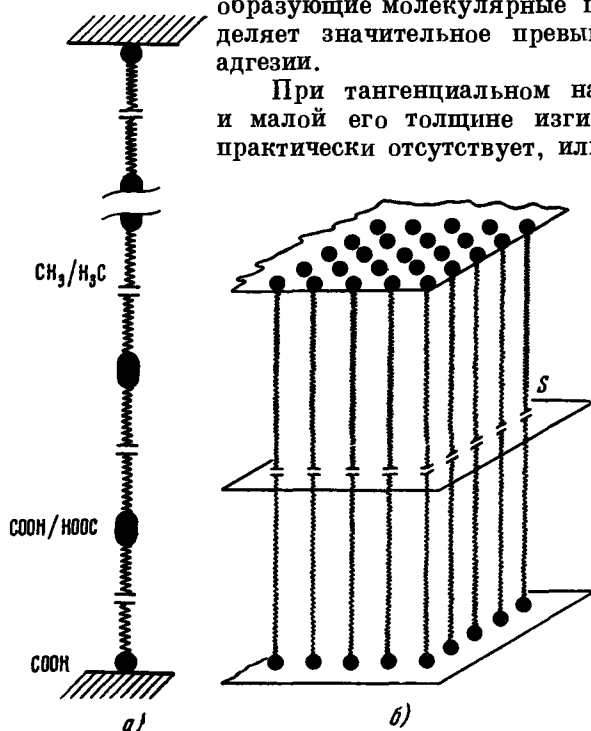


Рис. 244. а — цепь димеров жирной кислоты, образующих линейную макромолекулу; б — схема граничного слоя между двумя твердыми поверхностями. Слой рассматривается построенным из правильно ориентированных цепных макромолекул. Квадрупольные группы димеров не показаны, так же как и плоскости взаимодействия метильных групп, за исключением одной (S), равноудаленной от твердых поверхностей, являющейся одной из плоскостей легкого скольжения.

Из вышеизложенного следует, что при сжатии граничного слоя малой толщины включается полностью механизм «атомной упругости» углеродных цепей граничного слоя с его ковалентной природой сил, что и объясняет способность таких слоев развивать сопротивление сжатию.

При сдвиге (скольжении, трении) срабатывает лишь одна из тех тангенциальных плоскостей молекулярной структуры слоя, которые в отсутствие напряжения характеризуются только слабым дисперсионным взаимодействием ограниченного числа метильных групп, что, как нетрудно видеть, и выражает общеизвестную легкость скольжений в присутствии таких слоев.

Оба эти механизма в совокупности и определяют технически ценные антифрикционные свойства граничных слоев полярных молекул на поверхности металла.

§ 16. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ НЕПОЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В §§ 1—10 рассматривались механические свойства граничных слоев, образованных молекулами высокомолекулярных жирных кислот. Полярные цепные молекулы других гомологических рядов класса алифатических соединений (спирты, эфиры, альдегиды, амиды и т. д.) при равной длине углеродных цепей отличаются друг от друга лишь своими полярными группами (радикалами). Эти различия касаются лишь величин электрических моментов, энергии адсорбционной связи и квадратурного взаимодействия. Поэтому поведение и свойства полярных цепных молекул, имеющих различные полярные группы, при одинаковом их положении в углеродных цепях мало отличаются от поведения и свойств молекул карбоновых кислот.

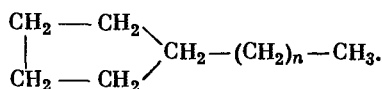
Полярные молекулы благодаря их способности к ориентированной адсорбции и образованию квазикристаллических граничных структур, обладающих совершенно особыми механическими свойствами высокой прочности на сжатие, и большой легкости тангенциального скольжения являются наиболее ценными компонентами смазок.

Неполярные углеводороды, входящие в состав минеральных смазочных масел и консистентных смазок, имеют иные физико-химические свойства.

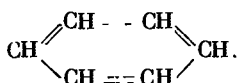
Следует иметь в виду, что различные фракции нефти, применяемые в качестве смазочных средств, содержат неполярные углеводороды следующих основных категорий [321]:

а) Алифатические (парафиновые) углеводороды, имеющие гомеоплярные молекулы, нормальной конфигурацией которых является открытая углеродная цепь с концевыми метильными группами: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$.

б) Большое количество (десять процентов) циклических углеводородов двух типов — нафтеновых и ароматических. Первые представляют собой замкнутые метиленовые цепи (кольца). Они различаются между собой по числу звеньев в цепи и по числу колец в молекуле. Сплошь и рядом они имеют и боковые линейные метиленовые цепи. В значительных количествах во многих минеральных маслах содержатся, например, кольца циклопентана и циклогексана, имеющих боковые цепи



Ароматические углеводороды имеют в основе структуры молекул бензольное кольцо



Это кольцо может быть двойным (нафталин) или тройным (антрацен и его изомер фенантрен). Ароматические углеводороды имеют многочисленные производные, в том числе и такие, кольца которых содержат более или менее длинные метиленовые цепи.

Все перечисленные углеводороды обладают одним общим свойством — их электрический момент равен нулю *). Благодаря этому их свойства в тонких слоях на поверхности металла также являются схожими. Молекулы неполярных углеводородов не способны к вертикальной устойчивой ориентации на поверхности металла, как это имеет место при адсорбции полярных молекул. Поэтому можно ожидать, что физические свойства граничного слоя неполярного вещества не должны существенно отличаться от объемных.

Однако между молекулами неполярных углеводородов и металлом существует взаимодействие. К такому заключению приводит изучение явлений смачивания.

Как показали эксперименты Вуга [185], неполярные масла способны к неограниченному растеканию, например, по поверхности стали **). Отсюда можно сделать заключение, что взаимодействие (адгезия) между неполярными маслом и поверхностью металла имеет величину, превышающую взаимодействие (когезию) молекул углеводородов в неполярном масле.

В настоящее время трудно однозначно определить физическую природу этого взаимодействия, имеющего, вероятно, характер ван-дер-ваальсовых сил. Основываясь, например, на электромагнитной теории этих сил (гл. I), можно предположить, что молекула углеводорода, находящаяся во флуктуационном электромагнитном поле металла, сама является элементарным осциллятором и, таким образом, вступает в пондеромоторное ван-дер-ваальсово взаимодействие с твердой поверхностью.

Ряд косвенных экспериментальных данных позволяет считать, что неполярные нитевидные молекулы углеводородов в равновесных условиях располагаются на поверхности металла в лежащем положении, соответствующем минимуму потенциальной энергии таких молекул в поле твердой фазы. Тогда по истечении некоторого времени t , которое выражает период формирования граничного слоя, большинство молекул займет на поверхности лежащее положение, лишь частично нарушаемое тепловым движением. Можно думать, что в статических условиях ориентация осей молекул в плоскости будет произвольной и что молекулы ввиду известной их склонности к параллельной ориентации образуют пакеты.

*) Производные циклических углеводородов могут содержать и полярные группы. Примером таких соединений могут служить нафтенновые кислоты. Однако содержание их в маслах незначительно.

**) Растекание неполярного масла с добавкой поверхностно-активных веществ происходит более медленно и вовсе не было наблюдеено Вугом для чистого полярного вещества (олеиновой кислоты). В последнем случае на поверхности металла образуется адсорбционный слой полярных молекул, изменяющих механизм процесса растекания.

Надо, впрочем, заметить, что заключение об отсутствии растекания было сделано Вугом лишь на основании визуальных наблюдений краевого угла капли, помещенной на твердую поверхность. Согласно нашим электрометрическим измерениям, полярные молекулы, например, жирных кислот способны к медленной миграции по поверхности металла (гл. VII, § 10).

К горизонтальной ориентации на поверхности раздела фаз весьма склонны и полярные молекулы. Это их свойство неоднократно выдвигалось для объяснения ряда поверхностных явлений (Адам, Жоли, Ребиндер, Таубман, Трапезников, Измайлова и многие другие).

Само собой разумеется, что полярные молекулы делаются способными к горизонтальной ориентации при условии наличия в молекуле не менее двух центров притяжения, достаточно удаленных друг от друга. Таковы, например, двухосновные высокомолекулярные жирные кислоты, молекулы которых несут на своих полюсах карбоксильные группы $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, или молекулы, характеризующиеся наличием ненасыщенных, например двойных, связей.

Состояния горизонтальной ориентации полярных и неполярных молекул существенно отличаются друг от друга. В первом случае молекула прочно фиксирована на поверхности за счет энергии адсорбции, и для ее отрыва требуется затрата работы, равной энергии этой связи.

Во втором случае молекула приходит к состоянию горизонтальной ориентации, как к состоянию минимума потенциальной энергии, не будучи связана с поверхностью специфическими силами взаимодействия. Переход к другому состоянию ориентации и в этом случае требует, конечно, энергии активации. Однако в указанных условиях не существует относительно высокого энергетического рубежа для изменения состояния молекулы.

Более того, перемещение или, например, вращение молекулы в плоскости горизонтальной ориентации, если принять последнюю за эквипотенциальную, очевидно, должно совершаться свободно, без изменения величины энергии молекулы. Если же молекуле сообщено, например в результате теплового удара, некоторое количество энергии, то она легко перейдет к другому состоянию ориентации, характеризующему некоторым углом наклона ее оси по отношению к плоскости горизонтальной ориентации, или даже вообще покинет поверхность металла.

Поэтому ламинарное течение жидкой фазы (смазки) относительно твердой поверхности должно привести к ориентации осей молекул в направлении скорости потока не только в объеме, но и у поверхности твердого тела. Из приведенных соображений следует, что вязкость граничных слоев неполярных веществ не должна существенно отличаться от объемной. а для элементарно тонких слоев может быть ниже объемной. Именно это и было показано Б. В. Дерягиным с сотрудниками, изучавшими вязкость граничных слоев разнообразных веществ (§ 18).

Поскольку неполярные молекулы легко подвижны вблизи твердой поверхности, можно высказать предположение, что монослой таких горизонтально ориентированных в направлении потока молекул легко скользит по кристаллической плоскости металлического зерна. В этом смысле в гидродинамических условиях неполярное вещество обладает хорошей смазочной способностью; однако грузоподъемность такого слоя, определяемая лишь объемной вязкостью вещества в статических условиях при сосредоточенных нагрузках, практически равна нулю. Было, например, показано, что сферический ползун (линза) за короткое время продавливает граничный слой и приходит в прямой контакт с твердой поверхностью.

Такого же рода явления наблюдаются и при граничном скольжении шероховатых поверхностей, разделенных неполярной смазкой, в условиях малых скоростей: скольжение сопровождается точечными контактами, «заеданием» поверхностей и носит прерывистый, скачкообразный характер. При высоких скоростях скольжения можно ожидать уменьшения или лик-

видации заеданий за счет возникновения кажущейся упругости граничного слоя, определяемой увеличением вязкого сопротивления слоя при больших скоростях его деформации и гидродинамическим клиновым эффектом.

§ 17. ПРОЦЕССЫ СОЛЬВАТАЦИИ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

Из многочисленных наблюдений известно, что растворы полярных углеводородов в неполярных минеральных маслах легко образуют на поверхности металла граничные слои полярных молекул. В случае многокомпонентных систем, каковыми является большинство технических масел, течет процесс конкурентной адсорбции с селективным отбором наиболее активных компонентов смазок.

Мы рассмотрим простейшую двойную систему, т. е. раствор в неполярном масле одного поверхностно-активного вещества. В этих условиях при достаточно высокой концентрации полярной присадки на поверхностях металлических зерен формируется из полярных молекул мультимолекулярный адсорбционный слой кристаллического строения (гл. VII, § 6).

Весьма вероятно, что неполярные молекулы углеводородов (минеральные масла) влияют на свойства граничного поликристаллического образования, играя роль инородных включений в решетку, вызывающих нарушения регулярности строения и образование «слабых мест». Замещение димера в кристаллической решетке молекулярного кристалла жирной кислоты молекулой углеводорода не должно вызывать особенно больших искажений ее строения ввиду тождества меандровидной формы углеродных цепей тех и других молекул, а также наличия молекул углеводородов весьма различных длин. Такой процесс представляется более вероятным, чем включение в решетку более крупных и отличающихся по геометрическому и химическому строению молекул (например, гетероциклических).

Молекула углеводорода, например, равная по длине димеру, способна удовлетворительно достроить пропуск элемента решетки, не вызывая никаких нарушений в решетке по длине углеродных цепей и на метильных плоскостях кристалла, за исключением области полярных головных групп молекул, образующих димеры. Таким образом, присутствие в решетке углеводородных включений приводит лишь к ослаблению связи соседних квадрупольных групп димеров, разделенных цепью углеводорода.

Эти явления вовсе не являются исключительными, так как для них имеется ряд более или менее близких аналогий *).

Обратимся теперь к другому процессу взаимодействия полярных и неполярных молекул в граничном слое. Известна склонность многих молекул к ассоциации **), и в частности, молекул жидких углеводородов к образованию макромолекул и сольватных комплексов. Имеются основания считать, что такие комплексы возникают вокруг димеров, как квадрупольей, и полярных молекул, небольшое количество которых всегда имеется.

*) Например, образование твердых растворов металлами, при совершенно ином механизме процесса, также обусловлено общим соответствием свойств решетки свойствам атомов, образующих чуждые ей включения (отдача валентных электронов в электронный газ и выполнение функций узла решетки без больших ее искажений характерно, например, в аналогичных условиях для валентных кристаллов).

**) Л. Н. Курбатов [322], изучавший адсорбцию на пористом кварце (аэросиликагель) воды, ацетона, аммиака, йода и других веществ с относительно простым строением молекул, высказал мнение, что образование мультимолекулярных слоев происходит не послойно, а путем роста роев молекул около активных центров поверхности; постепенное увеличение объема этих молекулярных ассоциаций приводит к их слиянию и образованию сплошного слоя.

Если это предположение правильно, то, очевидно, димеры, образующие граничный слой, имеют две тенденции: к кристаллизации в граничном слое и к обрастанию сольватной «шубой».

После образования зародышевого адсорбционного слоя и при формировании ближайших к нему плоскостей граничного монокристалла (на поверхности металлического зерна) процессы кристаллизации преобладают и явления сольватации подавляются.

По мере удаления от поверхности металла, увеличения нерегулярностей ориентации и строения молекулярных рядов и, следовательно, общего ослабления процессов кристаллизации, нарушаемой тепловым движением, все большее развитие должен получать второй процесс — образование сольватных оболочек вокруг димеров. Таким образом, верхние по отношению к поверхности металла ряды молекул граничного слоя, наиболее «расстроенные», должны быть в значительной степени сольватированы.

Сольватные комплексы ввиду слабости связывающих их межмолекулярных сил следует трактовать как образования, механически и термически легко разрушаемые. К тому же время их жизни ограничено; подобно синдиотактическим комплексам, сольватные рои молекул разрушаются и ассоциируют вновь, и, следовательно, длительно во времени и объеме они существуют лишь статистически.

Прогрессирующая дезориентация и сольватация верхних (по отношению к металлу) горизонтов граничного слоя делает эту его область механически рыхлой и легко разрушаемой. Разрушение указанных областей происходит, например, при соприкосновении двух граничных слоев под нагрузкой, что соответствует переходу от гидродинамического режима трения к граничному.

Процесс разрушения сольватированных и дезориентированных областей граничных слоев выражает механизм возникновения сил вязкого сопротивления, характеризующих этот переходный режим трения.

Удаление сольватной части граничного слоя приводит к обнажению его правильно сформированной «кристаллической основы», поверхность которой представляет собой плоскость легчайшего скольжения.

§ 18. ГРАНИЧНАЯ ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Еще в 1906 г. Эйнштейн [323] показал, что вязкость суспензий частиц сферической формы пропорциональна доле ϕ занимаемого ими общего объема:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\phi).$$

В дальнейших исследованиях [324] было установлено, что вязкость жидкостей, содержащих несферические частицы, зависит от формы частиц и их ориентации в потоке, а эта последняя определяется вращением частиц в поле скоростей, а также броуновским движением. Ориентация в потоке и нарушающее ее броуновское движение представляют собой два антагонистических фактора, из которых первый преобладает при больших, а второй — при малых градиентах скоростей. Было опубликовано значительное число работ, в которых изучалось влияние формы молекул на величину «структурной вязкости» чистых жидкостей и растворов.

Среди большого разнообразия структурных форм молекул особый интерес для нас в дальнейшем будут представлять молекулы цепного (нематического) и плоскопластинчатого строения. Первые относятся к классу алифатических, а вторые — карбоциклических соединений.

Выше отмечалось (гл. III), что циклопарафины, до пентанафтаена включительно, являются напряженными плоскими структурами. Прочие

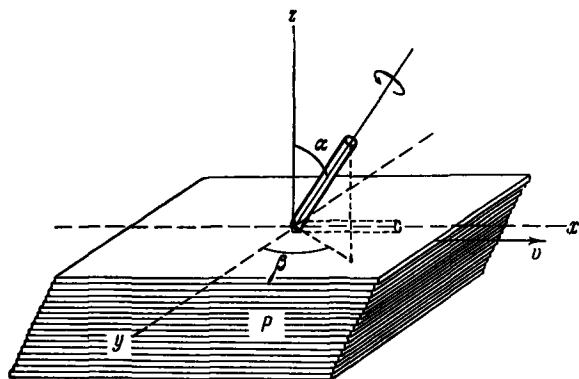


Рис. 245. Положение палочковидной молекулы в системе координат $x y z$ и ее ориентация в ламинарном потоке P определяется углами α и β .

представители этого гомологического ряда, свободные от внутренних напряжений в кольце, имеют пространственную конфигурацию. Можно, однако, предполагать, что нефтяные минеральных масел с относительно небольшим числом звеньев по их структуре все же близки к компланарному расположению CH_2 -групп. Среди молекул смазочных масел имеются также и молекулы комбинированного пластинчато-цепного строения.

К числу зависимостей вязкости от структурных

параметров цепных и плоских молекул относятся: зависимость от углов ориентации молекул в потоке (рис. 245), от размеров молекул, в частности от их длины. Углы ориентации в свою очередь зависят от длины цепей и от градиентов скоростей. В ламинарном потоке крупные цепные молекулы стремятся ориентировать свои оси по направлению потока, а пластинчатые молекулы ориентируются своими плоскостями параллельно элементарным слоям течения.

Было доказано, что вязкость нормальных углеводородов и жирных кислот возрастает пропорционально числу групп в углеродной цепи. Штаудингер [325, 326] осуществил ряд исследований вязкости разведенных растворов нормальных парафинов и жирных кислот. Он нашел (рис. 246),

что для парафинов $\frac{\Delta\eta}{c} = an$, для жирных кислот

$\frac{\Delta\eta}{c} = 2an + b$; здесь $\Delta\eta = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$, η — вязкость раствора, η_0 — растворителя, c — концентрация, n — число углеродных атомов в цепи, a — вязкость, рассчитанная на одну группу CH_2 , b — вязкость квадрупольной группы COOH/NOOC димеров жирных кислот.

Таким образом, согласно этим результатам вязкость пропорциональна длине цепи молекул: $\frac{\Delta\eta}{c} = kL$, что противоречит закону Эйнштейна, согласно которому

$$\frac{\Delta\eta}{c} = k_1 \frac{N_a}{M} \pi \frac{d^2}{4} L = \text{const.}$$

Здесь k и k_1 — константы, N_a — число Авогадро, M — молекулярный вес, d — диаметр цепной молекулы, принимаемой за цилиндрическую,

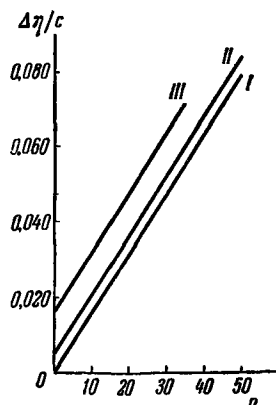


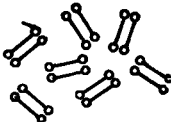
Рис. 246. Приращение удельной вязкости растворов углеводородов в органических растворителях в зависимости от числа углеродных атомов в цепи молекул (от длины молекул): I — растворы нормальных парафинов в CCl_4 ; II — то же для нормальных жирных кислот; III — растворы нормальных жирных кислот в пиридине $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

L — длина молекулы. В связи с этим Штаудингер сделал вывод, что объем нитевидной молекулы должен быть принят пропорциональным не первой, а второй степени длины молекулы.

Это заключение может получить физическое обоснование в том, что фактический объем молекулы, или «область ее действия», вследствие колебаний, совершаемых молекулой, больше собственного объема молекулы в отсутствие колебаний. Из этих соображений, таким образом, следует, что поле действия нитеобразных молекул пропорционально квадрату их длины.

Закон Эйнштейна, однако, остается действительным для нитеобразных молекул по отношению к диаметру молекул; вязкость растворов не меняется, если изменение диаметра происходит за счет образования молекулярных пачек без изменения длины молекул. Эти закономерности наглядно продемонстрированы Штаудингером [327] на системах, издавна применяющихся для моделирования свойств высокомолекулярных соединений с нитевидными молекулами. Условия и результаты этих экспериментов представлены в табл. 10.

Таблица 10

			
	Одиночные молекулы	Парные пачки молекул	Двойные макромолекулы
Число частиц	N	$N/2$	$N/2$
Длина частиц	L	L	$2L$
Поперечное сечение частиц	d	$2d$	d
Вязкость	η	η	2η

Выше рассматривались молекулы правильного нитеобразного строения с открытой углеродной цепью. Появление на протяжении углеродной цепи молекулы боковых цепей (изомерия), сложных радикалов или циклических включений может резко изменить поперечное сечение молекулы и вязкость жидкости. Многие из числа подобных структур могут быть сведены к обобщенной форме эллипсоида вращения, и тогда вязкость может рассматриваться как функция его диаметров. Форма нитевидных молекул в ряде работ идеализировалась: как цилиндрическая при условии, когда длина во много раз превышает диаметр сечения, как вытянутая или сплюснутая эллипсоидальная, как ряд шаров на общей оси («жемчужная нить») и т. д. [328].

Рассмотренные явления объемной вязкости имеют существенное значение для понимания процессов течения смазочных слоев вблизи поверхности металла. В большинстве случаев технические масла можно рассматривать как растворы малых концентраций полярных веществ нематического или пластинчатого строения в неполярной углеводородной среде, т. е. как системы, которые рассматривались выше.

Явления граничной вязкости, однако, существенно осложнены влиянием поля твердой фазы, адсорбционных слоев, а также всей

совокупностью факторов, которые характеризуют динамическое взаимодействие твердых поверхностей в граничном режиме трения.

Явления граничной вязкости должны быть разделены на две существенно различные категории в зависимости от жидкого или твердого агрегатного состояния фазы, несущей граничный слой.

Первая категория явлений, выходящая за пределы темы этой книги, включает вопросы вязкости переходных слоев однородных жидких фаз, которые рассматривались еще Плато и Рэлеем, адсорбционных слоев (Гиббса) растворимых веществ и, наконец, мономолекулярных слоев (Рэлея—Ленгмюра) нерастворимых веществ на поверхности жидкости (гл. VI).

Исследование вязкости граничных слоев нерастворимых веществ впервые было осуществлено Бреслером и Талмудом [329, 161] с помощью остроумного метода, составляющего двумерную аналогию метода Пуазейля.

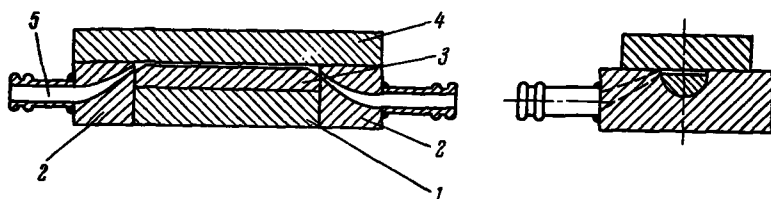


Рис. 247. Схема прибора для изучения граничной вязкости методом сдувания.

В дальнейшем этим явлениям было посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ. Таковы, например, работы Жоли и Дервишиана [330], Гаркинса [331], А. А. Трапезникова [179], В. В. Шулейкина [332], В. Г. Левича [333]. Последние два автора изучали вопрос в связи с проблемой гашения волн поверхностными пленками активных веществ.

Таким образом, указанная первая категория явлений граничной вязкости изучена достаточно разносторонне, чего нельзя сказать о второй категории, т. е. о граничных слоях на поверхности твердых тел. Причина такого положения заключается в уже упоминавшихся трудностях разработки методов исследования таких слоев.

Эту задачу впервые удалось решить Б. В. Дерягину с его сотрудниками, разработавшим «метод сдувания» слоев как метод исследования их механических и термодинамических свойств.

Сущность «метода сдувания» очень проста. На одну из стенок щели (рис. 247), образованной стеклянными блоками 1 — 4, наносится слой испытуемой жидкости *). Под действием струи воздуха (азота), подаваемого через патрубок 5, происходит преобразование формы слоя из плоскопараллельной в клиновидную. Определяя экспериментально (например, оптическим методом) профиль слоя, можно по нему воспроизвести и профиль скоростей.

Теория метода [334] позволяет выразить коэффициент граничной вязкости η как функцию толщины слоя y :

$$\eta(y) = \frac{H}{2} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta L} \cdot \frac{1}{\tau} \frac{dy}{dx},$$

*) Камера для сдувания может быть также снабжена вкладышами из различных материалов для исследования влияния твердой фазы.

где H и ΔL — ширина и длина щели, Δp — разность давления между входом и выходом из щели, τ — время сдувания, x — координата «кривых равной толщины слоя», отсчитываемая от линейной границы смачивания (рис. 248).

В зависимости от η (y) вид профиля слоя $\frac{dy}{dx}$ изменяется.

На рис. 249 приведены профили граничных слоев, когда вязкость не отличается от объемной (I), когда она выше (II) и когда ниже (III) объемной.

Наиболее ответственными являются точные оптические измерения профиля пленки $\frac{dy}{dx}$. Авторы пользовались уточненными формулами Друде. Все же толщины первичных адсорбционных слоев полярных молекул органических веществ находятся уже за пределами применимости оптических методов исследования.

Следует, кроме того, иметь в виду, что исследование граничной вязкости растворов полярных веществ методом сдувания возможно лишь для растворов малых концентраций, так как при увеличении концентрации полярной компоненты выше некоторого значения пленка делается неустойчивой и распадается на капли.

Метод сдувания может быть применен и для измерений объемной вязкости жидкостей. Одним из удобных вариантов при этом является метод М. М. Кусакова «радиального сдувания». Этот же автор исследовал методом сдувания зависимость объемной текучести масел от температуры [335].

Обратимся теперь непосредственно к результатам измерений граничной вязкости.

Вначале были исследованы технические смазочные масла. Наблюдалось как увеличение (трибутирин), так и уменьшение (например, МЗС-сураханское) граничной вязкости ([3], стр. 103). Кроме того, было обнаружено изменение вязкости по толщине граничного слоя. Эти изменения Б. В. Дерягин трактует как наличие равновесных граничных фаз; в случае некоторых веществ (особенно смесей) может быть даже не одна такая фаза. Слой жидкости вблизи твердой поверхности с этой

точки зрения надо представлять себе в виде по крайней мере двух резко разграниченных областей различной структуры и различных свойств, находящихся в физико-химическом и термодинамическом равновесии между собой.

На рис. 250—253 приведены кривые, полученные Б. В. Дерягиным и В. В. Карасевым [336] для ряда веществ, характеризующихся весьма

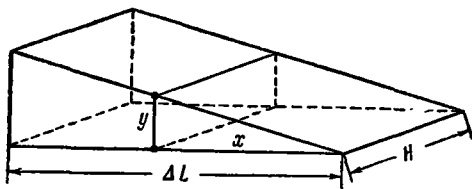


Рис. 248. Схема клинообразной конфигурации масляного слоя, получающейся под действием струи воздуха.

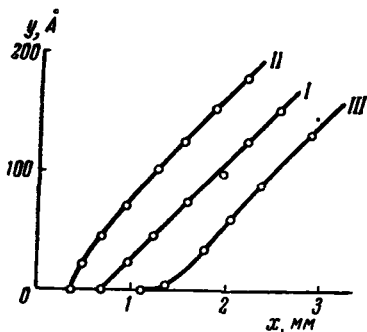


Рис. 249. Профили пленок, полученные под действием струи воздуха. Исследовалось неполярное нафтиновое масло (I) и то же масло, содержащее 2% каучука (II) и 5% винипола (III).

крупными молекулами сложного строения *). Повышение граничной вязкости было найдено для себациноамилового эфира (рис. 250), понижение — для винипола (рис. 251). Профиль граничных слоев эфиров себаценовой

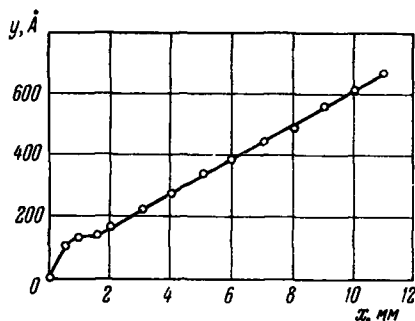


Рис. 250. Профиль пленки себациноамилового эфира.

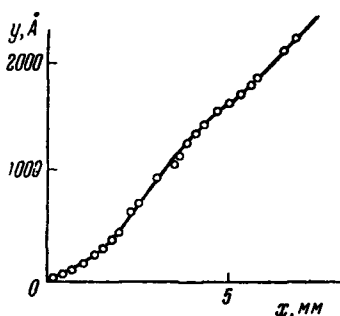


Рис. 251. Профиль пленки раствора полимера винилбутилового эфира в турбинном масле (винипола).

и фталевой кислот (рис. 252) в области самых малых толщин имеет излом в виде ступеньки, указывающей на изменение вязкости, а также на наличие сползания или скольжения жидкой фазы относительно твердой поверхности.

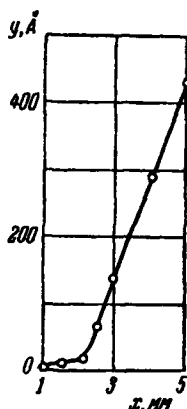


Рис. 252. Профиль пленки фталеводибутилового эфира.

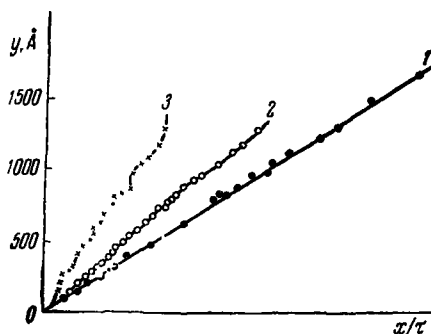
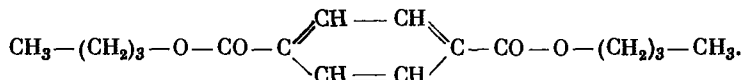


Рис. 253. Профили пленок (скоростей течения) для неполярного вазелинового масла (1) и для растворов в нем стеариновой кислоты (2 — концентрация $2,1 \cdot 10^{-5}\%$, 3 — концентрация $5,4 \cdot 10^{-4}\%$).

На рис. 253 приведена кривая для неполярного вазелинового масла в сопоставлении с кривыми для растворов в нем стеариновой кислоты.

*) Фталеводибутиловый эфир имеет строение:



В состав этого соединения входит бензольное кольцо, что и определяет пластинчатое строение молекул. Строение себациноамилового эфира таково:



Авторы рассматривают эти кривые с точки зрения «ступенчатого» профиля пленки в связи с образованием молекулярных пачек скольжения. Они считают, что указанные явления «представляется возможным объяснить, только допуская, что адсорбционный слой каким-то механизмом способен вызвать образование в граничном слое растворителя особой ориентированной структуры, подобной структуре жидких кристаллов». Авторы считают, что при малых концентрациях молекулы стеариновой кислоты и растворителя ориентируются горизонтально. С ростом концентрации ориентация молекул перестраивается на вертикальную, при этом аналогично каким-то образом должна измениться и структура граничного слоя. При еще больших концентрациях ($5,4 \cdot 10^{-4}\%$) наступает насыщение монослоя, с метильной поверхности которого граничная пленка, распадаясь, сдувается струей воздуха.

Описанные явления граничной вязкости с нашей точки зрения целесообразно рассматривать в связи с явлениями «структурной вязкости» веществ полукolloидного типа с крупными молекулами, весьма склонными к различным видам коллективизации (сольватация, образование макромолекул, роев, пакетов и т. д.), но находящимися не в свободном объеме, а в особых условиях влияния твердой фазы.

Можно предположить, что на вязкость граничных слоев влияют: изменение объемной концентрации полярной компоненты, вызванное той или иной причиной (например, адсорбцией или аккумуляцией полярного вещества в выемках микропрофиля; гл. IX), длина молекул, их ориентация в потоке и, следовательно, величина градиента скорости.

Последние два фактора действуют как в объеме, так и в граничном пространстве. Для того чтобы их влияние в граничном объеме имело специфическое действие, определяющее здесь появление аномалий вязкости, необходимо допустить наличие особых физических условий вблизи поверхности твердого тела. Одним из таких условий может быть статистическое увеличение актов ассоциации молекул в поле твердой фазы *).

Образование молекулярного комплекса может идти или с преобладанием его поперечного размера (образование молекулярных пакетов или пачек), или с преобладанием его длины (образование макромолекул). Образование молекулярных пачек, если коэффициент ассоциации невелик, не должно влиять на величину граничной вязкости. Образование же в граничном слое макромолекул должно иметь следствием введение в действие двух антагонистических факторов: увеличения вязкости за счет увеличения длины углеродной цепи и ее уменьшения при увеличении степени ориентации молекул в потоке.

Конечный результат этих встречных процессов зависит от преобладания одного из них. Впрочем, антибатность этих зависимостей имеет свой предел, когда достигается полная ориентация молекул в потоке. Если в этом состоянии слоя продолжается рост макромолекул, то это повлечет за собой и рост вязкости. Рассмотренные явления не могут, однако, выдвигаться как универсальный механизм, исчерпывающий существо сложных явлений граничной вязкости.

Важным фактором, несомненно, является образование мономолекулярного ориентированного слоя на поверхности твердого тела, а затем,

*) Г. Л. Михневич [337] при экспериментальном исследовании кристаллизации органических жидкостей (в частности, с цепным строением молекул) вблизи твердой стенки обнаружил значительное увеличение числа кристаллических зерен в пристенных слоях.

в условиях достаточно высоких концентраций (или, например, длительного трения), и последующих рядов димеров мультимолекулярного слоя.

При этом, по-видимому, нет оснований считать, что первые фазы насыщения монослоя связаны с лежащим положением полярных молекул типа монокарбоновых кислот на поверхности металла. Так могут себя вести неполярные молекулы углеводов и полярные молекулы с двумя или большим числом центров притяжения по длине молекулы (многоосновные кислоты, ненасыщенные соединения и т. д.). Полярные молекулы с одним центром аттракции (например, монокарбоновые жирные кислоты) даже в начальной стадии формирования монослоя, когда они еще единичны и изолированы, тем не менее ориентируются под некоторым углом к поверхности, величина которого возрастает с увеличением поверхностной плотности молекул и образованием молекулярных пакетов (гл. VII, § 6).

Вертикальная относительно твердой поверхности и поперечная (или наклонная) относительно направления течения жидкости ориентация молекул при обтекании микропрофиля поверхности должна способствовать увеличению граничной вязкости. Причина этого явления, таким образом, заключается в возникновении дополнительных сопротивлений за счет нарушения ламинарного строения граничной области потока при столкновениях («зацеплениях») молекул его элементарного слоя с молекулами ненасыщенного монослоя, адсорбированными и ориентированными твердой поверхностью. Наличие в этих условиях процессов сольватации слоя способно лишь усугублять эти явления.

Однако после завершения формирования моно- и мультимолекулярного слоя как кристаллической структуры, обладающей значительной упругостью формы и наружной метильной поверхностью наилегчайшего скольжения, наступает скольжение смазки по поверхности граничного слоя. Именно это явление и было наблюденно в описанных выше исследованиях граничной вязкости Б. В. Дерягиным, а еще ранее Траубе и Вангом, установившими увеличение скорости истечения жидкости из капилляра, стенки которого были предварительно покрыты адсорбционным слоем олеиновой кислоты [338] *).

Таким образом, после образования квазитвердого мультимолекулярного граничного слоя вопрос о его вязкости не представляет интереса и заменяется вопросом о его упругости, рассмотренным в §§ 2—9.

Образование квазикристаллического граничного слоя, занимающего лишь часть граничного объема, в пределах которого действует молекулярное поле твердой поверхности, не может привести к ликвидации граничных эффектов в тонких слоях смазки, непосредственно соседствующих с ним.

Граничный адсорбционный слой, обладающий свойствами твердого тела, и лежащий на нем граничный слой жидко-вязкой смазки представляют собой в совокупности систему, которая термодинамически может рассматриваться построенной из двух граничных фаз, из которых одна находится в твердом, а вторая — в жидком или жидко-кристаллическом состоянии. Физико-химические свойства второй фазы могут определяться: а) не изученным пока индукционным влиянием поля твердой фазы «через» адсорбционные слои первой фазы («остаточное поле» твердой фазы); б) влиянием квазикристаллической граничной фазы («собственное молекулярное поле адсорбционного слоя»).

*) Впрочем, этот эффект может быть объяснен и понижением поверхностного натяжения.

Иллюстрацией этих явлений могут служить результаты экспериментов, осуществленных в нашей лаборатории П. В. Денисовым с кристаллизацией жирных кислот на поверхности твердого тела (гл. VII). Было показано, что, например, монослой миристиновой кислоты на поверхности металла способен, выполняя функцию «зародышевого слоя», вызвать ориентированную кристаллизацию в объеме. Б. В. Дерягин, объясняя ступенчатый профиль пленки раствора стеариновой кислоты, полученный методом сдувания, также говорит о пока неясном по его механизму влиянии адсорбционного монослоя.

Возможно, впрочем, что ступенчатый профиль пленки, если считать его не зависящим от погрешностей измерений, объясняется флуктуациями вязкости элементарных слоевых участков ламинарного потока смазки, что в свою очередь определяется флуктуациями процессов ассоциации (образования и распада) молекулярных комплексов (макромолекул).

§ 19. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

Из большого числа вопросов, касающихся электрических свойств граничных смазочных слоев, за недостатком места мы приводим лишь краткую характеристику некоторых из этих свойств. Наибольшее внимание при этом уделено электрическим моментам цепных молекул.

Углеводороды парафинового ряда, жирные кислоты, спирты, эфиры, а также технические масла относятся к числу диэлектриков (см., например, [339]). Их диэлектрическая константа ϵ изменяется от 2 до 58,5 (муравьиная кислота). В граничном состоянии эти вещества характеризуются уже другими значениями ϵ . Например, Кальман и Крайдль показали, что ϵ для граничных слоев жирных кислот, заключенных между двумя металлическими поверхностями, имеет необычно низкое значение.

Малая толщина граничных слоев и способность полярных молекул образовывать правильно ориентированные ряды кардинально изменяют электрические свойства вещества. Граничные слои жирных кислот характеризуются, например, заметной электропроводностью, а также, как двойные электрические слои, способностью выпрямлять переменный электрический ток. Последнее их свойство уже было рассмотрено выше (гл. VII, § 2). Здесь мы ограничимся указанием на улучшения метода Фивега и Ключе, которые они осуществили в последних своих работах (рис. 254). Большое сопротивление R обеспечивало постоянное значение переменного тока, его выпрямленная часть измерялась термогальванометром Дудделя G , емкость C (160 мкф) полностью шунтировала термоэлемент от переменного тока, а все это в совокупности создавало более стабильные условия измерений, которые велись на общем токе 0,025 а при частоте 10^4 гц.

Укажем, далее, на работу Д. Л. Талмуда и С. Е. Бреслера [161], которые исследовали проводимость очень тонких пленок парафина

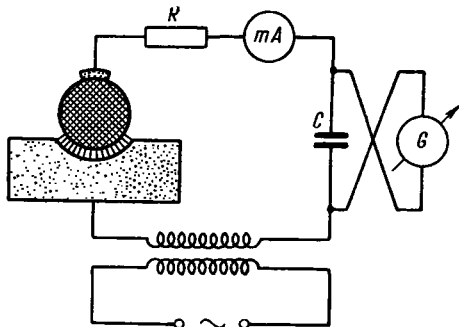


Рис. 254. Схема усовершенствованной установки Фивега и Ключе для исследования вентильного эффекта граничных смазочных слоев.

(до 10^{-6} см) между двумя каплями ртути с помощью постоянного тока и гальванометра.

К. Д. Золтоев [340] исследовал проводимость тонких слоев вазелинового масла (ОСТ НКТМ 4173; содержит 18% насыщенных углеводородов от $C_{16}H_{34}$ до $C_{20}H_{42}$) для двух диапазонов толщины: порядка сотых долей сантиметра («макропленки») и порядка 10^{-5} см («микропленки»).

«Макропленка» создавалась между полированными торцами двух стальных стержней (рис. 255, а), которые погружались в масло и служили электродами. Вольт-амперная характеристика снималась по схеме, изображенной на рис. 255, б для пленок толщиной 0,103; 0,046; 0,025 см. Толщина и площадь пленок измерялись на компараторе. «Микропленка» создавалась между полированной стальной поверхностью и ртутью. Для этой цели в сосуд со ртутью наливалось масло до слоя толщиной в 8—10 мм и в ртуть вдавливался полированный стальной шарик (рис. 255, в).

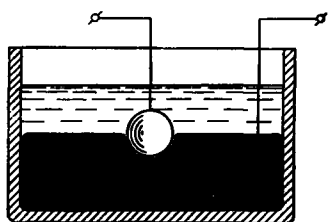
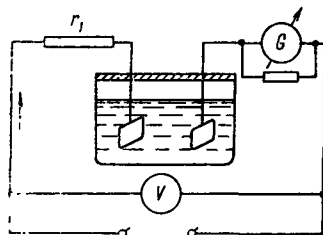
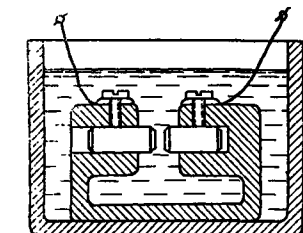


Рис. 255. Схемы установок для измерения электрической проводимости тонких масляных пленок [340].

При условии равенства плотностей тока и при равных напряженностях поля для «макро-» и «микропленок», т. е. при $j_1 = j_2$ и $E_1 = E_2$, имеет место равенство проводимостей в них: $\sigma_1 = \sigma_2$, так как $j_1 = \sigma_1 E_1$ и $j_2 = \sigma_2 E_2$. Отсюда путем несложных расчетов можно получить толщину «микропленки»:

$$l_2 = l_1 \frac{V_2 - I_2 r_2}{V_1 - I_1 r_1},$$

где $l_1, V_1, I_1, r_1; V_2, I_2, r_2$ брались непосредственно из соответствующих измерений. Средняя толщина «микропленки» составила 10^{-5} см. Для сравнения величин j_1 и E_1 с j_2 и E_2 экспериментальные кривые $I_1 = \varphi_1(V_1)$ и $I_2 = \varphi_2(V_2)$ пересчитывались на кривые $j_1 = F_1(E_1)$ и $j_2 = F_2(E_2)$. Полученные графики приведены на рис. 256.

При равенстве плотностей тока и при равных напряженностях кривые $j_1 = F_1(E_1)$ и $j_2 = F_2(E_2)$ должны налагаться друг на друга. Смещение кривой для толщины 10^{-6} см автор работы объясняет увеличением сопротивления

адсорбированного на поверхности металла слоя масла. Он считает, что механизм проводимости в «макро-» и «микропленке» одинаков. «Микропленка» испытывала давление в 9 Г/см^2 , которое складывалось из выталкивающего давления ртути и электростатического давления, обусловленного взаимодействием электрически заряженных поверхностей. Тот факт, что при таком давлении и температуре 20° С (вязкость масла при 20° С составляет 0,2 пуаза) пленка не выдавливается, объясняется наличием на поверхности стали слоя из ориентированных молекул, который проявляет свойства квазитвердого тела. Не наблюдалось также изменения электрической прочности масла при толщине 10^{-5} см. Ниже приведены

значения пробивных напряженностей для тонких масляных пленок:

$$\begin{aligned} l_1 &= 0,103 \text{ см}, E_{\text{пр}} = 49,9 \pm 0,6 \text{ кв/см}; \\ l_2 &= 0,046 \text{ см}, E_{\text{пр}} = 55,1 \pm 0,4 \text{ кв/см}; \\ l_3 &= 0,025 \text{ см}, E_{\text{пр}} = 52,0 \pm 0,9 \text{ кв/см}; \\ l_4 &= 10^{-5} \text{ см}, E_{\text{пр}} = 56,1 \pm 0,5 \text{ кв/см}. \end{aligned}$$

При коммутации напряжения на «микропленке» не наблюдалось изменения величины электрического тока. По-видимому, отсутствие «эффекта Фивега» можно объяснить переориентацией молекул масла с изменением направления поля.

Значительный интерес представляет работа Б. Лунна (лаборатория металловедения Высшего технического училища в Копенгагене), исследовавшего «граничное и смешанное трение с точки зрения металловеда»

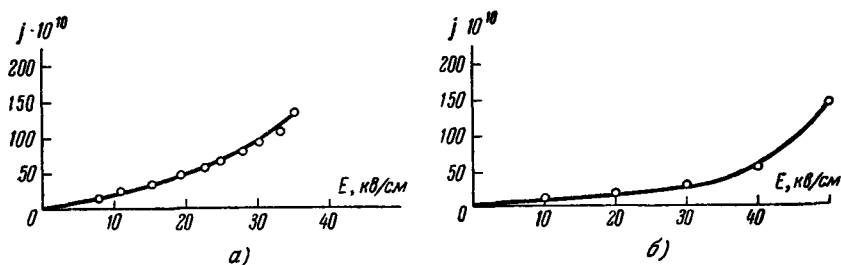


Рис. 256. Кривые проводимости тонких масляных пленок: а — «макропленки», б — «микропленки». По оси ординат отложена плотность тока в а/см^2 .

[341]. Работа касается как проводимости, так и механических свойств граничных слоев смазочных масел. Лунн исследовал методом измерения проводимости масляной пленки и регистрации точечных металлических контактов при трении «способность смазочного слоя разделять твердые поверхности», иначе говоря, то свойство смазочных пленок, которое мы обычно называем их «несущей способностью».

Метод исследования заключался в следующем. Фрикционной парой служил стальной шар диаметром $\frac{3}{8}$ дюйма, совершавший под нагрузкой в 5 кг возвратно-поступательное скольжение по плоской испытуемой поверхности с помощью эксцентрикового механизма. Число экскурсий ($l = 12,7 \text{ см}$) могло изменяться от 1 до 120 в минуту.

На фрикционную пару накладывалось постоянное напряжение 20 мв от потенциометра. Переменное напряжение сознательно не было применено, чтобы избежать эффекта Фивега. Напряжение пробой для смазочных масел имеет величину $\sim 4 \text{ кв/мм}$, так что если это напряжение характеризует и пробой тонких слоев, то при $V = 20 \text{ мв}$ пробой должен наступать при толщине слоя в 50 Å. Исходя из этих соображений, а также считая, что слои, которые он исследовал, имеют заведомо большую толщину, автор и избрал величину напряжения в 20 мв.

Может, однако, оказаться, что именно здесь имеется источник ошибок, способный обесценить некоторые результаты измерений. Так как диэлектрическая прочность граничных слоев масел в функции их толщины достаточно хорошо еще не изучена, то преждевременно отождествлять диэлектрическую и механическую прочность таких слоев. При относительно низкой диэлектрической прочности граничных слоев пробой слоя не будет признаком металлического контакта, так как будет осуществляться через слой относительно большой толщины.

Напряжение V , поданное на смазочный слой и изменяющееся при скольжении шара, регистрируется катодным осциллографом (ординаты). Развертка была синхронизована с экскурсиями шара (период пилообразных колебаний осциллографа равен периоду возвратно-поступательных движений ползуна); поэтому длина развертки связана постоянным пропорциональным соотношением с величиной экскурсии шара. Благодаря этому на экране осциллографа возникает картина изменения электрического напряжения, наложенного на слой, на всем пути трения.

Так, например, непосредственно вслед за тем, как ползун приведен в движение, имеется «полный металлический контакт» (рис. 257, фиг. 1); через некоторое время между поверхностями появляется смазочный слой

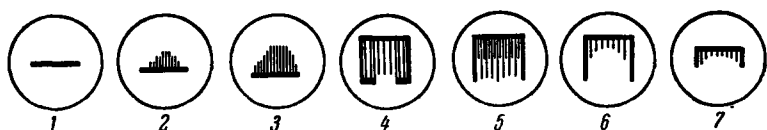


Рис. 257. Картины, наблюдаемые на экране осциллографа при изучении трения на установке Лунна.

(фиг. 2 и 3), главным образом в срединной области пробега ползуна, затем толщина слоя растет (фиг. 4), а число контактов падает (фиг. 5—7).

Измерительная установка регистрирует с помощью самопишущего вольтметра, снабженного необходимым демпфером, среднее напряжение на смазочном слое, а также силу трения с помощью специального датчика, измерительного прибора и второго катодного осциллографа. Установка снабжена защитным ящиком для экспериментов в контролируемой атмосфере.

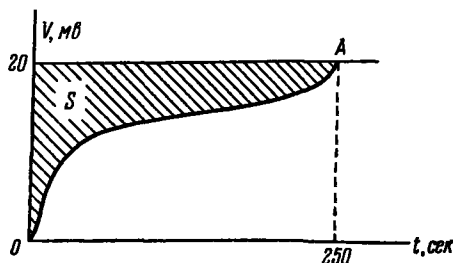


Рис. 258. Падение напряжения в масляном слое в зависимости от времени трения.

Падение напряжения в слое между ползуном и исследуемым металлом изменялось в зависимости от числа «контактов» (вернее, микроплощадок слоя, пробитых электрическим напряжением). Если бы контактов при скольжении шара не было, то падение напряжения в слое оставалось бы неизменным (20 мв) со временем, например при трении в течение 250 сек (рис. 258). Запись величины V дает, однако, кривую OA .

Величина площади S пропорциональна числу контактов за время t (250 сек). Отношение S ко всей площади $S_0 = 20 \text{ мв} \times 250 \text{ сек}$ было названо автором « L -величиной». «Чем меньше эта величина, тем быстрее происходит разделение ползуна и испытываемой поверхности, — пишет автор, — и тем должна быть лучше данная комбинация смазки и металла».

Были исследованы подшипниковые сплавы на основе олова и свинца, медные и алюминиевые, чугуны; в качестве смазок были изучены различные смазочные масла. К сожалению, автор не изучал химически индивидуальные смазочные вещества с точно известными свойствами и строением молекул и их контролируемые по составу смеси. Это обстоятельство, характерное для большинства трибометрических исследований технического характера, существенно обедняет их, в том числе и остроумную по методике работу Б. Лунна, так как не дает возможности судить о молеку-

лярном механизме явлений. Автор считает, что важнейшим качеством смазки является ее способность *разделять* твердые поверхности во время их скольжения так, чтобы при этом не имело места ни граничное, ни смешанное трение.

С другой стороны, автор руководствуется идеей о том, что способность граничной системы устойчиво находиться в состоянии перехода на гидродинамический режим трения определяется не только свойствами смазки, но и *свойствами металла* фрикционной пары. В связи с этим автор стремился свести к минимуму различия в структурах поверхности и те ее трансформации, которые наступают при отделочных операциях. Для этого стандартизировались условия литья металлов и применялись строганные поверхности, хотя и более грубые, но более однородные.

Автор пришел к заключению, что при хорошо подобранной комбинации масло — металл поверхности полностью разделяются даже при очень низких скоростях и давлениях до 1500 кг/см^2 для мягких белых металлов и до $11\,000 \text{ кг/см}^2$ для других металлов. Он полагает, что разделение поверхностей соответствует гидродинамическому трению, однако трение таковым не является, так как свойства смазочного слоя явно зависят от свойств металлов. По мнению Лунна, слой не является твердым, но его «консистенция» совсем иная, нежели консистенция масла, из которого он возник. Толщина слоя по меньшей мере равна $1000 \text{ \AA}$, однако как возникают такие слои, какова их структура и механические свойства — остается неизвестным. Возможно, что имеет место образование полимеров в результате окисления составных частей смазки, в котором металлы при скольжении играют роль катализаторов. Эту роль в первую очередь следует приписать компонентам структур с наинизшей температурой плавления, т. е. эвтектикам и твердым растворам.

Обратимся теперь к электрическим свойствам цепных молекул углеводородов.

Молекулы жирных кислот, спиртов, эфиров и ряда других производных гомологического ряда углеводородов характеризуются наличием электрических моментов μ . Значения величин μ для некоторых из указанных веществ приведены в табл. IV Приложений.

Рассмотрим кратко вопрос об электрических моментах подобных веществ на примере высокомолекулярных насыщенных одноосновных карбоновых кислот. Ввиду того, что метиленовая цепь такой молекулы и ее метильный радикал CH_3 лишены электрических моментов (см. ниже), обнаруженный на опыте у таких молекул дипольный момент следует приписать карбоксильному радикалу COOH . Этот радикал обладает весьма большим внутренним потенциалом. Электрический момент COOH -группы, как это следует из измерений для паров муравьиной кислоты ($\text{H} - \text{COOH}$), равен $1,51 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$ [342].

На рис. 259 приведена схема COOH , из которой видно, что электрический момент этого радикала складывается из электрических моментов атомных связей: $\text{C} = \text{O}$; $\text{C} - \text{O}$; $\text{O} - \text{H}$ *). Значение $\mu_{\text{COOH}} = 1,51 \cdot 10^{-18}$,

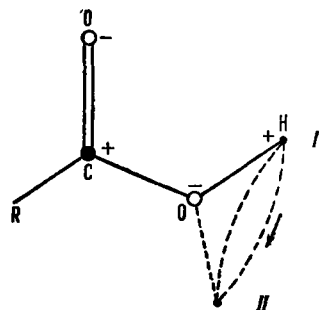


Рис. 259. Схема строения карбоксильного радикала.

*) По предложению Томсона электрические моменты складываются как величины векторные.

найденное на опыте, соответствует, как показывают вычисления, положению *I* водородного атома (рис. 259), когда моменты $C=O$ и $O-H$, как приблизительно антипараллельные, почти уничтожаются. Вычисления показывают, что если бы атом водорода находился в положении *II*, то μ_{COOH} был бы равен $3,9 D^*$, а если бы атом водорода вращался относительно единичной связи $C-O$ как оси при постоянном угле COH , то было бы $\mu_{COOH} = 3,5 D$.

Отсюда следует, что в $COOH$ -группе свободное вращение совершенно исключено и только валентный штрих $O-H$ совершает вращательные колебания с малой амплитудой относительно положения равновесия *I*.

Уже упоминалось, что электрический момент метиленовой цепи молекулы, как показывают измерения, равен нулю. Этому факту можно предложить, как мы полагаем, объяснение, излагаемое ниже. Предварительно

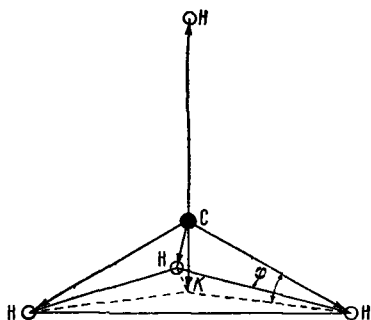


Рис. 260. Схема компенсации электрических моментов атомных связей в молекуле метана; $CH:KC = 3:1$, $\varphi = 19^\circ 28'$.

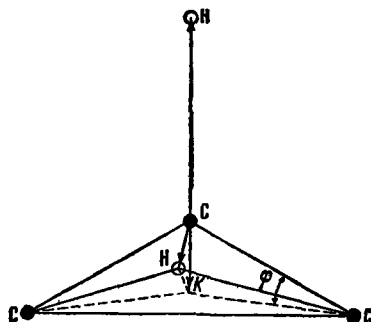


Рис. 261. Схема сложения электрических моментов в одной из тетраэдрических атомных групп метиленовой цепи.

приведем хорошо известную трактовку отсутствия момента у такого соединения, как метан (CH_4). На рис. 260 приведена схема тетраэдрического строения метана. Величина электрического момента атомной связи $C-H$ хорошо известна: $\mu_{C-H} = 0,4 D$. Основываясь на геометрических свойствах правильного тетраэдра **), можно написать для результирующего момента μ' :

$$\mu' = \mu_{CH} - 3\mu_{CH} \sin \varphi = 0.$$

Вычислим теперь ([8], стр. 119) результирующий момент атомной тетраэдрической группы метиленовой цепи (рис. 261). Эта группа имеет четыре связи: две $C-H$ и две $C-C$. Атомная связь $C-C$, как гомологическая (между одинаковыми атомами), бездипольна. Таким образом,

$$\mu = \mu_{CH} - (\mu_{C-C} + \mu_{C-C} + \mu_{C-H}) \sin \varphi.$$

Но $\mu_{C-C} = 0$, $\mu_{C-H} = 0,4 D$. Следовательно,

$$\mu = 0,4D - 0,4D \sin \varphi = 0,27 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE ***).}$$

*) $1,0 \cdot 10^{-18}$ CGSE принято за единицу измерения электрических моментов, названную «дебаем» (1D).

**) Точка пересечения его высот делит каждую из них на отрезки, находящиеся в отношении 1:3.

***) При этом расчете следует иметь в виду, что атом водорода связи $C-H$ в алифатических соединениях (в противоположность ароматическим) заряжен отрицательно относительно атома углерода, что конкретизирует направление моментов атомных связей [343].

Таким образом, в метиленовой цепи транс-изомера жирной кислоты электрические моменты соседних тетраэдрических атомных групп, равные между собой по абсолютной величине (0,27 D), попарно антипараллельны (рис. 262). Отсюда вытекает, что результирующий момент для цепи, содержащей четное число атомов углерода, равен нулю, а для цепи, содержащей нечетное их число, равен 0,27 D. Эта величина мала и для своего обнаружения на опыте требует разработки особо точных методов исследования.

Несмотря на отсутствие экспериментальных данных о наличии моментов у метиленовых цепей, имеются теоретические соображения, которые говорят все же в пользу наличия у метиленовой цепи слабого наведенного момента.

Согласно Онзагеру [344], диполь, находящийся в диэлектрической среде, производит на нее поляризующее действие (см. также [65], стр. 247). Возникающее при этом поляризационное «реактивное» поле в свою очередь действует на диполь. Это поле, понижающее потенциальную энергию диполя (по сравнению с его энергией в вакууме), равно

$$E_{\text{реакт}} = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \frac{\mu^2}{a^3},$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная среды, μ — электрический момент диполя, a — «радиус» молекулы.

Метод Онзагера был успешно применен Паулингом и Бернштейном [345] при исследовании разности энергий изомеров дихлор- и дибромэтана в газообразном состоянии и в растворе.

С точки зрения теории Онзагера можно подойти и к трактовке электрических свойств многочленной метиленовой цепи, содержащей полярные радикалы.

Так, например, рассматривая в высокоатомной молекуле нормальной жирной кислоты карбоксильную группу как диполь, а углеродную цепь — как диэлектрическую «среду», можно утверждать, что углеродная цепь поляризуется под действием диполя.

Такого рода аппроксимация допустима лишь при условии достаточно большого числа звеньев в цепи. Как известно, аналогичные представления неоднократно и успешно использовались в молекулярной физике, в частности Я. И. Френкелем. Действие поля карбоксильного радикала на углеродную цепь (поляризация цепи) выражается в нарушении распределения ее зарядов и возникновении у нее собственного наведенного электрического момента.

Рассмотрим в заключение изгиб транс-изомера цепи и возникновение у нее при этом электрического момента деформационного происхождения.

На возможность такого рода своеобразного пьезоэффекта недавно обратил внимание А. С. Ахматов ([8], стр. 119), показавший, что величина возникающего при этом электрического момента может достигать значения $\sim 0,6$ D.

Изгиб мономерной цепи в ее плоскости должен иметь последствием нарушение упомянутой выше антипараллельности моментов атомных групп (рис. 263); эти моменты уже не компенсируются и в цепи появляется

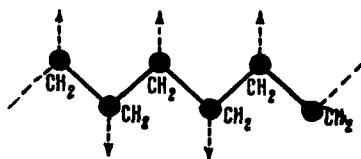


Рис. 262. Антипараллельная ориентация элементарных электрических моментов в метиленовой цепи.

результатирующий деформационный электрический момент:

$$M = \sum_1^n \mu \sin \frac{\gamma}{2},$$

где n — число звеньев цепи, $\mu = 0,27 D$, γ — центральный угол, характеризующий кривизну изгиба цепи на протяжении одного звена, $\mu \sin \frac{\gamma}{2}$ — элементарный результирующий момент звена деформационного происхождения. При постоянстве кривизны изгиба цепи $M = n\mu \sin \frac{\gamma}{2}$ *).

Как это видно из вышеизложенного, электрические свойства цепных молекул углеводородов и образуемых ими граничных слоев нуждаются в дальнейшем экспериментальном изучении. В частности, это касается

и пьезоэлектрического эффекта в граничных слоях правильного кристаллического строения, образованных полярными молекулами. Осуществить такой эксперимент будет, по-видимому, нелегко; однако его положительный результат представил бы немалый интерес с точки зрения взаимосвязи между электрическими и механическими силами в таких слоях и с точки зрения теории граничного трения.

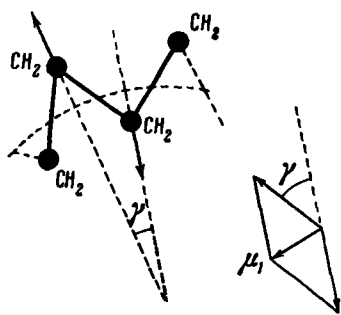


Рис. 263. Схема изгиба мономерной цепи и возникновения в одном из ее звеньев электрического момента деформационного происхождения.

§ 20. МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Начиная с 40-х годов, в физико-химии цепных молекул начали накапливаться экспериментальные данные, указывавшие на то, что при механическом воздействии на вещества, молекулы которых имеют це-

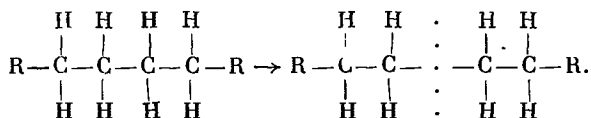
почечное строение, и в частности на полимеры, происходят разрывы молекулярных цепей на участках высокой энергии связи, что имеет своим последствием возникновение химических реакций, не текущих в обычных условиях [346]. Эти процессы получили название «механо-химических эффектов».

Весьма интересно, что разрывы цепей возникают в результате не термомеханических эффектов, а чисто механических напряжений в цепях, превышающих предел их прочности. Внешнее макроскопическое воздействие на вещество может быть при этом весьма различным и оказывается эффективным по отношению как к твердому, так и растворенному его состоянию. К числу таких воздействий относятся: вальцевание, прокатывание, растирание, диспергирование, встряхивание, действие ультразвуковых волн, продавливание через капиллярные каналы и щели, наличие больших градиентов скоростей, например в турбулентном потоке, и т. д.

Было показано, что под действием больших локальных давлений сплошь и рядом наблюдаются нарушения ковалентных связей с энергией порядка 100 ккал/моль. В полиэтилене, например, разрываются связи C—C,

*) Приведенный расчет достаточно точен для малых значений γ . При большой кривизне изгиба следует учитывать деформацию тетраэдрических углов цепи, обуславливающую изменение условий суммирования моментов.

что соответствует работе ~ 80 ккал/моль. При такого рода разрывах освобождаются ненасыщенные валентности атома углерода:



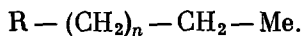
Таким чисто механическим путем возникают, следовательно, свободные радикалы, например $\text{R}-\text{CH}_2\cdot$, обладающие высокой реакционной способностью.

После образования свободных радикалов дальнейший ход процесса может быть весьма различен. В частности, явления могут быть обратимыми. Например, вызванное измельчением цепей повышение пластичности материала (понижение вязкости) после снятия давления исчезает и материал восстанавливает свои первоначальные механические свойства. Этот процесс имеет широкое техническое применение при механической обработке полимеров.

Если механической обработке подвергается смесь двух или более видов гомогенных цепей, то в результате механо-химических эффектов могут возникать новые гетерогенные цепи, построенные из различных блоков. Таким путем могут быть созданы новые полимеры и пластмассы.

Добавка с минеральным маслом некоторых полимеров, например полиэтилена, изменяет, по наблюдениям Г. В. Виноградова, параметры трения таким образом, как если бы в смазку были внесены высокоактивные полярные присадки, адсорбирующиеся на поверхности металла [347]. Опыт показывает, что в этих условиях при трении возникают схватывания поверхностей (заедания), которые, однако, очень быстро исчезают. Г. В. Виноградов считает, что образующиеся в результате механической деструкции метиленовой цепи свободные радикалы присоединяют кислород (растворенный в смазке) и образуют перекиси: $\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}-$, которые окисляют обнаженные при трении участки поверхности металла. Возникающая при этом пленка окисла сама по себе уже выполняет смазочную функцию, экранируя поле твердых фаз. Можно, однако, думать, что на поверхности оксидной пленки с большей легкостью, чем на ювенильной поверхности металла, возникают адсорбционные граничные слои органических молекул. Эта интересная гипотеза нуждается, конечно, в экспериментальной проверке.

Мы считаем, что в условиях упомянутых выше экспериментов возможны и прямые химические реакции свободных радикалов с окисленной и ювенильной *) поверхностью металла на участках ее обнажения при трении и износе по схеме:



Несмотря на отсутствие в настоящее время экспериментальных данных, можно предположить, что механо-химические явления имеют место

*) Весьма распространенное мнение о малой адсорбционной активности ювенильных поверхностей металлов по отношению, например, к жирным кислотам главным образом основывается на результатах работы Боудена и Тейбора (гл. IX). Этот результат, противореча общезвестной высокой физико-химической активности таких поверхностей, не получил удовлетворительного объяснения и поэтому нуждается в проверке.

при трении со смазкой и в отсутствие полимерных присадок. В этих условиях механической деструкции могут подвергаться высокомолекулярные цепные молекулы смазок. Не этими ли процессами частично объясняется смазочная способность неполярных углеводородов?

В молекулярной физике и физико-химии граничного трения возникает, таким образом, новая и еще почти не изученная область механо-химических явлений, ставящая на очередь целый ряд вопросов. К числу их относятся: вопрос о возникновении в условиях граничного трения металлоорганических соединений и об их антифрикционной активности, вопросы о конкретных видах свободных радикалов, возникающих при деструкции компонентов смазочных составов, об их роли в молекулярном механизме граничной смазки и многие другие.

ГЛАВА IX

ГРАНИЧНОЕ ТРЕНИЕ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ТРЕНИЯ. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ

Все огромное разнообразие наблюдаемых на опыте [185, 1—9, 93, 348—357] процессов и явлений внешнего трения твердых тел заключено в пределах между трением «ювенильных» поверхностей и трением гидродинамическим.

Под трением «ювенильных» поверхностей, как показывает само название*), разумеется трение поверхностей при полном отсутствии между ними третьей фазы, способной выполнять смазочную функцию (гл. II, § 4). Обычно оно очень велико, сопровождается адгезионным схватыванием поверхностей (заеданиями) и, помимо чисто физического интереса, имеет немалое техническое значение, которое, к сожалению, до последнего времени игнорировалось.

Термин «гидродинамическое трение», как известно, определяет процессы трения при наличии промежуточного слоя смазки, подчиняющегося законам гидродинамики ламинарного потока жидкости, в первую очередь уравнению Ньютона; следовательно, этот термин определяет процессы трения, характеризующиеся вязкостью как важнейшим физико-химическим свойством смазочной среды.

Граничное трение вместе с его двумя переходными (рубежными) режимами выражает ту широкую и технически важную область физико-химических условий трения, которая является промежуточной между «сухим» и «жидкостным» трением, или, точнее говоря, между трением ювенильных или весьма чистых окисленных поверхностей и гидродинамическим трением.

Как показывает само название**), «граничное трение» наблюдается во всех тех случаях, когда весьма тонкий слой третьей фазы («смазки»), разделяющий твердые поверхности, находится в границах их влияния на смазочное вещество.

Если трение по всей поверхности взаимодействия течет в одном и том же неизменном режиме, то силы трения по их физической природе однородны. Трение в этих условиях является чисто гидродинамическим, чисто граничным (совершенная граничная смазка) или чисто ювенильным. Такие

*) От латинского «juvenilis» — девственный. Термины «ювенильное трение», «ювенильная поверхность» были предложены А. С. Ахматовым в связи с его работой по изучению процессов очищения твердых поверхностей ([92], стр. 69).

**) Термин «граничное трение» («Boundary Lubrication») и понятие «граничное состояние» вещества («Boundary State») были в 1922 г. введены В. Гарди [358, 390].

гомогенные процессы определяют работу многих подшипниковых и фрикционных систем.

Не менее часто, однако, условия гомогенного трения не выполняются и трение по происхождению и природе определяющих его сил является гетерогенным или смешанным. Возникновению смешанных режимов трения способствует относительно низкое качество твердых поверхностей, недостаточное количество смазки, вытеснение ее под давлением и другие факторы. Если за основные режимы трения принять ювенильное (Ю), граничное (Гр) и гидродинамическое (Гдр) трение, то возможны следующие сочетания: Ю + Гр; Гр + Гдр; Ю + Гр + Гдр; Ю + Гдр. Первые два сочетания соответствуют процессам, часто встречающимся на практике.

Возникновение наблюдаемой на опыте силы трения можно представлять себе как результат суммирования сил трения по ряду элементарных площадок, составляющих в совокупности общую площадь взаимодействия S . В смешанном режиме каждому из основных видов трения (категорий сил) принадлежит своя доля ($S_{\text{Ю}}$; $S_{\text{Гр}}$; $S_{\text{Гдр}}$) общей площади взаимодействия. Например, в случае смешанного гранично-гидродинамического режима $S = S_{\text{Гр}} + S_{\text{Гдр}}$. Очевидно, что характер этого вида трения может изменяться, приближаясь или к граничному, или к гидродинамическому, в зависимости от соотношения $S_{\text{Гр}}/S_{\text{Гдр}}$.

Следует иметь в виду, что основные режимы трения различаются не только по физической природе сил, но и по характеру зависимости этих сил от давления, скорости, температуры и других переменных. Например, площадки прямого металлического контакта могут иметь падающую характеристику трения, а сопротивление скольжению на участках взаимодействия, где господствует гидродинамический режим, будет пропорциональным скорости. Поэтому смешанное трение нельзя рассматривать как результат простого пропорционального суммирования его основных составляющих. Смешанное трение как физико-химический процесс характеризуется комплексностью определяющих его сил и наложением разнородных, нередко антибатных функциональных зависимостей, что может приводить к качественно новым характеристикам процесса.

Могут быть указаны два рубежных режима граничного трения*), соответствующих переходам: 1) от трения несмазанных поверхностей («сухого» трения «чистых» поверхностей) к граничному и 2) от граничного трения к гидродинамическому.

Молекулярные механизмы этих процессов, которые в дальнейшем мы будем называть «рубежным режимом граничного трения» и «рубежным режимом гидродинамического трения», а также механизм граничного трения существенно различны.

В технических условиях сплошь и рядом наблюдаются переходы фрикционной пары от одного из указанных режимов к другому. Так, подшипник, работающий в гидродинамическом режиме, после остановки машины переходит к граничному, а при плохом качестве смазки — и к рубежному режиму граничной смазки. Наоборот, при включении в работу фрикционная пара совершает обратный цикл переходов от граничного ко второму рубежному и, наконец, гидродинамическому режиму.

Приведенная классификация**) основных видов трения может быть иллюстрирована диаграммой (рис. 264), на которой показано изменение

*) Здесь, как и в дальнейшем, имеется в виду скольжение.

**) К сожалению, не существует общепринятой классификации видов трения, основанной на точных определениях и соответствующей современному состоянию науки о трении. Различные авторы используют различные представления и термины. Про-

коэффициента трения в зависимости от состояния твердых поверхностей (режимов трения). Как видно из рисунка, эффект смазки очень велик: при переходе от ювенильного к граничному и гидродинамическому трению коэффициент трения уменьшается почти на три порядка величины.

Штрибек при исследованиях подшипников скольжения и качения в свое время пришел к аналогичным результатам, которые он выразил зависимостью μ от толщины слоя (рис. 265). Отложенная по оси абсцисс величина $\eta v/p$ по ее смыслу соответствует толщине слоя; здесь η — коэффициент вязкости, v — скорость, p — давление. Абсциссам левее x_1 соответствует, по Штрибеку, граничное или «контактное» (пунктир) трение; абсциссам правее x_2 — гидродинамическое (в случае ньютоновских жидкостей) или реодинамическое (в случае пластических смазок) трение; абсциссам в области $x_1 x_2$ — «смешанное» трение.

Граничное трение по его механизму и параметрам определяется многими факторами, к числу которых относятся:

а) физическая природа, состояние и свойства твердых поверхностей*);

б) структура и физико-химические свойства молекул смазки или смазочного состава;

в) характер адсорбционного адаптирования молекул смазки, кинетика этих процессов и физико-механические свойства структуры, образуемой молекулами смазки в межфазном поле;

г) такие основные параметры, как давление, эффективная толщина граничного слоя, скорость скольжения, температура и т. д.;

д) изменения молекул смазки и строения граничного слоя в процессе трения. Сюда относятся перераспределение смазки по геометрическому профилю и аккумуляция ее полярных компонентов в выемках профиля, а также явления термического распада молекул, каталитические процессы и химические реакции, в частности окисления.

Таким образом, граничное трение не следует представлять себе как строго определенный и всегда однозначный процесс. Рассматривая «историю

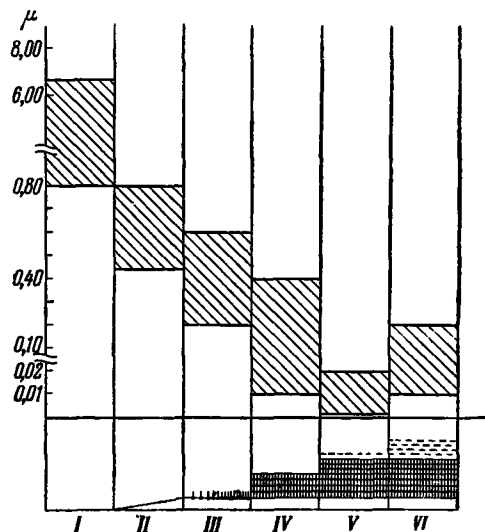


Рис. 264. Схема изменения коэффициента трения при различных режимах трения: I — трение ювенильных поверхностей; II — трение окисленных физико-химически чистых поверхностей; III — область граничного трения; IV — граничное трение; V — область граничного трения гидродинамического режима; VI — гидродинамическое трение. В нижней части рисунка приведены схемы строения граничных слоев.

должна применяться, особенно в инженерных кругах, терминология прошлого века, основанная на туманных понятиях сухого, полусухого, жидкостного и полужидкостного трения. Используемая нами классификация явлений трения имеет, как мы думаем, то преимущество, что она основывается на трех основных видах трения, а все прочие трактует как производные процессы.

* Ввиду того, что гидродинамическое трение, в противоположность граничному, не зависит от физических свойств твердых поверхностей, переход от гидродинамического к граничному режиму иногда определяют по появлению этой зависимости.

жизни» слоя, начиная от момента вступления во взаимодействие двух поверхностей, накладываемых друг на друга, и до возникновения после длительного трения явлений дегенерации слоя, можно указать целую цепь явлений, последовательно развивающихся и существенно изменяющих характер трения. Эти явления, таким образом, относятся: 1) к начальному периоду взаимодействия граничных слоев, 2) к стационарному режиму трения и 3) к периоду разрушения граничного слоя — его износу.

В первом периоде наблюдаются явления кинетики трения, а также неравновесно-гистерезисные процессы, отражающие формирование между твердыми поверхностями объединенной молекулярной структуры смазочного слоя.

Вслед за этим, в период приработки поверхностей, текут такие процессы, как аккумуляция полярных компонентов смазки на поверхностях трения и тесно связанные с ней процессы нивелировки микрогеометрического профиля.

После этого граничная система переходит к динамически устойчивому состоянию, при условии, конечно, постоянства основных параметров трения: давления, температуры и скорости скольжения.

Наконец, в третьем периоде, статистически возрастая и теряя свой латентный характер, становятся ощутимыми необратимые процессы локальных разрушений граничного слоя и твердых поверхностей. Нетрудно видеть, что на протяжении указан-

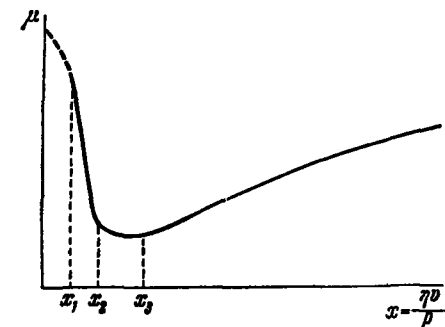


Рис. 265. Зависимость коэффициента трения от толщины слоя.

ного ряда процессов изменяются как структура граничного слоя, так и его физические свойства, а следовательно, и параметры граничного трения.

Если учесть многочисленность и изменчивость перечисленных факторов, способных влиять на состояние слоя, то становится ясным, что граничное трение представляет собой весьма сложную совокупность процессов. Многие вопросы фундаментальных зависимостей граничного трения даже для простейших однородных систем до сего времени остаются неясными или вовсе не исследованными, не говоря уже о более сложных многокомпонентных системах, какими, например, являются растительные, животные и минеральные масла.

Ниже рассмотрены закономерности, относящиеся к начальному периоду взаимодействия граничных слоев и к стационарному режиму трения.

§ 2. ЗАКОН АДДИТИВНОСТИ СИЛ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПЛОЩАДИ СОПРИКОСНОВЕНИЯ

Нет оснований сомневаться в том, что сила внешнего трения возникает как статистический результат атомных взаимодействий твердых поверхностей при их сближении и относительном скольжении. Поэтому силы трения по своему физическому происхождению могут быть столь же различными, как и взаимодействия конденсированных твердых фаз.

Это могут быть силы электрической природы того или иного типа. Существует в условиях граничного трения обширная категория взаимодействий, определяемых силами Ван-дер-Ваальса. Не исключена, по-видимому,

возможность рассмотрения некоторых видов трения и как пондеромоторных электромагнитных «сил Лебедева» (гл. I, § 3).

Что касается сил граничного трения, то, как уже указывалось, они имеют по преимуществу характер дисперсионных (лондоновских) сил, возникающих, например, при взаимодействии концевых бездипольных групп молекулярной структуры граничных слоев. Физическое происхождение этих сил может определяться в условиях упругого напряжения молекулярной структуры граничных слоев также и ковалентными силами атомных структур (например, метиленовых цепей молекул). Не исключена при этом возможность появления и пьезоэлектрических сил. Неоднородность физической природы сил трения особенно значительна в условиях смешанного трения.

Независимо, однако, от физической природы взаимодействия, в основе его, как это прямо следует из теории строения вещества и дискретности полей поверхностей твердых фаз, лежит элементарный акт парного взаимодействия атомов (молекул или ионов). Поэтому измеряемую на опыте силу

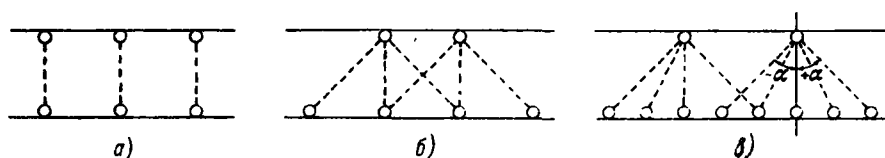


Рис. 266. Схема взаимодействия между поверхностями трения, имеющими правильное кристаллическое строение, в случае насыщения сил (а) и в случаях их аддитивности (б — при равенстве постоянных решеток, в — при их неравенстве).

трения, например для монокристаллических плоскостей, можно трактовать как сумму тангенциальных составляющих f_t парных взаимодействий атомных частиц, противоположащих друг другу на плоскости скольжения:

$$F = \sum_1^n f_t.$$

Это соотношение выражает *закон сложения первичных сил трения*. При этом необходимо иметь в виду, что взаимодействие происходит между частицами, образующими конденсированные фазы, т. е. в условиях, когда закон взаимодействия качественно отличается от закона взаимодействия изолированных частиц, например, разреженного газа.

Закон сложения имеет простейшую форму в том случае, если сила взаимодействия характеризуется свойством насыщения. В этих условиях каждая данная частица, расположенная на одной из поверхностей, взаимодействует только с одной частицей, лежащей на второй поверхности (рис. 266, а). «Коэффициент аддитивности» в этом случае равен 1.

В случае дисперсионных сил, играющих крупную роль в явлениях граничного трения, насыщение отсутствует*) и, следовательно, каждая данная молекула одной поверхности взаимодействует с n молекулами второй поверхности (рис. 266, б и в). «Коэффициент аддитивности» равен n . В таких условиях, следовательно, *первичная* сила трения аддитивно складывается как сумма тангенциальных составляющих взаимодействия каждой

*) Для многих видов взаимодействия конденсированных фаз, если только оно не носит характера химической связи, насыщение также не наблюдается.

из молекул одной поверхности с n молекулами противоположащей поверхности:

$$f_T = \sum_1^n \varphi(\alpha),$$

где α — угол, определяющий расстояние между молекулами.

Приведенные закономерности суммирования сил трения непосредственно применимы лишь к трению идеальных монокристаллов, а также к правильно сформированным единым плоскостям скольжения молекулярной структуры граничных смазочных слоев*).

При трении поликристаллических шероховатых поверхностей без смазки и при наличии несовершенной**) граничной смазки поверхность взаимодействия не является непрерывной***), как в условиях монокристаллического трения, а представляет собой ряд изолированных друг от друга площадок взаимодействия, или, как их нередко называют, площадок «истинного» (фактического) контакта. В пределах каждой из таких микроплощадок выполняется закон аддитивного сложения первичных сил трения, в результате чего каждой из микроплощадок должна быть приписана результирующая сила трения, пропорциональная величине площадки. Таким образом, измеренная на опыте сила трения шероховатых поверхностей представляет собой результат двойного суммирования первичных сил трения по атомным частицам в пределах площадки контакта и микроскопических сил трения по площадкам непрерывного контакта:

$$F = \sum_1^k \sum_1^n f_T.$$

В этих условиях номинальная («кажущаяся») площадь контакта всегда больше истинной. При увеличении номинальной площади контакта число и величина микроплощадок контакта взаимодействия для шероховатых поверхностей изменяются несущественно или даже остаются постоянными. Отсюда следует, что сила трения не зависит, как это было обнаружено Кулоном, от номинальной площади соприкосновения шероховатых твердых тел. Сущность явления, однако, заключается в том, что во всех случаях сила трения пропорциональна истинной площади контакта (фактической поверхности взаимодействия).

Выше (гл. VIII, § 3) отмечалось, что измерения истинной площади контакта представляют большие трудности. Этим измерениям был посвящен целый ряд работ (исчерпывающий список литературы см. в [359]). Одну из последних работ в этой области опубликовали И. В. Крагельский и Н. Б. Демкин [360]. Эти авторы использовали оптический метод Мехау, основанный на нарушении полного внутреннего отражения поляризованных световых лучей на площадках контакта стеклянной призмы с шероховатой поверхностью. Было показано, что зависимость между истинной площадью контакта σ и нагрузкой близка к линейной, а в общем случае σ зависит от нагрузки в степени, изменяющейся в пределах от 0,66 до 1.

Следует заметить, что закон аддитивного сложения первичных сил взаимодействия, формирующих макроскопические силы, является универ-

*) Следует, может быть, особо подчеркнуть близость в указанном смысле механизмов граничного трения и трения монокристаллов, что позволяет их рассматривать с единой теоретической точки зрения.

**) То есть микрогеометрический профиль не нивелируется смазочным веществом..

***) Уже отмечалось, что имеется в виду микроскопическая непрерывность.

сальным законом в явлениях контакта и трения. Однако его конкретное содержание и аналитическое выражение изменяются в зависимости от физической природы сил, степени их гомогенности (смешанное трение), а также от геометрических характеристик поверхности трения.

§ 3. ЗАКОН АМОНТОНА—КУЛОНА

Основной закон трения в виде зависимости силы трения f от нагрузки N , в неявном виде найденный еще Леонардо да Винчи (1508 г.), через 200 лет после него был точно сформулирован Амонтоном:

$$f = \mu N. \quad (\text{IX},1)$$

Кулон в 1785 г. подтвердил эту зависимость и расширил, введя в нее постоянное слагаемое A , выражающее адгезионное схватывание поверхностей:

$$f = A + \mu N. \quad (\text{IX},2)$$

Согласно (IX,2), при нулевой нагрузке трение все же существует и равно A .

К числу основных закономерностей внешнего сухого трения, установленных в тот же период времени, относятся утверждения, что f не зависит ни от величины поверхностей соприкосновения тел, ограниченных их периметрами, ни от скорости движения.

Фундаментальные зависимости (IX,1) и (IX,2), сохраняющие свое значение и ныне, послужили основой для разработки формального учения о трении в механике и инженерном деле. В его обосновании приняли участие многие выдающиеся ученые, например, Паран, Лейбниц, Эйлер, Котельников, Понселе, Вышнеградский. Несмотря на большое прикладное значение этих исследований, учение о трении и смазке за длительный период времени, протекший с работ Кулона до начала текущего столетия, ограничивалось узким кругом начальных и явно недостаточных представлений.

Конец XIX столетия ознаменовался крупным успехом учения о смазке: Н. П. Петровым, а за ним Рейнольдсом, Зоммерфельдом, Митчеллом и другими были разработаны основы гидродинамической теории смазки [97]. Одновременно все в большем количестве накапливались наблюдения, регистрировавшие отклонения от законов трения Амонтона — Кулона. Становился все более очевидным их приближенный характер. В 20—30-х годах текущего столетия, в связи с крупными успехами в развитии физики и физико-химии вообще, и особенно в физике твердого тела, в учении об адсорбции и структурной физико-химии органических молекул, учение о трении и смазке вступило, наконец, в период быстрого и плодотворного развития.

В 1919—1933 гг. В. Гарди были разработаны основы учения о «граничном состоянии» вещества, «граничном трении» и смазке; это учение пришло на смену туманным понятиям «полусухого» трения. Основываясь на успехах молекулярной физики и химии углеводородов и, в частности, на классических исследованиях Ленгмюра, Гарди исходил из представлений о строении молекул смазки, об их электрических свойствах и способности к адсорбции и ориентации на поверхности твердых тел.

Учение о трении и смазке на современном этапе развития четко разделилось на три в известной степени автономных, но тесно между собой связанных раздела: 1) трение несмазанных поверхностей, 2) граничное трение, 3) гидродинамическое трение.

Изучение явлений граничного трения как сложной совокупности физико-химических процессов поставило на очередь целый ряд вопросов

и среди них вопрос о применимости классических законов трения Амонтона — Кулона к граничному режиму. Такое исследование было предпринято самим Гарди [19], стр. 609—867), а вслед за ним целым рядом ученых.

К этому времени, кстати сказать, двучленная формула Кулона была полностью забыта и рядом ученых (Сакс, Морроу, Дерягин) даже выдвигалась как вновь найденная закономерность*).

Гарди [153] основывался на одночленной формуле Амонтона, что существенно осложнило его задачу при интерпретации результатов измерений. Он изучил значительное число алифатических и ароматических соединений, используя их как смазки в чистом виде и применяя сферические и плоские ползуны из стекла или висмута. Измерялось только статическое трение. Основным полученный Гарди результат, который и служит предметом обсуждения в его работе, заключается в различии между граничным трением сферического и плоского ползуна.

На рис. 267 приведена по Гарди схема зависимости коэффициента трения от нагрузки в обоих этих случаях. Для сферического ползуна (рис. 267, DE) независимо от способа нанесения смазки (затоплением или адсорбцией из паров) коэффициент трения μ не зависит от нагрузки**).

Отсюда Гарди делает заключение, что закон Амонтона в этих условиях выполняется. Для плоского ползуна в начальной части кривой (AB) μ падает с увеличением нагрузки, а затем (BC) остается постоянным. Гарди считает, что участок AB относится к мультимолекулярному граничному слою, потерявшему текучесть, свойственную смазке в массе. Это заключение основывается на том факте, что для подобных слоев возможно определение статического трения, т. е., иначе говоря, существует область тангенциальных напряжений, не приводящих к сдвигу (течению). С увеличением давления толщина слоя уменьшается вследствие выдавливания смазки и трение повышается.

Механизм описанных явлений Гарди трактует, однако, не с точки зрения упругости формы граничных слоев. Он считает, что вес ползуна уравновешивается «капиллярным давлением» смазки, которому он приписывает имя Лесли и которое мы теперь называем расклинивающим. Лишь область постоянства μ , т. е. трение «первичных» пленок***), по Гарди объясняется «упругим взаимодействием атомов».

Гарди неоднократно подчеркивал, что ползун «плавает» на слое смазки; он применил для оценки толщины слоя известную формулу Тейлора,

*) Заслуга восстановления приоритета великого французского ученого принадлежит И. В. Крагельскому — одному из немногих знатоков истории развития учения о трении [350].

**) Например, для капроновой кислоты $\mu = 0,22$, для октилового спирта $\mu = 0,31$.

***) Гарди пользуется терминами «первичная пленка» и «граничный слой предельной толщины». Так как толщину слоев он не измерял, эти понятия остаются неопределенными. «Первичная пленка», образующаяся при адсорбции из паров, по Гарди во всяком случае не мономолекулярна; «предельная толщина» слоя, по-видимому, соответствует мономолекулярной.

выражающую время падения тела в вязкой среде. Все это как будто бы достаточно ясно указывает на то, что автор принимает граничные слои жидкими. Он, однако, не определяя этого понятия точнее, пишет: «Состояние смазки нельзя назвать ни жидким, ни твердым».

Гарди отказывает граничным слоям в истинной упругости формы по той причине, что смазка способна проникать в межфазное пространство и быть изгоняема из него под давлением. Эти явления не противоречат, однако, наличию у граничного слоя квазиупругих свойств, так как могут объясняться с точки зрения способности таких слоев к двумерной диффузии (миграции) и пластическому течению. После смерти Гарди были опубликованы работы, из которых вытекает, что упругость граничных слоев, особенно образованных полярными молекулами, составляет одну из наиболее фундаментальных их характеристик.

Замечательной особенностью граничной смазки Гарди считал то, что ее «эффективность» (уменьшение μ) возрастает с уменьшением толщины слоя до некоторой предельной величины, а после этого остается постоянной.

Гарди, к сожалению, не измерял толщину граничных слоев, весьма приблизительно оценивая лишь предельное ее значение на основе косвенных соображений. Между тем, как это стало очевидным в настоящее время, важнейшей характеристикой граничных слоев является зависимость их физических свойств от толщины. Поэтому свойства граничных слоев могут быть достаточно полно изучены лишь с помощью измерений градиентов соответствующих величин по толщине слоя*).

Гарди дает такую формулировку закону Амонтона: «Для данных трущихся поверхностей при данной смазке тангенциальная реакция на единицу площади зависит только от давления». Из последней его работы, озаглавленной «Ограниченная приложимость закона Амонтона», прямо следует, что сила статического граничного трения при прочих равных условиях есть функция двух переменных: давления и толщины слоя. Гарди, таким образом, приходит к заключению, что вполне строго этот закон оправдывается лишь в случае трения мономолекулярных слоев смазки.

Вслед за Гарди Бир и Боуден [361] исследовали зависимость коэффициента кинетического трения μ_k от давления для обширной группы веществ. Они пришли к заключению, что соблюдение закона Амонтона в граничном режиме трения или его нарушение (постоянство μ_k или изменение его величины как функции давления) определяется как природой смазочного вещества, так и природой твердой поверхности.

Для заданной фрикционной пары смазочные вещества делятся по Боудену на две группы: для одной закон Амонтона выполняется, для другой — нет. Например, для стальной пары закон Амонтона выполняется при смазке октаном, тетрадеканом, этилпальмитатом и т. д. Любопытно, что в эту группу входят как неполярные, так и полярные вещества. Вторая группа веществ, для которой μ_k уменьшается с увеличением давления, включает спирты и высшие жирные кислоты.

Смена стальных поверхностей, например, на стеклянные вызывает полное нарушение этого распределения. Так, октиловый спирт, а также каприловая кислота на стали показывают понижение μ_k с увеличением давления, а на стекле μ_k для этих веществ постоянен.

*) При этом следует иметь в виду, что определение самого понятия толщины граничного слоя, и особенно ее измерения, связаны с некоторыми затруднениями (гл. X, § 3).

К сожалению, все эти результаты остаются чисто эмпирическими, так как теоретических выводов из них не было сделано, что, впрочем, было затруднено самим планированием работы.

Среди работ по основному закону граничного трения надо особо отметить работы Б. В. Дерягина. Основываясь на неоднократно и в различной форме высказывавшейся идее (Бриллюэн [362], В. Гарди [9], П. Вуг [185], П. П. Лазарев *), Я. И. Френкель [363]) о структурности (дискретности) молекулярных полей поверхностей трения и их взаимодействия, Б. В. Дерягин [364] развил молекулярную теорию трения (§ 4). Эта теория приводит к двучленному закону трения в следующей форме:

$$F = \mu_1 (N_0 + N) \quad (\text{IX}, 3)$$

или

$$F = \mu_1 S (p_0 + p), \quad (\text{IX}, 4)$$

где μ_1 — коэффициент трения по Дерягину, S — площадь истинного контакта, p_0 — удельная сила молекулярного взаимодействия, N — нормальная нагрузка. Таким образом, сила трения зависит от молекулярного прилипания (адгезии) поверхностей $\mu_1 S p_0$ и является функцией давления ($\mu_1 N$).

Экспериментальная проверка формулы (IX, 3), произведенная в лаборатории Дерягина В. П. Лазаревым ([1], стр. 531), основывалась на попытке реализации точно известной и постоянной площади истинного контакта S . По этой причине авторы были вынуждены обратиться к таким не представляющим технического интереса парам, как оптическое стекло — парафин, оптическое стекло — сплав Вуда. На поверхность стекла наносился граничный слой полярных молекул смазки. При этом применялись четыре метода: метод Блуджет — Ленгмюра (гл. XI) — слои стеарата Са и Ва наносились непосредственно на стекло или на стекло, предварительно натертое парафином; метод слива (гл. XI) — слои каприловой кислоты и амилового спирта; метод адсорбции из расплава смеси парафина с олеиновой, а также стеариновой кислотой; метод титрованного раствора (олеиновой кислоты в бензоле).

Расплавленный парафин или сплав Вуда наливались в бумажную прямоугольную рамку ($S \approx 1 \text{ см}^2$), поставленную на подогретую поверхность стекла, несущую исследуемый граничный слой. После затвердевания вещества с помощью трибометра измерялось минимальное тангенциальное усилие, необходимое для сдвига подобного блока по поверхности стекла. При этом предполагалось, что плоскостью скольжения является одна из плоскостей легкого скольжения граничного слоя, заключенного между стеклом и парафином. Авторы принимали площадь истинного контакта равной номинальной, $\approx 1 \text{ см}^2$.

В связи с таким методом исследования может возникнуть вопрос, не изменяется ли состояние граничного слоя стеариновой кислоты или ее мыла во время взаимодействия с парафином при температуре ее плавления. На этот вопрос невозможно дать определенный ответ без специального исследования. Опыты В. П. Лазарева, однако, показали, что трение, по-видимому, происходит в граничном режиме, так как после соскальзывания ползуна на освобожденной им поверхности стекла не было обнаружено никаких следов парафина.

На рис. 268 приведено семейство полученных В. П. Лазаревым кривых, которые, как нетрудно видеть, находятся в хорошем соответствии:

*) Сообщение автору в личной беседе, 1928 г.

с законом Амонтона — Кулона. Эти результаты представляют интерес с различных точек зрения и прежде всего как доказательство применимости закона Амонтона — Кулона к граничному трению.

В приведенных выше работах В. Гарди, В. П. Лазарева и Б. В. Дерягина по исследованию применимости закона Амонтона — Кулона к граничному трению были изучены в условиях низких и отрицательных давлений особые фрикционные пары (стекло — висмут, стекло — парафин, стекло — сплав Вуда), не имеющие технических применений. Представляло известный интерес установить, выполняется ли этот закон также в обычных технических условиях трения и смазки для металла (стали). Существенно также было выяснить, применима ли в подобном случае интерпретация формулы Амонтона — Кулона, предложенная Б. В. Дерягиным.

П. В. Денисовым были предприняты измерения ([243]; [356], стр. 93), в результате которых был получен утвердительный ответ на оба вопроса *). Была изучена зависимость статического трения плоских стальных поверхностей**), разделенных граничным слоем смазки, от давления. Переменными являлись: 1) микрогеометрический профиль поверхностей (от 8-го до 13-го класса чистоты поверхности); 2) толщина граничного слоя (от мономолекулярной до толстых слоев порядка миллиметров); 3) смазка; были исследованы гомогенные граничные слои чистого полярного и чистого неполярного вещества, а также растворы полярного вещества в неполярном растворителе.

Было показано, что для всех изученных классов чистоты поверхности и для всех смазок, если соблюдены условия граничного трения, т. е. толщина слоя не превышает некоторого критического значения, а также и для трения физико-химически чистых поверхностей (13-й класс) закон Амонтона — Кулона в пределах изученных давлений выполняется***). На рис. 269—271 в качестве примера приведены три семейства кривых $F = f(N)$, полученных П. В. Денисовым с поверхностями 13-го класса чистоты.

Что касается проверки формулы Дерягина, то она может быть произведена на основе следующих соображений. Если измерять силу трения при постепенно возрастающих отрицательных нагрузках (т. е. нормальном отрывающем натяжении), то можно убедиться в том, как это и было показано В. П. Лазаревым, что сила трения продолжает линейно падать (рис. 272), пока при некотором натяжении $N = -N_0$ не произойдет отрыв ползуна. В момент отрыва сила трения практически становится равной

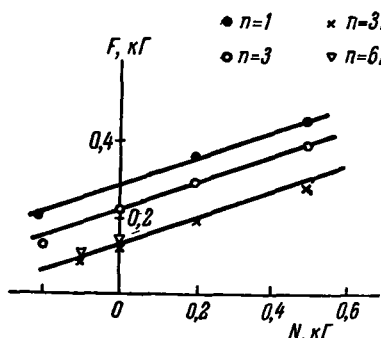


Рис. 268. Зависимость силы трения от нагрузки для парафина по стеклу. Смазка: мольтимолекулярные слои Блоджетт—Ленгмюра кислого кальциевого мыла стеариновой кислоты. n — число слоев.

*) В этой работе не ставилось специальной целью проверять закон Амонтона — Кулона или формулу Дерягина в технических условиях граничного трения. Она представляет собой попытку сопоставления в тождественных условиях явлений трения и адгезии (гл. VIII, § 8). Тем не менее в работе содержится материал, достаточный для решения указанных вопросов.

**) Концевые меры московского завода «Калибр», а также фирмы «Цейсс».

***) А. Курочкина в лаборатории автора показала (1961 г.), что закон Амонтона — Кулона выполняется и для притертых вручную плиток (класс 136) при наличии на них граничных слоев заводской смазки «Калибр»; коэффициент трения при этом $\mu \approx 0,4$

нулю. Из соображений Дерягина, которые представляют собой наиболее простую интерпретацию такого эксперимента, вытекает, что величина

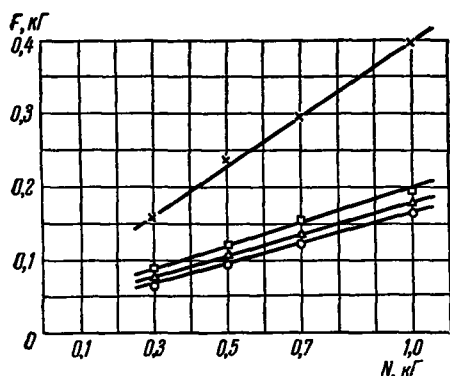


Рис. 269. Кривые $F = f(N)$, полученные с граничными слоями миристиновой кислоты различной толщины; $\times$ — сухое трение; $\square$, Δ , $\circ$ — соответственно моно-, пяти- и одиннадцатимолекулярный слой.

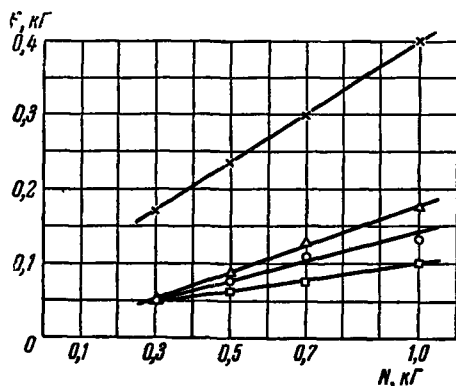


Рис. 270. Кривые $F = f(N)$, полученные с граничными слоями неполярного вазелинового масла; $\times$ — сухое трение; Δ , $\circ$, $\square$ — толщина слоя соответственно 39 мм, 13 мм, 1,2 мм.

— N_0 измеряет силу прилипания поверхностей — их адгезию, т. е. $\mu_1 S p_0$. Отсюда следует, что, установив экспериментально зависимость трения от нагрузки в области ее положительных значений, как это было осуществлено в измерениях Денисова, можно экстраполяцией

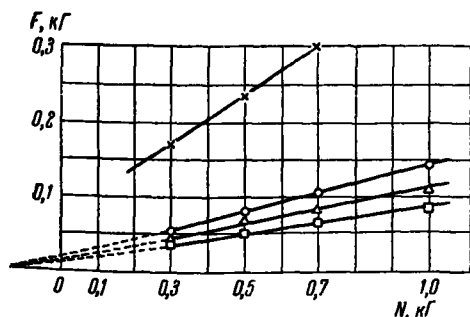


Рис. 271. Кривые $F = f(N)$, полученные с растворами миристиновой кислоты в вазелиновом масле; $\times$ — сухое трение; $\circ$, Δ , $\square$ — соответственно 2,5; 5 и 7,5% миристиновой кислоты.

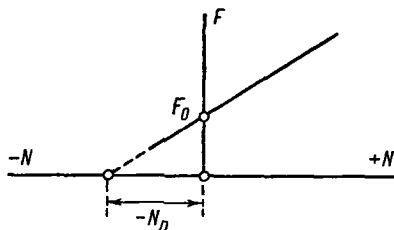


Рис. 272. Величина $-N_0$ определяет адгезию поверхностей.

кривой $F = f(N)$ найти величину $-N_0$, измеряющую адгезию поверхностей.

П. В. Денисовым были произведены экстраполяции кривых $F = f(N)$ для различных толщин слоя миристиновой кислоты и таким образом графически найдена зависимость адгезии поверхностей от толщины разделяющего их граничного слоя. Эта зависимость приведена на рис. 273 (кривая I).

На тех же объектах, на которых исследовалось трение, были произведены и измерения адгезии. Для этого был применен новый и более точный гидростатический принцип измерения адгезии [365], свободный от ряда недостатков, свойственных чисто механическим методам измерения этой величины. Была получена экспериментальная кривая зависимости адгезии от толщины граничного слоя. Эта кривая также приведена на рис. 273

(кривая II), из которого видно, что обе кривые в пределах погрешности наблюдений совпадают. Это говорит в пользу адгезионного происхождения первого члена в формуле Амонтона — Кулона.

Результаты были подтверждены и расширены в лаборатории автора Лу Чао-Цзеном [99]. Из (IX,4) и рис. 272 следует, что при $N = 0$ $F_0 = \mu_1 S_0 p_0$; при $F = 0$ — $N_0 = S_0 p_0$. Таким образом, величины $\mu_1 S_0 p_0$ и $S_0 p_0$ могут быть определены из опыта, а величину μ_1 можно вычислить. В условиях совершенной граничной смазки (полная нивелировка микрогеометрического профиля) и высокого класса металлических поверхностей (136) можно считать, что номинальная площадь контакта $S_{\text{ном}}$ равна фактической: $S_{\text{ном}} = S_0$. Тогда в выражении $\mu_1 = \frac{F}{S_0 p_0}$ неизвестной величиной остается лишь удельное давление молекулярного прилипания p_0 , которое также может быть вычислено. Полученные Лу Чао-Цзеном результаты приведены в табл. 11.

Подводя итоги вышеизложенному, можно сказать, что закон Амонтона — Кулона выполняется в условиях граничного режима трения и в пределах изученных давлений во всех случаях, когда в формировании макроскопической силы трения преобладают составляющие взаимодействия граничных слоев, определяемые их упругими свойствами как квазитвердых тел.

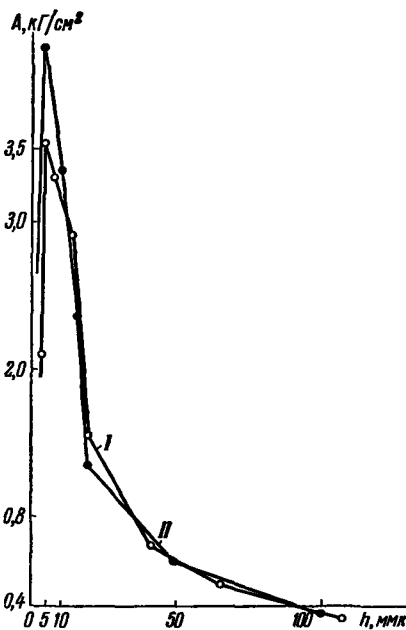


Рис. 273. I — экстраполяция кривых $F = f(N)$ (рис. 269—271); II — прямые измерения адгезии.

Таблица 11

Смазка	Адгезия, кГ/см²		«Истинный» коэффициент трения	Удельное давление молекулярного прилипания, кГ/см²
	результат экстраполяции	прямые измерения		
Олеиновая кислота . . .	15,5	16,0	0,40	5,7
Вазелиновое масло . . .	19,0	18,0	0,45	7,0
Заводская смазка («Калибр»)	22,0	20,0	0,45	8,2

Появлению этих свойств способствуют полярность молекул смазки, их способность к ориентированной адсорбции и образованию регулярных кристаллообразных структур, высокое качество твердых поверхностей и относительно небольшая эффективная толщина слоев*).

*) Как показали Х. З. Усток и Г. Н. Учуваткин (стр. 254), о выполнении закона Амонтона — Кулона в условиях граничного трения можно говорить лишь для той или иной ограниченной области давлений. В широком диапазоне давлений (от 0 до 30 Т/см²) зависимость $F = f(N)$ является экспоненциальной.

Приведем в заключение несколько общих соображений, касающихся закона Амонтона — Кулона в применении к граничному трению.

Обширнейший экспериментальный материал, накопленный в настоящее время, показывает, что коэффициенты трения нередко приходится рассматривать как функции ряда переменных, а не как константы. Эти функциональные зависимости многочисленны, поэтому может показаться удивительным, что закон Амонтона столь часто удовлетворяет опыту. Очевидно, в этих случаях физико-химические условия трения таковы, что изменение давления является единственным или преобладающим фактором, способным влиять на величину трения.

Если же условия трения изменяются так, что усиливаются функции другой переменной, классический закон трения нарушается. Так, например, при увеличении удельной площади истинного контакта, как это показал Дерягин, осуществляется переход от одночленной формулы Амонтона к двучленному закону Кулона, учитывающему прилипание поверхностей; при увеличении толщины граничного слоя выше «критической», как это обнаружил Ахматов, классический закон, принимающий независимость сил трения от скорости, сменяется их пропорциональностью этой величине.

Таким образом, всякую попытку выразить силу трения как однозначную функцию давления следует рассматривать как самое первое и довольно грубое приближение.

Закон Амонтона, так же как и закон Кулона, относится к числу тех статистических законов природы, за внешней простотой которых скрывается большая внутренняя сложность явлений.

§ 4. ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ТРЕНИИ

Единственной универсальной причиной возникновения всех видов трения являются атомные взаимодействия тел, участвующих в процессе трения. Однако внешние макро- и микроскопические проявления этих взаимодействий весьма различны. Огромное разнообразие и большая сложность явлений трения исключают, по крайней мере при современном состоянии наших знаний, построение универсальной теории внешнего трения твердых тел. Все теории трения, начиная с работ Кулона до настоящего времени, имеют частный характер и в лучшем случае способны к ограниченной трактовке той или иной группы родственных явлений.

Теории трения, принадлежащие различным авторам, можно разделить на группы соответственно категориям процессов, положенных в основу представлений.

Это прежде всего ряд физических теорий, в которых на первый план выдвигаются чисто механические явления, определяемые силами межатомного отталкивания. Таковы объяснения происхождения сил и работы трения за счет микроподнятий одной из составляющих фрикционной пары при ее скольжении. К этой же группе следует отнести и теорию трения весьма твердых шероховатых тел, предложенную Э. И. Адировичем и Д. И. Блохинцевым [366].

Любопытно, что представления одной из первых теорий трения, которые были связаны с идеей наклонной плоскости и получили наибольшее развитие во времена Л. Эйлера, нашли в особой форме свое отражение и в наши дни, например, в молекулярной теории Б. В. Дерягина [364] (см. ниже), в теории гранично-гидродинамического режима трения В. А. Кудинова ([357], стр. 260) и др.

Ко второй весьма обширной группе явлений, широко использованных в теориях трения, относятся процессы взаимодействия на участках контакта (наибольшего сближения) тел, связанные с различного вида деформациями выступов поверхностей и поверхностных слоев твердых тел.

Эти идеи разрабатывались Гюмбелем [367], школой Боудена [186, 368], Крагельским [357], Епифановым [369, 370] и многими другими. При этом рассматривались явления сдвига, среза, образования борозд «пропахивания», оттеснения материала с образованием пластической волны, движущейся впереди и по бокам «идентера», адгезионного схватывания поверхностей, пластического намазывания металла, точечных свариваний твердых поверхностей с последующими разрывами образовавшихся «мостиков» сварки и т. д.

Эти теории касаются главным образом трения металлов и тесно связаны с представлениями теории упругости, пластичности, дислокаций, сопротивления материалов и теории прочности. В этой группе теорий следует выделить те из них, в которых особо учитываются «молекулярные» взаимодействия (Томлинсон [371], Б. В. Дерягин [364], И. В. Крагельский [5], стр. 178; [349], Боуден и Тейбор [186] и др.). К сожалению, идеи молекулярных взаимодействий входят в некоторые из указанных теорий в весьма общем виде, без учета точных законов атомных взаимодействий. Такова, например, далеко не безупречная теория Томлинсона, которая содержит начальные, самые общие рассуждения о молекулярных взаимодействиях поверхностей, а в дальнейшем основывается на эмпирических константах сопротивления материалов.

Среди деформационных и молекулярных теорий наибольшее развитие и известность получили идеи Боудена, Дерягина и Крагельского.

Боуден представляет себе силу трения F металлических поверхностей как сумму сопротивления срезу металлческих соединений F_c и сопротивления «пропахиванию» F_n — пластическому вытеснению более твердым металлом менее твердого:

$$F = F_c + F_n = \Theta_{\text{пр}} S_{\phi} + \tau S,$$

где $\Theta_{\text{пр}}$ — касательное напряжение среза, S_{ϕ} — фактическая площадь контакта, τ — удельное сопротивление вытеснению металла (величина того же порядка, как и предел текучести), S — поперечное сечение дорожки трения. Для идеально пластического контакта $F = \frac{\Theta_{\text{пр}}}{\sigma_T}$, где σ_T — предел текучести.

В течение почти 25 лет ведутся систематические экспериментальные и теоретические исследования трения несмазанных поверхностей и явлений износа в лаборатории И. В. Крагельского [350, 357]. Современное учение о «сухом» трении и износе многим обязано этой лаборатории. Мы назовем здесь лишь разработанную Крагельским в тесной связи с теорией Дерягина (§ 5) молекулярно-механическую теорию трения ([5], стр. 178), которая учитывает, соответственно ее названию, уже две категории процессов, определяющих силы трения.

Для силы трения Крагельским было получено выражение

$$F = \tau_{\text{мех}} + \tau_{\text{мол}} = \alpha S_{\phi} + \beta N,$$

где $\tau_{\text{мех}}$ и $\tau_{\text{мол}}$ — составляющие силы трения механического и молекулярно-го происхождения, $\alpha = \frac{nA_1 + A_2}{n + 1}$, $\beta = \frac{nB_1 + B_2}{n + 1}$, A_2 — удельное давление

молекулярного взаимодействия, A_1 — напряжение среза, B_2 — коэффициент, зависящий от «молекулярной шероховатости», B_1 — коэффициент роста сопротивления срезу в зависимости от давления, n — константа, S_ϕ — фактическая площадь контакта, N — давление. Ввиду того, что формула содержит ряд неизвестных констант, величины α и β должны находиться из опыта. Коэффициент трения

$$\mu = \frac{\alpha S_\phi}{N} + \beta.$$

Продолжая перечисление физических процессов, протекающих на поверхностях трения, надо назвать еще третью, наименее изученную категорию — электрических и электромагнитных явлений.

Электризация при трении была систематически изучена лишь в начале текущего столетия (Гезехус). В настоящее время известны общие закономерности электризации трением. Разности электрических потенциалов при электризации трением могут достигать нескольких киловольт и сопровождаться электрическими разрядами. Как следствие электризации трением зарегистрировано появление больших электростатических аттракционных сил (фторопласты). Развита, наконец, электрическая теория адгезии (Дерягин, Кротова [309], Смилга [318]). Электрической теории трения, однако, не существует. Недостаточна даже качественная трактовка явлений электризации при трении таких классических пар, как янтарь — стекло, каучук в комбинации с мехом, кожей, шелком, резиной. Нет сведений о соотношении между контактными потенциалами и силами трения.

В таком же примерно положении находится и изучение электромагнитных явлений, несомненно, сопутствующих трению обширной категории фрикционных пар. Имеются, например, веские доводы в пользу существования особой категории фрикционных микротермоэлектрических явлений. Можно предполагать, что при трении разнородных металлов в каждый данный момент существует система точечных термопар (микроспаев), определяющая возникновение системы петель термоэлектрических токов вихревого характера. В некоторых условиях трения нельзя, по-видимому, игнорировать взаимодействие электромагнитных полей конденсированных фаз, образующих фрикционную пару.

Попытки построения электромагнитной теории трения делались неоднократно (Бриллюэн [362], Вуг [185] и др.), но они не увенчались успехом. Бриллюэну, однако, удалось на модели продемонстрировать рассеяние энергии, которое происходит при перемещении магнитной стрелки в неоднородном магнитном поле.

К числу физических теорий трения относятся интересные идеи В. Д. Кузнецова, показавшего на примере кристаллов NaCl, что трение может быть тесно связано с работой образования ювенильных поверхностей, а также Г. В. Бартенева [372, 373], построившего применительно к полимерам молекулярно-кинетическую теорию трения.

Особое место занимает химическая теория трения Боудена, согласно которой жирные кислоты — компоненты смазок — вступают в реакцию с металлическими поверхностями и образуют мыла, обладающие антифрикционными свойствами. Эти работы лаборатории Боудена близко касаются механизма граничной смазки и в связи с этим вопросом рассматриваются ниже (§ 11).

Как видно из приведенного краткого перечня, не существует теории граничного трения, учитывающей влияние граничной промежуточной фазы (граничной смазки) на трение несмазанных, физически чистых твер-

дых поверхностей. Такая теория в условиях рубежных режимов граничного трения должна была бы приводить, с одной стороны, к закономерностям трения несмазанных поверхностей, а с другой, — к представлениям гидродинамической (реологической) теории смазки.

Ввиду отсутствия специальной теории граничного трения, а также вследствие крайней скудности точных сведений о физико-механических свойствах граничных смазочных слоев, обычно при трактовке процессов трения роль граничных слоев или игнорируется, или им ошибочно приписываются объемные свойства.

Из существующих теорий для описания закономерностей граничного трения в его основном режиме, т. е. в условиях, когда граничные слои образуют кристаллически правильные плоскости скольжения и обладают высокой упругостью формы, более всего пригодна молекулярная теория Дерягина, в основе которой лежит представление о трении монокристаллов. Несомненный интерес с указанной точки зрения представляет также попытка Камерона рассчитать силы граничного трения, основываясь на точных законах межатомного притяжения и отталкивания. Поэтому мы считаем необходимым привести характеристики обеих этих теорий.

§ 5. ТЕОРИЯ ТРЕНИЯ Б. В. ДЕРЯГИНА

В теории Б. В. Дерягина можно усмотреть три ступени развития: автор рассматривает элементарный акт трения, трение монокристаллов и трение поликристаллических тел.

1. Теория исходит из представления относительного скольжения (трансляции) двух наложенных друг на друга идеальных и одинаково ориентированных монокристаллов. Поверхности соприкосновения этих кристаллов, следовательно, представляют собой плоскости равной ретикулярной плотности (рис. 274). Тепловыми колебаниями атомов автор пренебрегает, рассматривая систему статически. Это допущение, таким образом, равносильно исключению из рассмотрения температурной функции трения.

Атомное строение кристаллических плоскостей определяет, как известно, структурность их молекулярных полей. Конфигурацию эквипотенциальных поверхностей таких полей примем в виде системы соприкасающихся сферических поверхностей равного радиуса *). Предполагается, что под действием внешнего давления электронные оболочки атомов сближаются настолько, что развиваются отталкивательные силы. Относительное скольжение в подобных условиях должно быть связано с затратой работы и, следовательно, с появлением сил сопротивления скольжению (сил трения).

Скольжение каждого данного атома кристаллической решетки «ползуна» должно быть связано с преодолением ряда энергетических барьеров

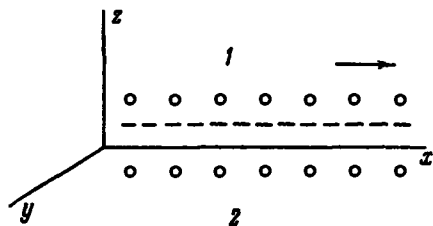


Рис. 274. Относительное скольжение атомов, образующих поверхности двух монокристаллов (1 и 2).

*) Теория не накладывает этого условия; вводятся «микрокоординаты», определяющие конфигурацию молекул и являющиеся многозначными функциями от феноменологических координат.

молекулярного поля подлежащей кристаллической плоскости. Элементарный акт в таком процессе можно представлять себе как смещение «изобразительной» точки поверхности $z = \varphi(x, y)$ с переходом ее из некоторого начального положения равновесия A (рис. 275) в предельное неравновесное положение B , а затем скачком в новое положение равновесия B_1 (переход «зубца» верхней поверхности из данной в соседнюю «ямку» нижней поверхности).

Условие равновесия «ползуна» (при $F_y = 0$): $F_x = \frac{dz}{dx} N$; $\frac{dz}{dx} = 0$, где N — нагрузка.

Коэффициент статического трения принимается равным максимальному значению производной $\frac{dz}{dx}$ в предельном неустойчивом положении B «изобразительной» точки. Если угол наклона касательной плоскости, проведенной через эту точку, равен α , то

$$F = \operatorname{tg} \alpha \cdot N^*).$$

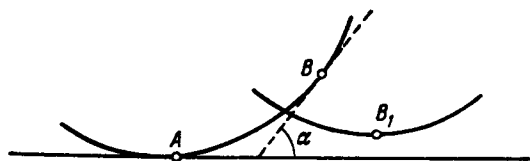


Рис. 275. Схема элементарного акта трения: «изобразительная» точка проходит через потенциальный барьер по пути $A \rightarrow B \rightarrow B_1$.

2. Переходя, далее, от элементарного процесса трения к скольжению монокристаллов, автор пренебрегает тангенциальными составляющими сил притяжения, ссылаясь на то, что они имеют

большой радиус действия и медленнее убывают с расстоянием, чем силы отталкивания и, следовательно, эквипотенциальные поверхности этих сил более пологи, т. е. соответственные барьеры ниже.

Результирующую нормальных составляющих сил притяжения теория принимает по ее действию эквивалентной внешней нагрузке N_0 , откуда

$$F = \mu_1 (N + N_0). \quad (\text{IX},5)$$

3. На третьем этапе развития теории рассматривается трение поликристаллических тел на основе статистики взаимодействия большого числа пар микрорекристаллических площадок. Предполагается, что такие площадки имеют произвольную ориентацию и различную структуру. Взаимодействующие пары могут быть, однако, разделены на группы, каждая из которых включает пары однородной структуры и одинаковой одновременной ориентации, причем последнее условие в пределах группы может нарушаться лишь во времени и тогда учитывается «разностью фаз».

Сохраняя основные приведенные выше предпосылки без изменения и статистически решая задачу о величине тангенциальной силы, действующей на «ползун», автор приходит к формуле

$$F = \sum a_i \{ [U_i(B) - U_i(B')] + [U_i(C) - U_i(C')] + \dots \} + \frac{\delta W}{\delta x}, \quad (\text{IX},6)$$

где индекс i характеризует группу взаимодействующих пар, a_i — число «изобразительных точек» на единице длины, $U_i(B)$ — потенциал для точки B и т. д., δW — изменение потенциальной энергии сил притяжения, δx — сдвиг.

*) Нетрудно, таким образом, видеть, что автор вводит здесь механическую модель акта атомного взаимодействия в виде наклонной плоскости.

При выводе обобщенного закона трения приходится еще учитывать изменение распределения нагрузки по микроплощадкам при изменении ее абсолютной величины. Здесь высказывается гипотеза, что упругие силы, определяющие такую неравномерность, зависят лишь от разностей координат $z_i^{(k)}$ (k — разность фаз) для разных площадок и не зависят от величины нагрузки N ; в связи с этим каждую парциальную нагрузку $N_i^{(k)}$, а соответственно и сумму в правой части формулы (IX,6) можно представить как двучлен типа $AN + B$. Отсюда для предельных условий вытекает формула (IX,5).

Обозначая площадь истинного контакта S , удельное давление молекулярного прилипания p_0 и полагая нагрузку $N = Sp$, где p — удельное давление, определяемое внешними силами, получим:

$$F = \mu_1 (Sp_0 + N), \quad (\text{IX},7)$$

$$F = \mu_1 S (p_0 + p). \quad (\text{IX},8)$$

Коэффициент трения $\mu_1 = \frac{F}{Sp_0 + N}$ Дерягин называет «истинным», сопоставляя его с «кажущимся» коэффициентом $\mu = \frac{F}{N}$, который вытекает из закона Амонтона. «Кажущийся» коэффициент трения больше «истинного», так как при вычислении первого не учитывается молекулярная адгезия поверхностей.

Такая терминология, однако, вряд ли оправдана, так как в подавляющем числе практически важных случаев трения, когда прилипания мало, μ также является «истинным» коэффициентом трения. Если считать, что здесь действительно желательна специальная терминология, то ее следовало бы связать с физической сущностью явлений. Например, как известно, качение тел механика разделяет на два класса — чистое качение и качение со скольжением; по аналогии можно было бы говорить о «чистом скольжении» (закон Амонтона) и о «скольжении с прилипанием» (об «адгезионном скольжении», закон Амонтона — Кулона). Таким образом, μ следовало бы назвать «коэффициентом чистого скольжения», а μ_1 — «коэффициентом адгезионного скольжения».

Формулы (IX,7) и (IX,8) являются, таким образом, молекулярно-физической интерпретацией эмпирического закона Амонтона — Кулона; именно в этом и заключается главный интерес приведенной выше теории.

В согласии с предпосылками теории автор делает также заключение об анизотропности трения монокристаллов, изотропности трения поликристаллических тел, а также о независимости трения от температуры и скорости скольжения. Эти выводы представляют с точки зрения оценки самой теории меньший интерес, так как они не связаны с рассмотрением механизма явлений и носят формальный характер. Явления изотропии и анизотропии трения поли- и монокристаллических тел легко предвидеть.

Одной из задач теории трения является раскрытие механизма этих явлений и вывод, например, зависимостей между силой трения и такими величинами, как постоянные решеток и углы ориентации их осей относительно направления скольжения.

Экспериментальные исследования анизотропии трения немногочисленны. «Анизотропия» трения была обнаружена Павловым для технического металла в связи с наличием текстур и регулярной штриховатостью поверхности, представляющей собой следы ее механической обработки. Анизотропию трения в этом случае следует назвать ложной, так как ее происхождение не является следствием асимметрии пространственного расположения атомов. Истинная анизотропия трения монокристаллов,

по-видимому, впервые экспериментально была показана В. И. Егоровым [374] для лейкосапфира (корунда). Оказалось, что коэффициент трения не зависит от давления (рис. 276) и на 30% выше при скольжении перпендикулярно к главной оптической оси кристалла (по плоскости его базиса), чем при скольжении параллельно ей (по плоскости призм)*). Любопытно, что одновременно была обнаружена соответственная анизотропия твердости и износа.

Зависимость параметров граничного трения от координат не изучалась. В случае пластинчатых монокристаллических структур, образованных цепными молекулами, анизотропия статического трения, если она имеется, вероятно, связана с наклоном и изгибами цепей, например при изменении направления скольжения.

В адрес теории Дерягина был высказан ряд критических замечаний. В. Д. Кузнецов характеризует ее как основанную на чисто геометрических предположениях и не объясняющую ряда фундаментальных явлений трения

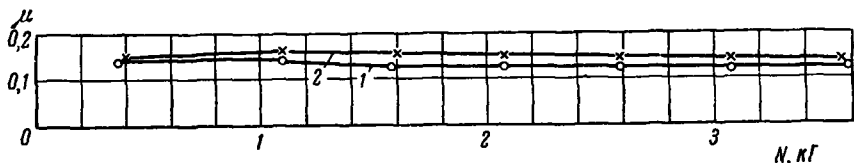


Рис. 276. Зависимость μ от давления при трении стали (У-10А) по монокристаллу лейкосапфира; 1—главная кристаллографическая ось параллельна трущимся поверхностям, 2 — перпендикулярна к ним.

([46], т. IV, стр. 296). Критические замечания были высказаны также Т. А. Конторовой [375] и Г. И. Епифановым [369]. Последний считает, что коэффициент трения уменьшается с увеличением нагрузки не потому, что изменяется соотношение между механической (функция давления) и молекулярной (влияние адгезии) составляющими силы трения, а вследствие замедления роста площади среза при увеличении нагрузки. Епифанов критикует, с нашей точки зрения неосновательно, идеи, положенные в основу теории трения Дерягина. Дискуссия на эту тему ведется уже несколько лет. В связи с этим мы считали целесообразным рассмотреть работы Епифанова подробнее (§ 6).

Как уже указывалось, в настоящее время, к сожалению, нет оснований ожидать появления универсальной физико-математической теории трения, охватывающей все важнейшие явления в этой области. Мы имеем в виду теорию трения как статистическую теорию атомных взаимодействий. Теории трения, подобные, например, теории Томлинсона, пытающиеся установить связь между параметрами трения и эмпирическими константами твердых тел, могут оказаться бесполезными практически, но они ни на шаг не продвигают вперед физическую теорию трения, задачей которой является получение общих закономерностей трения на основе описания механизма элементарных явлений. Насколько сложна задача разработки такой теории, видно хотя бы из того факта, что даже общая теория взаимодействия конденсированных фаз в настоящее время, в сущности, делает лишь свои первые шаги.

История физики показывает, что развитие теорий всегда шло путем последовательных приближений с использованием методов идеализации.

*) А. С. Михайлюк недавно получила прямо противоположные результаты («Исследование износостойкости материалов опор часовых и аналогичных механизмов», Кандидатская диссертация, НИИЧаспром, Москва, 1962).

В отношении теории столь универсальных и столь сложных по их происхождению сил, какими являются силы трения, мы, по-видимому, находимся в самом начальном периоде развития, а именно в том периоде, когда единственно возможны и необходимы частные теории, идеализирующие в необходимой мере явления трения. Здесь по аналогии вспоминается развитие теории твердого тела, выразившееся в переходе от разрозненных эскизов теории ионных кристаллов (Борн), металлов (Друде — Лоренц) и диэлектриков к общей зонной теории твердого состояния.

С этой точки зрения представляется наиболее логичным, чтобы развитие общей теории трения было начато с разработки теории трения монокристаллов, как это и было осуществлено Дерягиным. В этом отношении его заслуга вполне очевидна и очень значительна. Весьма важно также и то, что Дерягину впервые удалось получить теоретическое обоснование двучленного закона трения. Теория Дерягина, лишенная ряда недостатков, присущих другим аналогичным теориям, не может, однако, рассматриваться как универсальная теория сухого и граничного трения моно- и поликристаллических тел, а скорее представляет собой первый эскиз теории скольжения идеальных монокристаллов. Ее главным недостатком в настоящем периоде развития является законное, но ограничивающее теорию использование механической модели атомных взаимодействий. Нам представляется необходимым дальнейшее развитие этой теории с учетом как параметров решетки, так и основных категорий кристаллического состояния (физической природы сил). Наиболее ответственным и наиболее сложным в развитии такой теории является ясное описание элементарных актов взаимодействия узлов кристаллических решеток на основе точных количественных законов взаимодействия атомов.

Всякое моделирование этих взаимодействий, например на основе механической аналогии наклонной плоскости или туманных представлений наподобие тех, которые были использованы Вугом *), резко ограничивает рамки выводов теорий и лишает их всякого эвристического потенциала.

§ 6. ТЕОРИЯ Г. И. ЕПИФАНОВА

Г. И. Епифановым предложена теория трения, обоснованная рядом выполненных в его лаборатории работ.

Было показано ([369]; [8], стр. 50) для стального сферического ползуна в паре с Al, Cu, Fe, латунью и некоторыми сталями, что тангенциальные силы трения превосходят нормальные силы адгезии не менее чем в 7 раз (для Cu — в 175 раз).

Было произведено сопоставление ([355], стр. 21) трения и адгезии весьма чистых поверхностей двух металлов, а также металла со слоновой костью, древесиныной (скорлупа кокосового ореха) и другими материалами, которые «почти совершенно не прилипают к свежесрезанной поверхности металла». Главный вывод, полученный при этом, заключался в том, что удельная сила трения «приблизительно одинакова как при весьма сильной адгезии, так и при практически нулевой адгезии». Отсюда делается вывод,

*) Вуг [185] рассматривает прохождение силового микрополя атома одной поверхности через «вакуоли» (промежутки, не заполненные материей) другой поверхности. Некие, ближе не определяемые процессы, сопутствующие вхождению пучка силовых линий («faisceaux de forces») в вакуоль (процесс «Σ»), не равноценны процессам выхода (процесс «σ»). Сила трения F определяется отношением: $F = \frac{\Sigma}{\sigma}$.

что адгезионные силы (т. е. межатомные силы притяжения) не играют никакой роли при возникновении сил трения.

Было, далее, показано, что «увеличение силы трения с ростом давления происходит исключительно вследствие возрастания $S_{\text{сд}}$ (площади сдвига).

Автор, наконец, приводит зависимость силы трения от давления (рис. 277), полученную в его лаборатории Н. И. Минаевым на основании резания (строгания) алюминия резцом с укороченной передней гранью. Эту кривую он объясняет так: на участке OA сила трения растет только потому, что растет площадь фактического контакта («среза») (сопротивление срезу практически не зависит от давления); в точке A вся площадь передней грани резца находится в контакте с металлом, $S_{\text{сд}}$ более увеличиваться не может. Механизм трения изменяется, и «на участке BB имеет место внутреннее трение».

На основании своих экспериментов Г. И. Епифанов приводит следующие теоретические соображения. Он считает, что сила трения может быть выражена как произведение прочности на сдвиг $\Theta_{\text{пр}}$ на площадь $S_{\text{сд}}$, по которой происходит сдвиг:

$$F = \Theta_{\text{пр}} S_{\text{сд}}. \quad (\text{IX},9)$$

Однако сопротивление сдвигу зависит от нормального (поперечного) давления σ_N . Эта зависимость принимается линейной:

$$\Theta_{\text{пр}} = (\Theta_{\text{пр}})_0 + k\sigma_N, \quad (\text{IX},10)$$

Рис. 277. Зависимость сил трения от нагрузки для пары сталь — алюминий.

где $(\Theta_{\text{пр}})_0$ — прочность на сдвиг при нормальном напряжении

$$\sigma_N = 0, \text{ коэффициент } k = \frac{d\Theta_{\text{пр}}}{d\sigma_N}$$

выражает скорость изменения $\Theta_{\text{пр}}$ при изменении нормальных напряжений. Величина k может быть найдена следующим путем: при отрицательном σ_N , равном удельной адгезии a_0 ,

$$(\Theta_{\text{пр}})_0 - ka_0 = 0,$$

откуда

$$k = \frac{(\Theta_{\text{пр}})_0}{a_0}.$$

Нетрудно видеть, что нахождение величины адгезии производится таким же путем, как и в отвергаемой автором теории Дерягина (§ 3, рис. 272), и величина адгезии a_0 входит в формулу, определяющую силу трения. Подставляя $\Theta_{\text{пр}}$ из (IX,10) в (IX,9), Г. И. Епифанов получает:

$$F = (\Theta_{\text{пр}})_0 S_{\text{сд}} + kS_{\text{сд}}\sigma_N. \quad (\text{IX},11)$$

Но $S_{\text{сд}}\sigma_N = N$ — нормальное давление, и таким образом

$$F = (\Theta_{\text{пр}})_0 S_{\text{сд}} + kN. \quad (\text{IX},12)$$

Этой формулой Епифанов выражает двучленный закон трения.

Епифанов критикует [369] теории Дерягина, Боудена и Крагельского особенно в связи с тем, что эти авторы при рассмотрении механизма трения не считают возможным трактовать силы трения как силы сдвига и не отка-

зываются от учета адгезионно-когезионных сил межмолекулярного притяжения. Как уже отмечено выше, Г. И. Епифанов считает, что силы трения целиком определяются сопротивлением сдвигу и не зависят от сил адгезии.

Эксперименты Епифанова представляют несомненный интерес, однако они не дают объективной картины явлений в целом, так как демонстрируют путем отбора лишь одну частную группу явлений.

Действительно, Г. И. Епифанов нашел, что силы трения превосходят силы адгезии; однако в других условиях, как это показал еще Гарди (гл. VIII, § 14), а за ним П. В. Денисов, удельная адгезия превосходит удельное трение во много раз (по Гарди, например, в 10^4 раз). Епифанов нашел, что для избранных им систем и условий эксперимента сила трения при большой и нулевой адгезии одинакова. Между тем неоднократно было показано и обратное ([186]; [1], стр. 519; [356], стр. 93; [243] и др.): сильной адгезии соответствует большое трение, малой адгезии — малое трение.

С нашей точки зрения весьма рискованно моделировать механизм трения столь сложным процессом, как резание металла.

Невозможно также согласиться с Г. И. Епифановым в том, что формулы (IX,11) и (IX,12) выражают двучленный закон трения. Эти формулы вообще не выражают какой-либо функциональной зависимости, поскольку являются механическим соединением двух не спитых линейных функций. Многое остается неясным и в предпосылках к выводу формулы (IX,11). Непонятно, например, на каком основании величина $\Theta_{\text{пр}}$ освобождается в первом члене формулы (IX,11) от зависимости от σ_N , туманными остаются различие между внешним и внутренним трением, условие возникновения внутреннего трения и т. д.

Г. И. Епифанов указывает, что данная им и приведенная нами выше трактовка двучленного закона трения «делает совершенно понятными и опыты Бриджмена» (гл. VIII, § 4) по исследованию зависимости напряжения сдвига от нормального давления. В качестве примера на рис. 278 приведена одна из полученных Бриджменом кривых ([293], стр. 146). Здесь следует уточнить, что трактовка опытов Бриджмена была дана им самим в следующей весьма ясной форме: «При низких давлениях между сталью и пластическим веществом (металлом) имеет место поверхностное скольжение; когда давление достигает такого значения, при котором сопротивление движению вследствие трения на поверхности становится равным внутреннему напряжению текучести в веществе, то поверхностное скольжение прекращается и возникает внутреннее пластическое течение». Из этого сопоставления видно, в чем сходство и различие точек зрения Бриджмена и Епифанова. По нашему мнению, определение условия перехода от внешнего трения к внутреннему, предложенное Бриджменом, обладает преимуществом полной ясности и общности.

В противоположность мнению Г. И. Епифанова мы считаем, что выдвинутые им теоретические соображения к граничной смазке неприменимы. Не имея возможности касаться этого вопроса, укажем лишь, что для

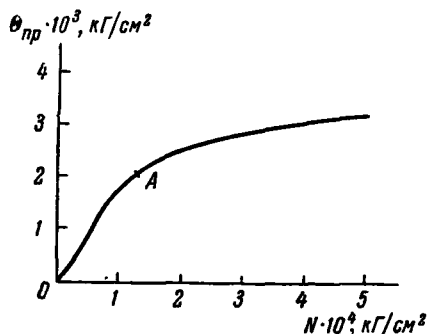


Рис. 278. Зависимость напряжения сдвига от нормального давления для магния. А — точка перегиба кривой.

большинства смазочных материалов, как это было доказано Бойдом и Робертсоном (гл. VIII, § 4), зависимость $\Theta_{\text{пр}}$ от σ_N является экспоненциальной (рис. 213).

Отметим, наконец, что с нашей точки зрения при обсуждении механизма скольжения ошибочно и бесперспективно сопоставлять силы адгезии и силы сдвига. Силы, развиваемые в момент отрыва, тождественны с межатомными силами притяжения. В то же время при трансляционном сдвиге в зависимости от расстояния между кристаллическими поверхностями могут действовать как силы отталкивания, так и силы притяжения. Поэтому изучению и сопоставлению при исследовании трения подлежат именно эти категории первичных сил.

Заканчивая рассмотрение теоретических представлений о трении и, в частности, интересных работ Г. И. Епифанова, подчеркнем, что теории трения, построенные на обобщенных макроскопических представлениях теории упругости, пластичности и сопротивления материалов, по-видимому не способны принести физическому учению о трении решающий успех. Приближенные теории такого рода неизбежно содержат слабые места и нередко вступают в конфликт между собой. Общая и строгая физическая теория трения может быть развита лишь на основе статистики взаимодействий (отталкивания и притяжения) атомов и атомных систем с учетом точных законов этих взаимодействий. По этой причине мы считаем, что с принципиальной точки зрения правильный начальный подход к разработке теории трения был избран Б. В. Дерягиным, а также Камероном (§ 7), поскольку оба они пытались учитывать силы межатомного отталкивания и притяжения.

§ 7. ТЕОРИЯ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ А. КАМЕРОНА

А. Камерон [376, 377] опубликовал теорию граничного трения применительно к граничным слоям углеводородов строго регулярного квазикристаллического строения и для специфических условий высоких давлений ($6,4\text{--}16\text{ Т/см}^2$) и малых скоростей. Основываясь на работах А. Мюллера (гл. III) по определению энергии взаимодействия CH_2 -групп в кристаллах парафинов, автор вычислил: а) силы трения для произвольно заданного расстояния ($3,09\text{ \AA}$) между атомами конечных метильных (CH_3) групп молекул, принятых за метиленовые (CH_2), и б) силы и коэффициенты трения для трех значений давления. Кроме того, автор поставил в связь силы граничного трения и поверхностное натяжение смазки.

Мы ограничимся здесь краткой характеристикой работы Камерона и несколькими замечаниями.

При попытках построения теории трения отмечалось, что во время скольжения фрикционная система периодически проходит через положения максимума (U_1) и минимума (U_2) потенциальной энергии, так что работа силы трения

$$Fx = U_1 - U_2,$$

где x — расстояние между положениями максимума и минимума энергии.

Используя это соотношение и полагая $U_2 = 0$, автор получает: $F = \frac{U_1}{x}$. (Пренебрегая величиной U_2 , автор не привел для этого убедительной аргументации.)

Для получения величины U_1 автор применительно к граничным слоям воспроизвел расчет ван-дер-ваальсового потенциала CH_2 -групп

в кристаллах парафина по Мюллеру (гл. IV, § 7). Считая $x = \sqrt{\sigma/2}$, где σ — площадь поперечного сечения молекулы, он получил:

$$F = \frac{26 \text{ эрг/см}^2}{2,23 \cdot 10^{-8} \text{ см}} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2.$$

Задавая, далее, давления (6,5; 13 и 19,5 тысяч атмосфер) и принимая, согласно измерениям А. Мюллера (гл. IV, § 8), коэффициент осевой сжимаемости метиленовой цепи $K = 10^{-13} \text{ см}^2/\partial n$, автор вычисляет расстояния между CH_2 -плоскостями, на основании которых упомянутым выше методом находит энергию взаимодействия U_1 и силы трения. Эти данные приведены в таблице.

Нормальное давление, атм . . .	6500	13 000	19 500
Энергия притяжения, эрг/см ² . .	34	43	51
Сила трения, кг/см ²	1,52	1,93	2290
Коэффициент трения	0,24	0,15	0,12

Согласно этим данным закон Амонтона — Кулона не выполняется.

В заключение своей работы автор рассматривает граничное трение неполярных углеводородов, определяемое взаимодействием CH_2 -групп неориентированных молекул (лежащее положение тангенциально поверхности). Используя величину энергии притяжения CH_2 -групп в кристаллах парафинов, найденную А. Мюллером ($1 \cdot 10^{-13}$ эрг на CH_2 -группу), он сопоставляет ее с найденной им для ориентированных молекул ($0,52 \times 10^{-13}$ эрг на CH_2 -группу). На основании этой операции он делает странное заключение о том, что «отношение статическое — кинетическое трение (т. е. отношение неориентированное — ориентированное трение) равно 2,0, что приблизительно соответствует наблюдениям» *).

Энергия когезии, как известно, равна удвоенной величине поверхностного натяжения γ . Последнее для углеводородов изменяется от 20 до 35 эрг/см²; следовательно, когезия для них колеблется от 40 до 70 эрг/см²; среднее значение может быть принято равным 50 эрг/см² = 2γ . Автор считает, что для неполярных углеводородов когезия должна быть равна работе трения на пути x , так как в обоих случаях поверхности смещаются из положения равновесия (U_1) в положение, при котором энергия межмолекулярного притяжения $U_2 = 0$. Выше было отмечено, что работу трения в указанных условиях автор получил равной 50 эрг/см² = Fx . В совпадении этих цифр автор видит подтверждение правильности своего утверждения о том, что работа трения $Fx = 2\gamma$.

Основное допущение в теории Камерона ($U_2 \approx 0$) вызвало ряд возражений (Б. В. Дерягин, А. С. Ахматов**), ван-Баттем и Броедер [378]). В связи с этим А. Камерон опубликовал нижеследующие дополнительные разъяснения [378].

Избыток энергии притяжения над энергией отталкивания выражается алгебраической суммой: $U = U_A - U_R$. Здесь U_A — ван-дер-ваальсов

*) Таким образом, автор, по-видимому, считает, что в условиях статического трения при полярной смазке углеродные цепи адсорбированных молекул под действием внешнего давления столь сильно наклонены по отношению к твердой поверхности, что взаимодействуют только их метиленовые группы.

**) Устная дискуссия в связи с докладом Камерона в Институте машиноведения АН СССР, Москва, 1960 г.

потенциал, пропорциональный $\sum \frac{1}{R^6}$ (R — расстояние между каждым атомом одной цепи и атомами всех цепей другого монослоя; см. гл. IV), U_R — энергия отталкивания, $U_R = 7,7 \cdot 10^{-10} \sum 10^{-2R'} (R' — расстояние между любыми двумя атомами водорода).$

В состоянии равновесия $U_A = 5,54 \cdot 10^{-14}$ эрг на одну цепь, $U_R = 0,33 \cdot 10^{-14}$ эрг на одну цепь. Если бы атомы водорода, расположенные наиболее близко друг к другу, облизались, на расстояние $2,07 \text{ \AA}$, то энергия отталкивания стала бы равной всей энергии притяжения, т. е. $5,54 \cdot 10^{-14}$ эрг.

На рис. 279, а показано сечение двух углеродных цепей в плоскости, параллельной их длинным осям с и проходящей через атомы углерода. Концевые атомы С обозначены сплошными кружками, остальные — пунктирными. Таким же образом сплошными и пунктирными крестиками обозначены атомы водорода. Расстояние между концевыми атомами углерода верхней и нижней цепи принято равным $3,09 \text{ \AA}$ *). Под действием внешнего давления это расстояние уменьшается; если давление принять равным 120 тонн/кв. дюйм ($47,6 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$), то оно сделается равным $2,49 \text{ \AA}$.

На рис. 279, б показан вид цепей в плане (в плоскости граничного слоя). «Зная геометрическое строение системы, — пишет А. Камерон [378], — можно на чертить вокруг концевых атомов водорода круги, определяющие расстояние в $2,07 \text{ \AA}$, на которые будут приближаться другие атомы водорода. Это то критическое расстояние, на котором энергия оттал-

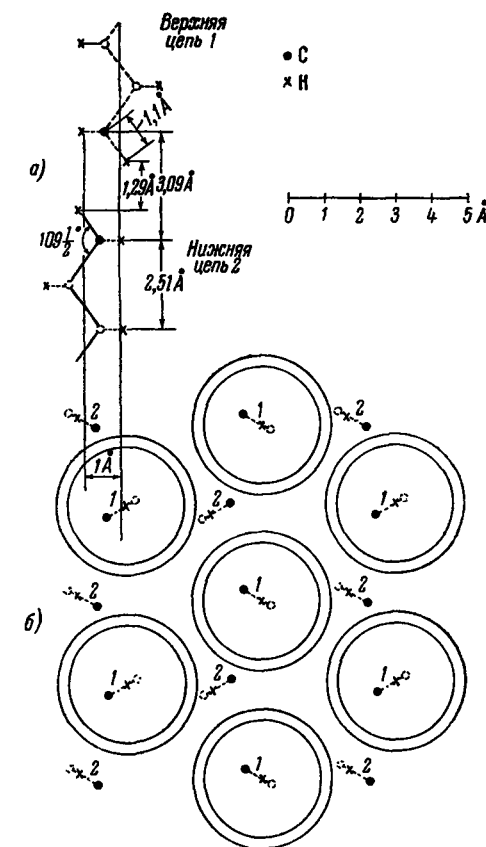


Рис. 279. Углеродные цепи в двух проекциях.

кивания становится равной потенциалу притяжения Ван-дер-Ваальса и, следовательно, энергия взаимодействия U обращается в нуль. Эти круги очерчены вокруг каждого концевого атома водорода цепи 1. Внутренние круги соответствуют расстоянию $3,09 \text{ \AA}$, а внешние — $2,49 \text{ \AA}$. Из этой диаграммы становится ясным, что атомы водорода нижней цепи (цепь 2, крестики) не могут при движении (скольжении) поверхностей по прямолинейной траектории перейти из одного положения равновесия в соседнее, минуя круги, соответствующие значению $U_2 = 0$. Поэтому можно писать: $U_2 \ll U_1$. Даже если считать, что перемещение происходит по некоторой

*) Таково это расстояние по А. Мюллеру в кристаллах парафинов (см. табл. 6, стр. 105).

ломаной траектории, то и тогда максимальная энергия отталкивания должна иметь очень большое значение. Таким образом, с этой точки зрения силы Ван-дер-Ваальса почти наверняка должны быть значительно меньше по сравнению с их величиной в положении равновесия, что оправдывает допущение $U_2 \ll U_1$.

Теория Камерона содержит ряд спорных допущений. Отметим некоторые из них.

1) Нетрудно видеть, что автор теории отождествляет граничные смазочные слои с монокристаллами парафинов, детально изученными в работах А. Мюллера. Между тем парафины, как неполярные углеводороды, не способны образовать на поверхности металла ориентированные регулярного строения граничные слои высокой упругости. Таким свойством обладают насыщенные жирные кислоты и родственные им полярные вещества. Строение же кристаллов жирных кислот хотя и близко, но не тождественно строению кристаллов парафинов. Кроме того, кристаллы жирных кислот, свободно выросшие в объеме, отличаются от кристаллов, образовавшихся в граничных условиях. Поэтому точные численные расчеты, связанные с величинами межатомных расстояний и взаимодействий, невозможно безоговорочно, не рискуя совершить грубую ошибку, переносить с кристаллов парафинов на граничные слои жирных кислот. Можно, например, показать, что U_1/U_2 зависит от отношения постоянной решетки граничного слоя δ к расстоянию r между плоскостями взаимодействия и стремится к единице при δ/r , стремящемся к нулю. Лишь при весьма малых по сравнению с δ значениях r оправдывается допущение $U_2 \ll U_1$. Легко также убедиться в том, что автор, молчаливо приравнивая энергию взаимодействия CH_2 -групп энергии взаимодействия CH_3 -групп, преуменьшает последнюю примерно в 1,5 раза.

Кроме того, если учесть, как отмечает сам автор, ван-дер-ваальсово дальное действие по Полани — Лондону, то искомая величина изменяется еще на 30%. С этим соображением тесно связан и вопрос об учете взаимодействия конденсированных твердых фаз.

2) Автор пренебрегает процессами, происходящими при граничном трении в металлах, с чем трудно согласиться. В принятых им условиях даже для зеркальных поверхностей наивысшего класса толщина мономолекулярных слоев (которые он и рассматривает) много меньше средней высоты неровностей. В этих условиях, особенно при высоких давлениях, происходит пластическое перераспределение металла, на что затрачивается часть работы трения, не учитываемая автором. Таким образом, теория Камерона учитывает лишь ван-дер-ваальсову составляющую сил трения, определяемую взаимодействием граничных слоев смазки. Поэтому эта теория ближе всего соответствует условиям граничного трения идеально плоских и идеально твердых поверхностей.

Реальность схемы, предложенной Камероном, можно также обсуждать применительно к мультимолекулярному граничному слою в условиях нивелировки им микрогеометрических профилей твердых поверхностей и образования единых плоскостей скольжения, обладающих строго регулярной кристаллической структурой, близкой к структуре монокристаллов углеводородов.

Кстати сказать, для таких слоев можно рассмотреть условия граничного трения, обратные принятым Камероном, т. е. граничное трение при весьма малых (близких к нулю) внешних давлениях. Как это впервые было показано Гарди (§ 6) и затем подтверждено Боуденом, а также в лаборатории автора Л. В. Пановой, силы трения в указанных условиях чрезвычайно

малы. Можно предположить, что это связано с относительно большим значением величины r , благодаря чему отношение δ/r близко к единице и, следовательно $U_1 \approx U_r$, а работа трения Fx близка к нулю.

3) Принятая автором схема деформации структуры граничных слоев под действием внешнего давления (изменение наклона цепей при постоянстве расстояний между атомами водорода концевых групп и, следовательно, при постоянстве потенциала отталкивания) ничем не аргументирована и является сомнительной. Граничный мономолекулярный слой на поверхности поликристаллического металла не является монокристаллическим. По этой причине наклон молекул в граничном слое на различных его участках различен по величине и знаку, а изменение его затруднено стерическими препятствиями и высокой упругостью цепей.

Теория А. Камерона вызывает много и других возражений, которые не будут здесь приведены.

Таким образом, по нашему мнению, указанная теория в ее настоящем виде неприемлема и представляет собой пример случая, когда совпадение результатов теоретических расчетов с опытом не убеждает в правильности теории. Несмотря на это, надо отметить заслуги автора, осуществившего первую попытку построения строгой теории граничного трения на основе точных законов атомных взаимодействий. Основной замысел развития теории граничного трения, выдвинутый Камероном, нам представляется весьма интересным и перспективным. Важно также и то, что автор привлек внимание специалистов к исключительно ценным работам А. Мюллера.

§ 8. ЗАВИСИМОСТЬ СИЛ ТРЕНИЯ ОТ СКОРОСТИ

8.1. Состояние вопроса

Согласно закону Амонтона — Кулона силы трения не зависят от скорости скольжения. Однако это положение, как отмечалось уже Кулоном, выполняется лишь в рамках определенных условий трения; для металлов, например, — в случае поверхностей достаточно высокого класса чистоты, при низких скоростях скольжения и в отсутствие смазки, а также при некоторых режимах граничной смазки.

Начиная с середины прошлого столетия, изучению зависимости сил трения от скорости *) был посвящен значительный ряд работ, главным образом экспериментальных. Большинство этих работ, касаться которых мы не имеем возможности, имели чисто инженерный характер и в раннем периоде их развития были вызваны изучением торможения поездов. Таковы работы Боше, Гальтона, Вихерта, Вестингауза, Франке, Конти, Кимбелла, Н. П. Петрова, В. П. Горячкина и др. Следует выделить работы Н. П. Петрова, который впервые аналитически решил задачу торможения, показав, что его наиболее выгодный режим наступает в момент перехода качения в скольжение (1878 г.).

Все эти работы, несмотря на их многочисленность, весьма недостаточное содействовали развитию физического учения о трении. На рис. 280 сопоставлены результаты ряда исследований зависимости $f = \varphi(\dot{x})$, большинство которых относится к трению металлов в присутствии смазки. Как видно из рисунка, измерения привели к большому разнообразию

*) Вместо выражения: «зависимость сил трения от скорости» нередко применяется его синоним: «характеристика сил трения». Соответственно характеру функции характеристика сил трения называется убывающей или возрастающей.

результатов. Во многих случаях результаты измерений для одних и тех же систем противоречат друг другу. Объясняется это высокой чувствительностью функции $f = \varphi(\dot{x})$ к физико-химическому состоянию поверхностей и отсутствием должного внимания к этой стороне дела.

Сложность изученных систем*) и неоднозначность полученных результатов крайне затруднили физическую интерпретацию зависимости сил трения от скорости, а также определили крайнюю скудность, за редкими

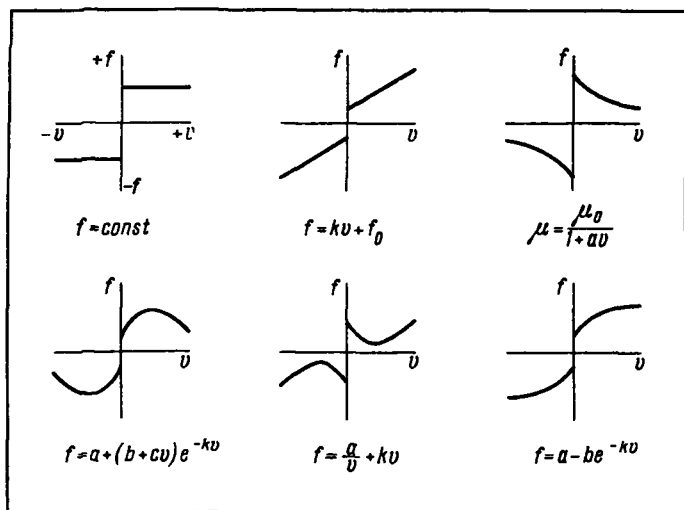


Рис. 280. Различные виды характеристик сил трения.

исключениями, теоретических представлений в этой области. К сожалению, зависимость сил трения от скорости и в настоящее время относится к числу наиболее запутанных вопросов трибологии.

Между тем техническое значение проблемы за последние годы сильно возросло, что объясняется расширением диапазона скоростей, интересующих инженера как в области сверхвысоких, так и сверхнизких их значений. Например, изучение кинетического трения в области низких скоростей оказалось прямо связано с теорией и разработкой методов устранения фрикционных автоколебаний. Сюда же относится и изучение скачка силы трения при прохождении скорости через нуль (остановка и последующее движение). В этой области, впрочем, в последнее время достигнуты существенные успехи [356, 379]. Особенно очевидно техническое значение характеристик трения в области высоких скоростей в связи с увеличением быстроходности машин, ростом скоростей в процессах обработки металлов и рядом задач в специальных областях техники. Все вышеизложенное может служить аргументацией необходимости дальнейших, более строгих и последовательных физико-химических исследований явлений, определяющих зависимость сил трения от скорости. Такого рода подход к изучению зависимости $f = \varphi(\dot{x})$ ясно определился в последние годы, придя на смену чисто техническому направлению исследований в этой области.

*) Напрямер, при исследованиях трения вагонных осей (Клейтон) в виде смазки применялись мази, содержащие сало, графит и специальные набивки (парафин, мыльный камень, волокно).

Основные тенденции развития этих исследований таковы:

1) Расширение диапазона скоростей от ультранизких, порядка $0,1 \text{ \AA/сек}$ [379], до сверхвысоких, равных $0,7 \text{ км/сек}$ [380].

2) Стремление учитывать две составляющие интеграла микроскопических сил трения, определяемых процессами взаимодействия металлов и молекулярным взаимодействием граничных смазочных слоев.

3) Учет класса чистоты (микрогометрического профиля) поверхностей от оптически правильных (зеркальных) до грубо шероховатых, обладающих, в частности, строго регулярным микрогометрическим профилем.

4) Изучение закономерностей суммирования элементарных актов взаимодействия шероховатых поверхностей при их относительном скольжении. Характеристика трения как квазинепрерывного или как периодического (флуктуационного) процесса взаимодействия твердых тел в связи с явлениями вибраций ползуна (катка).

5) Всестороннее изучение физических характеристик процессов схватывания твердых тел (образования и нарушения элементарных контактов) с точки зрения динамической (как микрозацеплений ударного характера), термодинамической и, особенно, как специфических процессов пластического перераспределения поверхностных слоев материала (работы лабораторий П. А. Ребиндера, Ф. Боудена, И. В. Крагельского, М. М. Хрущева, А. П. Семенова, Б. И. Костецкого, Н. Л. Галего, С. Б. Айнбиндера и др.).

Обратимся теперь к краткой характеристике экспериментальных и теоретических работ по исследованию зависимости сил трения от скорости.

8.2. Зависимость сил граничного трения от скорости

Бир и Боуден [361] изучили зависимость сил трения от скорости в пределах от 60 до 6000 см/сек для полированных поверхностей стали, никеля и стекла. Поверхности очищались промыванием в спирте, после чего просушивались при 150°C . Измерялось трение скольжения между фиксированными шариками и вращающимся кольцом. Авторы пришли к заключению, что коэффициент трения не зависит от скорости; например, для стали $\mu = 0,41$.

Если поверхности высушивались при комнатной температуре и на них, как можно предположить, сохранялись адсорбционные слои воды и спирта, то коэффициент трения с течением времени увеличивался, после чего принимал постоянное значение. Для стали увеличение μ наблюдалось от 0,27 до 0,40 в течение трех минут. Авторы правильно истолковали эти явления с точки зрения разрушения (износа) адсорбционных слоев.

Следует, однако, считать, что в опытах Бира и Боудена поверхности трения при промывании спиртом и нагревании до 150°C не освобождались полностью от более прочно связанных с металлом адсорбционных слоев полярных молекул «загрязнений» *) и, значит, эксперименты Бира и Боудена проходили в условиях граничного трения. Что это действительно так, можно видеть из относительно невысокого полученного авторами значения μ для стали (0,41). Известно, что коэффициент трения на физико-химически чистых полированных стальных поверхностях, очищенных адсорбционным методом или методом тлеющего разряда и несущих на поверхности только оксидные пленки, значительно выше и колеблется в пределах 0,6—0,8.

*) Согласно наблюдениям автора при способе очистки металлических поверхностей, примененном Биром и Боуденом, на поверхности металла остается слой полярных молекул (например, стеариновой кислоты) толщиной до 0,05 мк .

Получение Биром и Боуденом стабильного значения коэффициента трения в довольно широком интервале скоростей представляет значительный интерес, так как подтверждает большую механическую стойкость адсорбционных граничных слоев малой толщины и одновременно показывает, что силы граничного трения в этих частных его условиях не зависят от скоростей. Такой же результат Боуденом и Юзом [380] был получен для ювенильных поверхностей металлов (для скоростей до 1 м/сек). В области сверхвысоких скоростей (700 м/сек) характеристика трения стали по меди и висмуту оказалась падающей [381].

А. С. Ахматов [202] изучал зависимость сил трения от скорости при изменении толщины граничного смазочного слоя и переходе от сухого трения к гидродинамическому. Было показано, что для граничных слоев жирных кислот на зеркальных металлических поверхностях силы трения не зависят от скорости (при скоростях до 1 м/сек) до тех пор, пока эти слои обладают упругостью формы и их толщина не превышает критической. Потеря граничными слоями истинной упругости формы, вызванная, например, увеличением толщины слоя выше критической или повышением температуры выше температуры перехода, влечет за собой возникновение зависимости сил трения от скорости. При этом конкретный вид зависимости $f - \varphi(\dot{x})$ определяется тем переходным состоянием слоя, в котором происходит трансформация его механических свойств от свойств высокой упругости формы к свойствам ньютоновской жидкости. Если, например, граничный слой в данных условиях (температура, толщина слоя, давление) обладает свойствами тела Бингама, то $f = k\dot{x} + \text{const}$; если граничный слой

лишен всякой упругости и имеет свойства вязкой жидкости, то $f = k\dot{x}$.

Нельзя считать, что зависимость от скорости, а также другие функциональные связи граничного трения всегда определяются лишь физическими свойствами адсорбционных пленок и слоев. Сила граничного трения является результирующей процессов, текущих в поверхностных слоях твердых фаз (металлов), и процессов в граничных смазочных слоях. В условиях экспериментов Ахматова преобладали процессы молекулярного взаимодействия смазочных слоев, нивелировавших микрогеометрические профили зеркальных поверхностей металлов.

Наблюдения показывают, что с увеличением шероховатости твердых поверхностей и уменьшением толщины граничных слоев все большее влияние на вид зависимости сил трения от скорости приобретают процессы взаимодействия твердых поверхностей. Основное значение при этом имеют микрогеометрическое строение поверхностей и физические характеристики процессов, лежащих в основе элементарных актов контакта (схватывания) твердых тел.

8.3. Влияние микрогеометрического строения поверхностей на вид зависимости сил трения от скорости

Влияние качества металлических поверхностей на характеристики трения было изучено ([2], стр. 211) на стальных и стеклянных физико-химически чистых *) поверхностях, свободных от адсорбционных слоев и пленок. В дальнейшем на тех же объектах исследовалось влияние граничных

*) Поверхности очищались адсорбционным методом (гл. XI), адсорбентом при этом служил порошок высокодисперсного активированного угля. Коэффициенты трения достигали 0,7.

смазочных слоев при постепенном увеличении их толщины. Эта работа, таким образом, представляет собой попытку в физически однозначных условиях изучить влияние на характеристику трения сперва микрогеометрических (стерических) факторов взаимодействия поверхностей, а вслед за этим влияние заполнения межфазного пространства химически индивидуальным смазочным веществом.

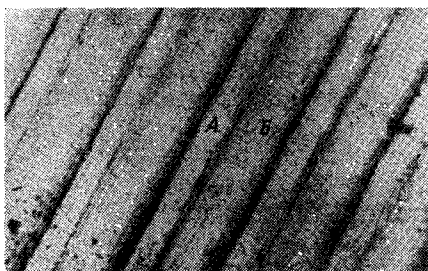


Рис. 281. Строение поверхности дифракционной решетки (коллоидная реплика, отнесенная хромом). $\times 9000$.

В измерениях был использован набор стальных пластин от «зеркальных» (146 класса) до фрезерованных (3-го класса). Для характеристики микрогеометрических профилей этих пластин было использовано «число опорных гребней» [382] и близкая к нему по смыслу величина «интервала шероховатости» λ , которая выражает среднее расстояние между гребнями профиля. Величина λ для исследованных стальных

поверхностей изменялась в пределах от $\lambda \approx 1$ мк до $\lambda_2 \approx 200$ мк.

В качестве поверхностей со строго регулярным микрогеометрическим профилем использовались стеклянные дифракционные решетки с постоянными от $1/690$ до $1/10$, для которых, следовательно, λ изменялось от $1,4$ мк до 100 мк. Микрогеометрический профиль дифракционной решетки (рис. 281) представляет собой ряд равновеликих и равноотстоящих друг от друга участков *A* зеркальной поверхности стекла, разделенных между собой рядом борозд *B* — следов резания поверхности алмазом.

Зависимость сил трения от скорости изучалась по затуханию колебаний наклонного маятника (гл. VII и XI). Было изучено трение качения и скольжения.

Основные выводы из полученных результатов заключаются в следующем.

а) При качении и скольжении стальных шаров по тщательно очищенным ($\mu = 0,7$; $\delta = 0,005$) зеркальным стальным поверхностям (рис. 282, *a*), а также стеклянных и стальных шаров по стеклянным дифракционным решеткам (рис. 283, *a*) наблюдался арифметический закон затухания колебаний. Сила трения, следовательно, оставалась постоянной.

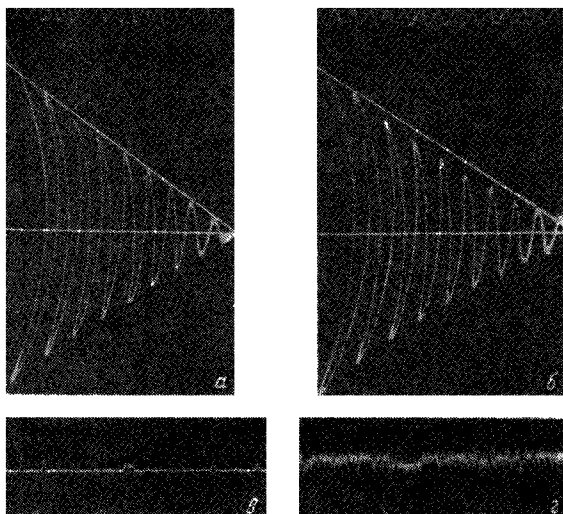


Рис. 282. Кривые затухания колебаний наклонного маятника при скольжении ползуна по зеркальной (*a*) и по грубо шероховатой (*b*) кристаллическим поверхностям; *c* и *d* — соответственные записи тока, проходящего через площадь контакта фрикционной пары. На верхней кромке рис. *a* и *b* — запись времени ($T = 1$ сек).

б) При качении и скольжении по физико-химически чистым грубо шероховатым поверхностям (сталь по стали, сталь по стеклу) затухание колебаний может быть выражено логарифмическим законом (рис. 282, б и 283, б). Сила трения в этих условиях пропорциональна скорости.

С. А. Сухов ([203]; [6], стр. 137), построив маятник с большим моментом инерции, получил для металлических поверхностей всех классов чистоты арифметический закон затухания колебаний ($f = \text{const}$). Различие результатов, полученных Суховым и Ахматовым для грубо шероховатых поверхностей, по-видимому, объясняется различием площадей контактов между ползуном и подлежащей ему поверхности ($\sim 1 \text{ мм}^2$ у Сухова и $\sim 10^{-4} \text{ мм}^2$ у Ахматова).

в) Нанесение на грубо шероховатую поверхность постепенно возрастающего по толщине граничного слоя полярной смазки (стеариновой кислоты) привело к смене логарифмического закона затухания колебаний арифметическим: вещество смазки увеличивает микрогеометрический профиль поверхности, которая приобретает свойства зеркальной высокоупругой плоскости. При дальнейшем увеличении толщины слоя выше критического значения арифметический закон затухания вновь сменяется логарифмическим.

Зависимость $f = \varphi(x)$ в этих условиях определяется вязким сопротивлением смазки.

г) Располагая набором стальных пластин, образующих шкалу классов чистоты поверхности (от 146 до 3), можно, изучая закон затухания колебаний в последовательном ряду опытов, установить значение величины λ , соответствующее переходу от постоянства сил трения к их пропорциональности скорости. Для характеристики этого перехода можно также использовать безразмерную величину

$\gamma = \frac{\lambda}{D}$, выражающую отношение периода шероховатости λ к диаметру D площадки контакта между шаром и пластиной; при этом D можно приравнять 2δ .

«Критическое» значение γ оказалось приблизительно равным единице: при $\gamma_1 < 1$ наблюдается арифметический закон затухания ($f = \text{const}$), при $\gamma_2 > 1$ — логарифмический ($f = kx$).

Физический смысл величины γ можно установить на основе следующих соображений.

Рассмотрим качение по поверхности высокого класса чистоты (рис. 284, а). Среднее расстояние между гребнями микропрофиля поверхности меньше диаметра площадки контакта ($\gamma < 1$), образование новой поверхности контакта и нарушение старой происходят одновременно — процесс в целом может приниматься статистически монотонным, площадь

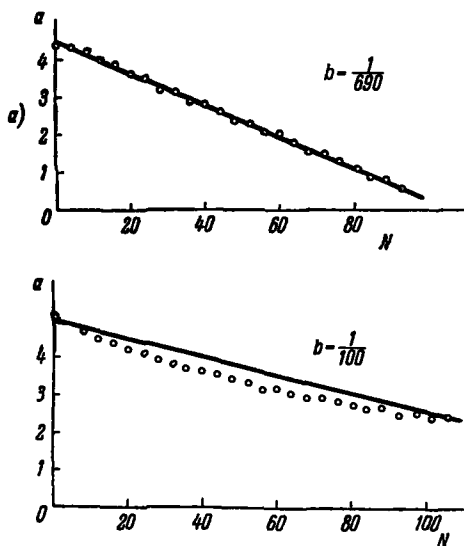


Рис. 283. Закон затухания колебаний наклонного маятника. В качестве наклонной плоскости использованы дифракционные решетки. a — амплитуда, N — порядковый номер колебаний, b — постоянная решетки. (Ахматов и Гуреева.)

контакта — постоянной, а сам контакт — непрерывным *). Качественную аналогию такому процессу можно усмотреть в качении резиновой шины со значительной площадью контакта по торцовой мостовой.

При относительном *скольжении* поверхностей высоких классов чистоты число и размеры площадок контакта относительно велики. Поэтому для отдельных площадок контакта, как и в случае качения, $\gamma < 1$. Контакт между поверхностями заведомо непрерывен, а флуктуации силы трения незначительны.

Экспериментальным подтверждением непрерывности и относительного постоянства параметров контакта при качении и скольжении металлических

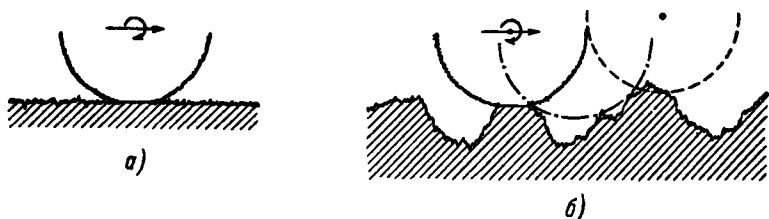


Рис. 284. Качение шара по плоской поверхности высокого класса чистоты (а) и по грубо шероховатой поверхности (б).

поверхностей высоких классов чистоты могут служить полученные Ахматовым и Фокиным записи вибраций электрического тока, проходящего через поверхность трения. Как видно из рис. 282, в, сила тока, а следовательно, и площадь контакта остаются приблизительно постоянными.

В. Д. Кузнецов ([46], т. IV, стр. 143) не согласен с этой схемой, полагая, что при качении на площадке контакта не может выделяться тепло в количестве, достаточном для точечного плавления и образования непрерывного контакта. Происходит это, как полагает В. Д. Кузнецов, потому, что при качении со скольжением (соответственно схеме, принятой в теоретической механике со времен Рейнольдса) относительное деформационное смещение поверхностей тел, образующих фрикционную пару, мало, так же как и работа трения.

В связи с этим следует заметить: 1) для осуществления непрерывного контакта, который может быть и упругим, совершенно не обязательно плавление в области контакта (ср. работы А. П. Семенова, С. Б. Айнбиндера, Э. Ф. Клоковой); 2) формальная схема качения со скольжением, принятая в теоретической механике, непригодна для рассмотрения вопроса о выделениях тепла при такого рода процессе, так как не учитывает микрогеометрического строения поверхностей, возникающих на гребешках профилей высоких давлений и пластических деформаций.

Процессы трения грубо шероховатых поверхностей сложнее. Качение шара по грубо шероховатой плоскости при $\gamma > 1$ характеризуется прерывностью контакта (рис. 284, б); моделью такого процесса может служить, например, качение твердого колеса по булыжной мостовой. Осциллограмма тока для указанных условий качения и скольжения приведена на рис. 282, г; она показывает, что суммарная площадь контакта на поверхности трения резко флуктуирует в результате прерывности возникновения и нарушения микроконтактов.

*) Взаимодействие поверхностей при трении не может быть строго непрерывным, что следует уже из дискретности строения материи вообще и поверхностей трения, в частности. Под термином «непрерывный контакт» разумеется периодический процесс взаимодействия (касания), период которого меньше некоторого заданного весьма малого значения. В качестве «квазинепрерывного» контактирования может, например, рассматриваться процесс при весьма высокой (ультразвуковой) частоте зацеплений (см. ниже).

Приведенная на рис. 284, б схема качения позволяет понять физический смысл безразмерной величины γ , как критерия переходов от непрерывности фрикционного контакта к его прерывности и от постоянства сил трения к их зависимости от скорости. При $\gamma > 1$ каток должен периодически «проваливаться» в углубления профиля и подниматься на его гребни, а процесс качения должен сопровождаться вертикальными вибрациями центра тяжести катка, средняя частота и амплитуда которых определяются величинами λ , $H_{\text{макс}}$ и v . Таким образом, значение $\gamma = 1$ можно рассматривать как критерий возникновения вертикальных вибраций ползуна*), которые и несут ответственность за нарушение постоянства сил трения и появление их зависимости от скорости.

Эти выводы [2] имеют существенное значение для понимания механизма возникновения указанной зависимости. В дальнейшем вопрос о вертикальных вибрациях при трении затрагивался в работах Г. Д. Ломакина, В. А. Кудинова и, особенно, Д. М. Толстого, который недавно детально изучил роль вертикальных составляющих вибраций в области ультранизких скоростей скольжения (§ 8.6).

Согласно нашим наблюдениям вертикальные составляющие фрикционных вибраций в зависимости от геометрического строения поверхностей и области абсолютных значений скоростей могут обуславливать как падающую, так и возрастающую характеристику трения. Не входя в детали, в качестве примера отметим, что так могут объясняться характеристики, подобные приведенной на рис. 280. Действительно, при $v = \text{const}$ и увеличении амплитуды вертикальных составляющих вибраций (λ , $H_{\text{макс}}$) сила трения возрастает. В этих условиях для грубо шероховатых поверхностей в интервале относительно небольших скоростей наблюдается возрастающая характеристика трения. Однако при дальнейшем увеличении скорости появляется убывающая характеристика, что объясняется уменьшением амплитуды вибраций («глубины зацеплений»), площади контактов и времени касания.

Взаимодействие микровыступов шероховатых поверхностей при скольжении длится весьма короткое время. Даже при обычных в практике скоростях скольжения оно измеряется в микросекундах. Отсюда следует, что элементарный акт касания тел при трении качения и скольжения шероховатых поверхностей имеет характерные черты удара.

8.4. Теория трения Э. И. Адировича и Д. И. Блохинцева

В связи с вопросом о роли явлений удара в процессах трения значительный интерес представляет теория трения, разработанная Э. И. Адировичем и Д. И. Блохинцевым [366]. К сожалению, эта теория осталась мало известной, хотя она является, по-видимому, единственной вполне строгой физико-математической теорией трения.

Авторы рассматривают идеальный случай сухого трения двух шероховатых абсолютно упругих тел, силы взаимодействия между которыми имеют консервативный характер. В работе показано, что при относительном движении таких тел возникают диссипативные силы трения, имеющие падающую характеристику. Рассеяние энергии при этом происходит за счет упругих волн, которые возникают при взаимодействии выступов трущихся поверхностей; это взаимодействие имеет характер коротких импульсов —

*) Скольжение также сопровождается вертикальными вибрациями ползуна, который можно рассматривать как тело, опирающееся на небольшое число выступов.

ударов. Упругие волны распространяются от поверхности скольжения внутрь трущихся тел, где они рассеиваются.

Гипотеза генерации упругих волн представляет собой новую идею в теории трения шероховатых и весьма упругих тел. Второй ценной чертой работы является то, что в ней впервые дается ответ на вопрос о физической природе зависимости сил трения высокоупругих тел от скорости.

Кратко расскажем о модели трения, рассматриваемой авторами, и о полученных ими выводах.

Упругое тело I , занимающее полупространство $z > 0$, движется в направлении Ox (рис. 285) с постоянной скоростью v относительно другого упругого тела II , занимающего полупространство $z < 0$. Поверхности Σ_1 и Σ_2 , находящиеся «в контакте», в действительности отделены малым расстоянием вследствие действия отталкивательных сил. Микрогеометрические профили обеих поверхностей имеют одинаковые выступы, строго регулярно распределенные по осям.

Действующие силы можно аналитически описать периодическими функциями $\sigma_1 = \sigma(\bar{r}_1)$ и $\sigma_2 = \sigma(\bar{r}_2)$ в плоскостях Σ_1 и Σ_2 с периодом $2l$, равным периоду шероховатости, а также функцией $\bar{f}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2)$, выражающей зависимость сил от расстояния.

Сила, с которой бесконечно малая площадка $d\Sigma_2$ действует на бесконечно малую площадку $d\Sigma_1$, определяется уравнением

$$dF = \sigma(\bar{r}_1) \sigma(\bar{r}_2) \bar{f}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) d\Sigma_1 d\Sigma_2,$$

а внешнее напряжение, приложенное к телу I ,

$$\bar{S}^z(\bar{r}_1) = \sigma(\bar{r}_1) \int \sigma(\bar{r}_2) \bar{f}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) d\Sigma_2.$$

Это уравнение справедливо лишь в том случае, если относительной

скоростью тел I и II можно пренебречь. Если же тело II движется относительно тела I со скоростью iv (i — единичный вектор в направлении Ox), то σ_2 является функцией не r_2 , а $\bar{r}' = r_2 - R$, где $R = ivt$ есть некоторая неподвижная точка в плоскости Σ_2 .

Для абсолютно упругих (абсолютно твердых) тел

$$\bar{S}^z(\bar{r}_1, vt) = \sigma(\bar{r}_1) \int \sigma(\bar{r}') \bar{f}(\bar{r}_1 - ivt - \bar{r}') d\Sigma_2.$$

В дальнейшем соответственно свойствам рассматриваемой модели величина $\bar{S}^z$ и ее составляющие по осям x, y, z , как периодические функции $\left(T = \frac{2l}{v}\right)$, выражаются в виде рядов Фурье.

Для выяснения вопроса о возникновении диссипативных сил в связи с зависимостью кинетической энергии от скорости скольжения решается уравнение движения упругого тела ($z < 0$) при заданных величинах $\bar{S}$. Это решение показывает, что в результате взаимодействия тел I и II во время скольжения возникают упругие волны, проникающие внутрь тел.

Таким образом, внутри взаимодействующих тел распространяется поток энергии, равный мощности, рассеиваемой вследствие трения. С физической точки зрения представляет интерес мощность q , рассеиваемая при

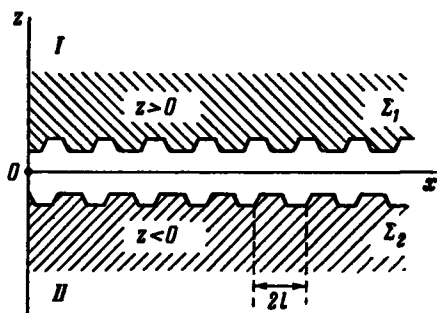


Рис. 285. Модель трущихся поверхностей по Адировичу и Блохинцеву.

перемещении тела II на расстояние $2l$. Такой процесс, время которого $< 10^{-4}$ сек, периодически воспроизводится. Исследование уравнения для плотности потока энергии $\tilde{q}$ упругих волн, генерируемых при скольжении на пути $2l$ и рассеивающихся в материале фрикционной пары, показывает, что $\tilde{q}$ не зависит от скорости v скольжения. Поэтому сила трения

$$f_{\tau} = \frac{\tilde{q}}{v}, \quad (\text{IX}, 13)$$

т. е. сила трения (на 1 см^2) обратно пропорциональна скорости. После преобразований величины $\tilde{q}$ силу трения удастся выразить в виде следующего двучлена:

$$f_{\tau} = \frac{1}{\sqrt{\rho \mu} v} \frac{1}{T} \int_0^T f_a^2(vt) dt + \frac{1}{\sqrt{\rho (\lambda + 2\mu)} v} \frac{1}{T} \int_0^T f_p^2(vt) dt; \quad (\text{IX}, 14)$$

здесь ρ — плотность, μ — модуль упругости, $f_a(vt)$ — напряжение среза на 1 см^2 плоскости Σ_1 , возникающее как результат взаимодействия поверхностных слоев в момент времени t , когда $R = ivt$, $f_p(vt)$ — давление на 1 см^2 плоскости Σ_1 .

Авторы приближенно оценивают нижний и верхний пределы скоростей, ограничивающих применение этого уравнения, и приходят к заключению, что нижний предел скоростей для стали

$$v \gg 1 \text{ см/сек};$$

верхний предел

$$v \ll C_t \sim C_l,$$

где C_t и C_l — скорости поперечных и продольных упругих волн, $C_t = 3 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$.

Отмечая интерес работы Адировича и Блохинцева как теоретического исследования, нельзя упускать из виду степень соответствия ее выводов опыту.

В отсутствие смазки сила трения реальных шероховатых тел может рассматриваться как результат упругих и неупругих взаимодействий выступов твердых поверхностей. О соотношении этих двух категорий процессов можно судить, например, по результатам работы В. А. Семенов [383], исследовавшей методом вынужденных колебаний механизм трения стальной пары. Из этой работы, как и из многих других [357, 384], вытекает, что нелинейные составляющие сил трения между весьма упругими телами всегда, по-видимому, играют крупную роль.

Действительно, условия описанных выше экспериментов Ахматова с дифракционными решетками и напильниками близки к модели трения Адировича и Блохинцева как с точки зрения высокой упругости стали и стекла, так и с точки зрения строгой регулярности микрогеометрического профиля поверхности. Тем не менее в этой работе было показано, что переход от квазинепрерывного контактирования к прерывному характеризуется появлением возрастающей характеристики трения. Это указывает на то, что если в подобных условиях трения шероховатостей и происходит генерация упругих волн, то удельный вес такого процесса мал по сравнению с нелинейными процессами взаимодействия выступов поверхностей.

Можно, однако, предполагать, что в условиях квазинепрерывного контактирования ($\gamma < 1$), когда его частота лежит в ультразвуковом

диапазоне, «упругая волновая составляющая» трения благодаря пропорциональности энергии волн квадрату частоты существенно возрастает.

Отсутствие экспериментальных подтверждений падающей характеристики трения нельзя рассматривать как опровержение гипотезы Адировича и Блохинцева о генерации упругих волн в процессах трения шероховатых упругих тел. Этот вопрос целесообразно рассмотреть в свете экспериментальных данных, характеризующих явления удара упругих тел.

8.5. Явления удара в процессах трения

В центре внимания многочисленных работ, посвященных проблеме трения, находится изучение элементарного микроскопического акта взаимодействия шероховатых поверхностей при их контакте и скольжении.

Понятие «контакта» твердых тел не имеет общепринятого точного определения *). Будем считать, что контактируют те участки твердых поверхностей, которые удалены друг от друга на расстояния, не превышающие суммы радиусов действия их молекулярных полей. Сумма проекций всех этих областей взаимодействия на плоскость раздела фаз соответствует «фактической площади контакта» для данной фрикционной пары. С точки зрения такого определения физическая природа сил взаимодействия твердых тел, находящихся «в состоянии контакта», изменяется от взаимодействия конденсированных фаз (по Лебедеву — Лифшицу) на «больших» расстояниях, порядка сотен ангстрем, до атомарной адгезии твердых поверхностей, сопровождаемой образованием объединенной кристаллической решетки, при взаимодействии между атомами на «малых» расстояниях порядка десятых ангстрема.

Одной из важнейших характеристик элементарного акта трения является время, протекающее от момента возникновения контакта до его ликвидации. Нетрудно подсчитать, что «средняя продолжительность жизни» контакта во многих самых обыденных условиях трения скольжения и качения составляет 10^{-5} — 10^{-6} сек [92]. В течение 1 мсек, следовательно, протекает сложный акт образования и разрыва контакта. В микрообласти контакта возникают мгновенные давления очень большой величины в специфических условиях больших скоростей, а нередко и больших температур, происходит деформация поверхностных слоев металлов. Процесс, таким образом, имеет ясно выраженный характер удара.

Этот вывод имеет существенное значение для понимания физической природы процессов трения несмазанных поверхностей. В частности, например, становится ясным, что удар макроскопических тел при надлежащем учете условий подобия экспериментов может служить моделью микропроцессов контактирования шероховатых поверхностей. Основываясь на этой точке зрения, мы рассмотрим некоторые физические характеристики упругого и неупругого удара в применении к микропроцессам трения.

Представляет, например, интерес в связи с теорией трения Адировича и Блохинцева выяснить, как велика энергия, рассеиваемая в виде упругих колебаний при ударе упругих тел.

*) Выражение «контакт твердых тел» обычно применяется в весьма общем смысле слова для обозначения всех видов взаимодействия твердых тел и характеристики весьма различных (электрических, оптических и других) физических свойств переходной области двух соприкасающихся твердых фаз. Огромный физический материал, касающийся проблемы контакта твердых тел, нуждается в систематизации и обобщении, а явления контакта — в дальнейших исследованиях.

Расчеты Сен-Венана [385] привели к заключению, что потери энергии при ударе, не сопровождающемся остаточными деформациями, целиком определяются возникновением и поглощением упругих волн. Эту точку зрения разделял и ряд других исследователей. Эксперименты, однако, не подтвердили этого мнения. Более того, Рэлей [386] в результате исследования колебаний, возникающих при соударении двух шаров равного радиуса, показал, что отношение R энергии упругих колебаний к энергии системы до удара $R = \frac{u}{50c}$, где u —

относительная скорость сближения тел, c — скорость звука в исследуемом материале (для стали $c = 5000$ м/сек). Таким образом, например, при $u = 5$ м/сек R для стали имеет порядок величины $2 \cdot 10^{-5}$.

Как показал, однако, В. В. Райковский [387], R сильно зависит не только от материала, но и от формы тел. Так, для случая удара шара о массивную плиту, принимаемую за полубесконечное тело, $R \approx 0,5 \sqrt{\frac{u}{c}}$, что при $u = 5$ м/сек дает, например, для резины $R = 0,15$, а для стали $R = 0,015$. Таким образом, рассматривая трение шероховатых тел как особый вид их ударного зацепления, необходимо при оценке величины R считаться с формой тел. Следует также учитывать число зацеплений — ударов на единицу поверхности в единицу времени *).

Энергия упругих колебаний как при ударе, так и при трении рассеивается, превращаясь в тепловую. Это происходит за счет упругого гистерезиса материала при многократных отражениях ударных волн сжатия и растяжения от фазовых границ взаимодействующих тел **).

Учитывая все изложенное, мы приходим к заключению, что потери энергии на излучение упругих волн в реальных условиях трения относительно малы. Можно, однако, предполагать, что они не пренебрежимо малы и в некоторых условиях трения,

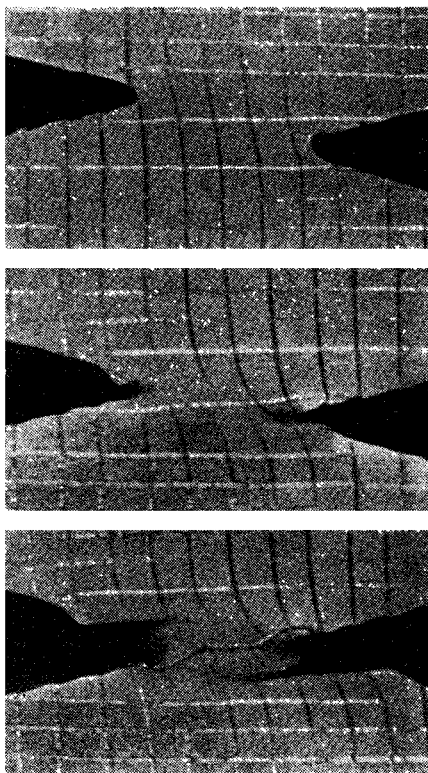


Рис. 286. Три стадии последовательно развивающейся деформации среза металлического контакта. Фотографии получены методом сетки на модели контакта. «Ползун» (верхнее тело) смещается справа налево; величины смещений относятся друг к другу как 0,09 : 0,21 : 0,35. На последней стадии сдвиг происходит как «качение» по упрочненному узелку материала.

*) Если принять интервал шероховатости по обеим осям поверхности $\lambda = 0,06$ мм (8-й класс), то число выступов на 1 см^2 будет приблизительно равно 10^4 ; при скорости скольжения в несколько метров в секунду число микрозацеплений на 1 см^2 в 1 сек имеет порядок величины 10^6 .

**) Необходимость учета явлений упругого гистерезиса материала в балансе потерь энергии при ударе была экспериментально доказана В. В. Райковским [387].

оставаясь неявной функцией процесса трения, оказывают заметное влияние на форму кривой зависимости сил трения от скорости.

С ростом скоростей соударяющихся тел и увеличением энергии удара процессы упругих деформаций отходят на второй план, уступая первое место процессам пластических деформаций и течений.

Согласно расчетам Боудена и Тейбора ([186], стр. 258), энергия удара, необходимая для возникновения пластической деформации при ударе, пропорциональна r^3 , где r — радиус шарика (статическая нагрузка, необходимая для пластической деформации, пропорциональна r^2). В связи с этим следует считать, что выступы микрогеометрического профиля поверхностей трения, обладающие весьма большой кривизной, легко подвергаются при ударных зацеплениях пластическому течению.

Элементарный акт деформации металлического мостика при его образовании и разрушении трудно доступен прямому наблюдению и изучению.

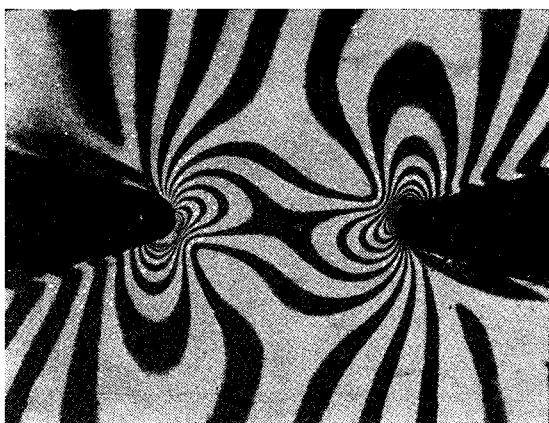


Рис. 287. Изолинии максимальных напряжений сдвига в модели металлического контакта.

Некоторое представление о процессах, предшествующих разрушению металлического контакта, можно составить себе по результатам работы Гринвуда и Тейбора [388], которые изучили развитие упругих и пластических деформаций, а также характеризующие их картины распределения напряжений на модели контакта при ее деформации сдвига (рис. 286 и 287). Как это видно из экспериментов Гринвуда и Тейбора, регистрировавших нормальные и тангенциальные составляющие напряжений, возникавших в модели контакта при деформации сдвига, металличе-

ский мостик и непосредственно примыкающий к нему металл находятся на протяжении всего процесса деформирования в сложно-напряженном состоянии.

Этот сложный процесс неоднократно (Боуден, Крагельский, Епифанов) трактовался как процесс пластического сдвига, протекающего в условиях влияния на него поперечного давления. Н. Л. Галего в лаборатории Б. И. Костецкого при исследовании явлений схватывания металлов весьма наглядно зарегистрировал методом микрокиносъемки процессы образования и разрушения контактов.

К сожалению, исследованию удара в связи с процессами трения почти не уделялось внимания. Исключение составляет работа Боудена и Тейбора [186], значительная часть которой посвящена изучению поведения смазочных слоев при ударе. Было установлено, что в случае незамкнутых систем смазочный слой при ударе выдавливается из зазора. При этом в смазочном слое возникают большие скорости течения и сдвига; максимальное давление, пропорциональное $V \sqrt{\frac{\tau}{\eta}}$, где η — коэффициент вязкости, может достигать многих тонн на 1 см^2 , а температура — нескольких тысяч градусов.

Пока не произошло термической дегенерации смазочного слоя, пластические деформации поверхностных слоев металла могут происходить через смазочный слой без его разрушения.

По данным Ахматова, полученным методом маятника, граничные слои твердой стеариновой кислоты при их блокировке в межфазной щели способны выдерживать без разрушения ударные давления во много тонн на 1 см^2 . При этом сильно возрастает напряжение среза этих слоев, — иначе говоря, внутри граничных слоев сдвига нет; коэффициент трения, однако, остается весьма низким. Скольжение, по-видимому, происходит по плоскости легкого скольжения, являющейся плоскостью симметрии граничной системы в целом. Эти результаты хорошо согласуются с результатами Бойда и Робертсона по исследованию механических свойств граничных слоев стеариновой кислоты статическим методом (гл VIII, § 5).

8.6. О факторах, определяющих вид зависимости сил трения от скорости

Физике известен ряд сил, являющихся функциями скоростей; таковы, например, силы, сопутствующие электромагнитным процессам, чрезвычайно распространенным в природе. Если рассматривать трение как особый электромагнитный процесс взаимодействия полей твердых фаз, то зависимость сил трения от скорости могла бы получить естественное объяснение. Однако попытки таким образом трактовать трение пока не дали ощутимого результата.

Следуя традиции и относя силы трения к категории механических сил, которые не зависят от скорости, приходится сделать заключение, что силы трения среди механических сил занимают особое положение, так как в ряде случаев для них обнаружена на опыте зависимость от скорости. Отсюда следует, что эта зависимость определяется не природой сил трения, а имеет вторичное происхождение, связанное с условиями взаимодействия поверхностей. Выше уже отмечалось, что процессы, лежащие в основе этих взаимодействий, весьма разнообразны и сложны.

Следует различать первичные и вторичные эффекты, определяющие вид зависимости $f = \varphi(\dot{x})$. К первичным эффектам относятся процессы, являющиеся результатом прямых взаимодействий на площадках контакта, к вторичным — все явления, происхождение которых связано с наличием третьей промежуточной фазы, разделяющей поверхности трения (пленки и слои различной природы, свойств и происхождения).

И. В. Крагельским ([357], стр. 28) предложена особая система классификации актов взаимодействия (касания) поверхностей при трении, разносторонне учитывающая геометрические, механические и другие факторы. Мы воспользуемся следующей схемой.

Первичные эффекты, определяющие величину сил трения и их зависимость от скорости, можно разделить на процессы первого и второго рода — упругих и неупругих (пластических) деформаций. И те и другие могут иметь прерывный (периодический) или квазинепрерывный (апериодический) характер.

Процессы второго рода (нелинейные) целесообразно также разделить на две группы: прямого (без изменения температуры) и косвенного (путем изменения температуры) влияния величины скорости на пластические деформации. Эти процессы будем называть «изотермическими» и «адиабатными». В реальных условиях первые протекают при незначительном изменении температуры, а вторые — в условиях замедленного отвода тепла. Поэтому они являются «квазиизотермическими» и «квазиадиабатными».

Квазиизотермические («атермические») процессы характеризуются увеличением сопротивления пластическим деформациям (увеличение пределов упругости, текучести, прочности) при увеличении скорости и возрастающими характеристиками трения.

Квазиadiaбатным («термическим») процессам сопутствует повышение температуры при увеличении скорости, уменьшение сопротивления деформациям и падающая характеристика трения. Повышение температуры может быть настолько значительным, что наступает плавление поверхностных слоев металла в области контакта и его пластические деформации сменяются вязким течением; трение может приобрести при этом характер гидродинамического.

Таким образом, изотермические и адиабатные процессы в отношении их влияния на характеристику сил трения антибатны друг другу.

Разделение нелинейных процессов на указанные группы отнюдь не является строгим, так как характеризующие их признаки (например, возрастание или убывание сопротивления сдвигу при увеличении скорости)

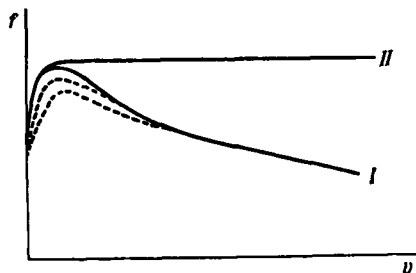


Рис. 288. Характеристика силы трения при малых скоростях скольжения.

не являются безусловными. Следует иметь в виду, что в частных случаях наблюдалось и обращение приведенных выше зависимостей: например, увеличение сопротивления пластическим деформациям при увеличении температуры.

Сложность рассматриваемых явлений объясняется, кроме того, невозможностью на практике разделить изотермические и адиабатные процессы деформаций: в реальных условиях на изотермическую, «основную» зависимость, например, предела пластичности от скорости накладывается его термическая

функция. Тот или иной процесс может преобладать в определенном интервале скоростей и в зависимости от условий трения (интенсивное охлаждение или теплоизоляция). По-видимому, нередко может устанавливаться и равновесие линейных и нелинейных составляющих сил трения.

Изучение зависимости $f = \varphi(\dot{x})$ в большом диапазоне скоростей, охватывающем много порядков величин (10^{-9} — 10^5 см/сек), показывает, что

в различных областях шкалы скоростей вид зависимости $f = \varphi(\dot{x})$ может быть качественно различным. Так, например, независимость сил граничного и ювенильного трения зеркальных металлических поверхностей от скорости (порядка м/сек) при очень больших скоростях (700 м/сек), как это показал Боуден, сменяется падающей характеристикой сил трения.

Особенно интересна зависимость сил трения от скорости в области очень малых скоростей, в частности, при прохождении скорости через нуль, что соответствует моменту начала скольжения и переходу от статического трения к кинетическому. Эти явления для чистых зеркальных стальных поверхностей при малых скоростях скольжения до 10^{-9} см/сек изучили в нашей лаборатории Д. М. Толстой и Р. Л. Каплан. Ими установлено ([356], стр. 113, 126), что при скоростях скольжения порядка 10^{-9} — 10^{-3} см/сек в обычных условиях скольжения, т. е. без демпфирования микроколебаний, нормальных к поверхности скольжения, характеристика силы трения в области ультрамалых скоростей имеет максимум (рис. 288,

кривая *I*). Однако при достаточно сильном демпфировании нормальных микроколебаний, роль которых была вскрыта в работах К. А. Кудинова ([357], стр. 260), наблюдается [379] исчезновение падающей ветви характеристики (рис. 288, кривая *II*). Неоднозначность кривой в начальной стадии (ср. пунктирные кривые) связана с влиянием длительности неподвижного контакта на силу трения.

На основе приведенных представлений возможен качественный анализ наблюдаемых на опыте конкретных форм зависимостей. Так, например, независимость сил трения от скорости в некоторых случаях можно рассматривать как сложение двух зеркально симметричных характеристик противоположных знаков. Физический смысл перехода от независимости сил трения от скорости к возрастающей характеристике (при возникновении прерывности контакта поверхностей) можно трактовать как переход от преимущественно «упругого» трения к преобладанию нелинейных процессов пластических сдвигов (смятий), пластических течений и разрывов.

Характеристики трения, имеющие минимумы и максимумы, были описаны многими авторами [357]. На рис. 289 приведена одна из таких характеристик для стальной пары [92]. Ввиду отсутствия смазки кривая в целом определяется первичными эффектами взаимодействия стальных поверхностей. Возрастающая ветвь, видимо, связана с квазиизотермическим увеличением сопротивления пластическим деформациям, а падающий участок — с уменьшением этого сопротивления по мере роста температуры.

Подводя итоги, нетрудно видеть, что зависимость сил трения от скорости не только теоретически, но и экспериментально изучена еще очень недостаточно. Ограниченность сведений в этой области существенно осложняет решение многих инженерно-технических задач, так как соответственная литература (см., например, [389]) крайне бедна исходными данными.

§ 9. ЗАВИСИМОСТЬ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ ОТ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ СМАЗКИ

Уже а priori ясно, что строение молекул, определяя структуру и физические свойства смазочного слоя, должно иметь большое влияние на параметры трения. Опыт показывает, что это влияние распространяется на все виды и режимы трения со смазкой, от гидродинамического до рубежного режима граничного трения. На этом основании можно утверждать, что сила трения является структурно-чувствительной функцией взаимодействия фаз (смазки и твердых поверхностей) при их соприкосновении и относительном скольжении.

Зависимость гидродинамического трения от структуры молекул явным образом выражается через вязкость смазки: строение молекул влияет на величину «структурной вязкости», а последняя определяет гидродинамические параметры процесса, в том числе тангенциальные силы сопротивления относительному скольжению.

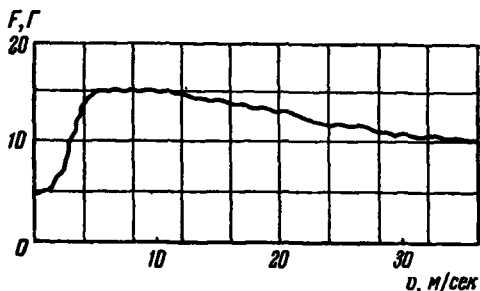


Рис. 289. Зависимость силы трения скольжения от скорости для стальной пары, записанная непосредственно в системе координат «сила трения — скорость».

Проявления структурно-молекулярной чувствительности граничного трения разнообразнее, глубже и сложнее. Например, при полной неизменности структуры молекулы замена лишь одного из ее радикалов другим может повлечь за собой кардинальные изменения всех характеристик граничного трения. Удалось обнаружить замечательное явление строго закономерного изменения граничного трения с изменением длины полярных цепных молекул. Имеются, наконец, явления, сопутствующие граничному трению, объяснение которых следует искать в переходе молекул от одной изомерной формы к другой — в процессах, вообще говоря, столь трудно уловимых, что в других условиях (в объеме) для этого требуется применение чувствительных методов инфракрасной и рамановской спектроскопии.

Работы, касающиеся зависимости трения от структуры молекул смазки, весьма немногочисленны.

9.1. Исследования В. Гарди

В. Гарди и в этой области принадлежат первые систематические исследования, сохранившие свое значение до настоящего времени [358, 391]. Гарди изучил статическое граничное трение (μ) стекла, стали и висмута в гомо- и гетерогенных парах как функцию молекулярного веса (длины цепи) представителей гомологических рядов нормальных парафинов, жирных кислот и спиртов. Он применял сферические тщательно уравновешенные ползуны (линзы) и в связи с этим считал, что граничные слои смазки мономолекулярны.

Было показано, что коэффициент трения является линейной убывающей функцией молекулярного веса M и соответственно длины углеродной цепи L :

$$\mu = b - aM.$$

При этом для одного и того же гомологического ряда, но для различных материалов (сталь, стекло, висмут) в гомогенных парах прямые $\mu = f(M)$ имеют одинаковые угловые коэффициенты a и различные значения начальных ординат b (рис. 290). Такой ход кривых раскрывает физический смысл постоянной b . Очевидно, что при $M = 0$ (отсутствие смазки) величина $\mu = \mu_0 = b$ выражает коэффициент статического трения чистых поверхностей и зависит только от свойств твердого тела.

В случае гетерогенной фрикционной пары, например сталь — висмут, составляющие которой в гомогенных парах характеризуются константой b_1 (сталь — сталь) и b_2 (висмут — висмут), константа b выражается как среднее арифметическое: $b = \frac{b_1 + b_2}{2}$; следовательно,

$$\mu = \frac{b_1 + b_2}{2} - aM.$$

Исследуя зависимость $\mu = f(M)$ для одной и той же фрикционной пары, но в различных гомологических рядах (жирных кислот, спиртов и парафинов), Гарди получил кривые, приведенные на рис. 291, из которых видно, что для различных гомологических рядов угловые коэффициенты прямых различны. Если сравнить кривые для различных твердых тел и смазочных веществ, то зависимость $\mu = f(M)$, по Гарди, может быть выражена уравнением

$$\mu = b_0 - d - aM,$$

где b_0 зависит только от твердых тел, а d и a — только от химической серии. Величина aM , по-видимому, относится к углеродной цепи, а параметр d —

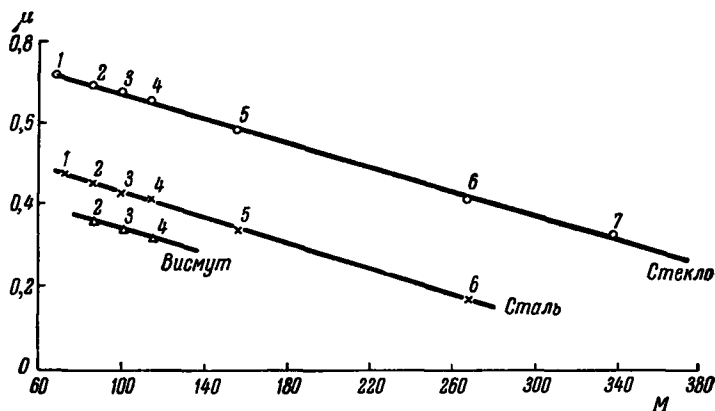


Рис. 290. Зависимость коэффициента статического трения от молекулярного веса смазки, нанесенной в виде тонкого граничного слоя; 1 — пентан; 2 — гексан; 3 — гептан; 4 — октан; 5 — ундекан; 6 — нонадекан; 7 — тетракозан.

к конечной группе молекулы; последнюю формулу можно написать тогда в следующем окончательном виде:

$$\mu = b_0 - d - c(N - 2),$$

где N — число углеродных атомов.

Параметр c представляет собой декремент коэффициента трения, определяемый атомами углеродной цепи. Он совершенно не зависит от природы твердых тел, оставаясь постоянным для столь различных тел, как стекло, сталь и висмут. Он, однако, по Гарди, не является неизменным свойством углеродного атома в метиленовой цепи, а определяется природой конечной группы молекулы.

Гарди пишет: «По-видимому, при достаточной длине цепи исчезает поле и трение, следовательно, отсутствует. Это действительно мы и наблюдали в следующей форме: при наименьшем тяговом усилии, которое мы только могли осуществить, происходило скольжение».

Подобное явление по аналогии с термином «сверхтекучесть» можно назвать «сверхскользкостью» поверхностей (§ 12).

Например, при смазке рицинолеиновой (оксиолеиновой) кислотой, жидкой при температуре опыта, тангенциальное усилие, равное собствен-

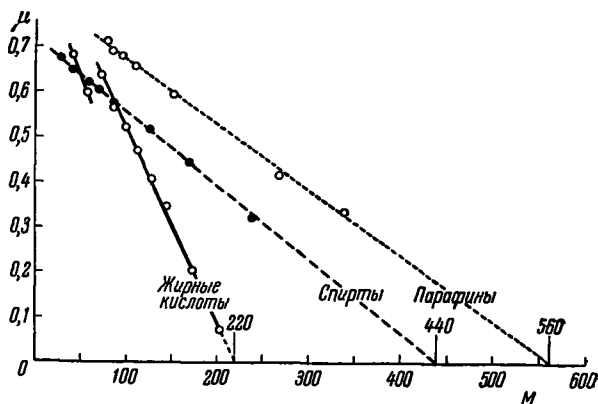


Рис. 291. Зависимость коэффициента статического трения от молекулярного веса смазки. Трение стекла по стеклу (сферический ползун на плоской поверхности). Мономолекулярные слои.

ному весу легкой алюминиевой пластинки (0,6 г), вызывало весьма медленное скольжение «самого тяжелого ползуна» [392]. В подобных условиях, по Гарди, можно наблюдать как бы самопроизвольные перемещения ползуна, вызванные незначительными неточностями совмещения подлежащей ползуну плоской поверхности с горизонтальной плоскостью.

Если произвести экстраполяцию прямых $\mu = f(M)$, то можно найти молекулярные веса веществ, для которых μ должен был бы равняться нулю. Таким путем мы получили:

1) для жирных кислот $M \approx 190$, что соответствует ундециловой кислоте ($C_{10}H_{21}COOH$; $M = 186$);

2) для спиртов $M \approx 323$ (докозанол $C_{22}H_{45}OH$; $M = 326$);

3) для парафинов $M \approx 400$ (октакозан $C_{28}H_{58}$; $M = 394$).

Гарди отмечает, что измерение статического трения в области весьма малых его значений, близких к нулю, затруднительно, так как переход к скольжению происходит рывком, а точность его установки не была достаточной для таких измерений. Твердые смазки, которые по своему молекулярному весу должны были бы занять место ниже оси абсцисс в области отрицательных значений μ , в действительности характеризуются весьма малыми положительными значениями. Таким образом, прямые $\mu = f(M)$ должны иметь точку перегиба.

Гарди приводит следующие приближенные данные для стали:

Тетракозан	$\mu = 0,085$
Лауриновая кислота	$\mu = 0,031$
» (пленка по- лучена полировкой)	$\mu = 0,026$
Пальмитиновая кислота	$\mu = 0,029$
Стеариновая кислота	$\mu = 0,023$
Среднее арифметическое для перечисленных кислот	$\mu = 0,027$

9.2. Исследования Боудена, Тейбора и Сисмана

Боуден и Тейбор ([186], стр. 176) повторили эксперименты Гарди и подтвердили линейный характер зависимости. Опыты производились для стальной пары при относительно высоких давлениях и малых скоростях скольжения, что исключало гидродинамическую составляющую «смешанного» трения и обеспечивало его граничный режим. Оценки толщины смазочного слоя в работе не приводятся. В случае жирных кислот наблюдалось плавное скольжение. Жидкие при температуре опыта спирты и парафины обуславливали скачкообразное движение ползуна, что несколько осложняло измерения. Для определения величины μ использовались периоды слипания (фаза прилипания в «stick — slip»-процессе), что соответствовало статическому трению.

Все полученные кривые (рис. 292) имеют точки перегиба и, начиная с некоторого значения молекулярного веса M_m , идут параллельно оси абсцисс: коэффициент статического трения для всех исследованных веществ не зависит от молекулярного веса и близок к 0,1 ($\mu = 0,07$). Полученный результат для парафинов довольно близок к цифре (0,085), приведенной В. Гарди; для кислот различие составляет $0,07 : 0,027 = 2,6$.

Если из кривых Боудена и Тейбора найти молекулярные веса, соответствующие точкам перегиба кривых (рис. 292), то получаются значения: для жирных кислот $M_m \approx 107$, для спиртов $M_m \approx 225$, для парафинов $M_m \approx 300$. Этим молекулярным весам ближе всего соответствуют вещества:

- 1) валериановая кислота C_5H_9COOH ; $M = 102$;
- 2) тетрадециловый спирт $C_{14}H_{29}OH$; $M = 230$;
- 3) генийкозан $C_{21}H_{44}$; $M = 294$.

Из этих результатов следует, что все представители гомологического ряда нормальных карбоновых кислот, начиная уже с пятого члена *) (валериановой кислоты), обладают одинаковой фрикционной активностью.

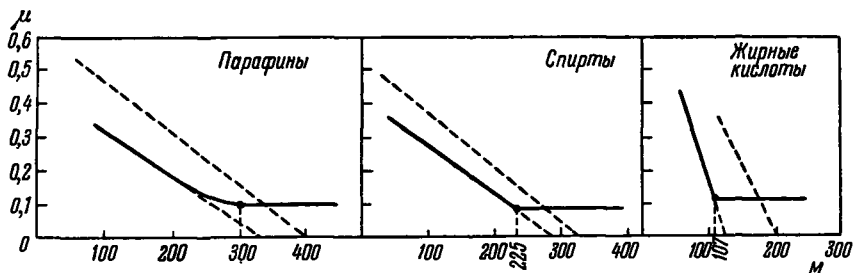


Рис. 292. Зависимость коэффициента трения от молекулярного веса смазки по Боудену и Тейбору; пунктир — по Гарди.

Это кажется странным, тем более, что имеется ряд экспериментальных данных, противоречащих такому заключению.

Требует также объяснения одинаковая фрикционная активность неполярных парафинов, начиная с генийкозана ($C = 21$). Кроме того, и самый факт фрикционной активности неполярных углеводородов нуждается в обсуждении.

Падающая линейная часть кривых $\mu = f(M)$ не вызывает сомнений ввиду совпадения результатов Гарди и Боудена: угловые коэффициенты прямых, как это видно из рис. 290, в пределах погрешностей наблюдений соответственно равны. Что же касается неравенства начальных ординат, то оно может получить объяснение с точки зрения различий в природе и структуре стали, использованной в этих работах.

Ценным подтверждением и развитием результатов, полученных Гарди, является работа Сисмана [351], стр. 110). Этот автор тщательно изучил скольжение стального шара (диаметр 1,25 см; $v = 0,01$ см/сек) по стеклу, покрытому мономолекулярными слоями полярных веществ. Исследовалась зависимость коэффициента кинетического трения μ_k от числа N углеродных атомов в цепях членов данного гомологического ряда. Были изучены гомологические ряды аминов жирного ряда, их галоидопроизводных, жирных кислот, спиртов, фторалькановых кислот (общая формула $F_3C(CF_2)_xCOOH$) и их производных.

На рис. 293 в качестве примера одной из полученных (весьма близких друг к другу) зависимостей $\mu_k = f(N)$ приведена кривая для жирных кислот. Из нее видно, что линейное падение величины μ_k при увеличении N

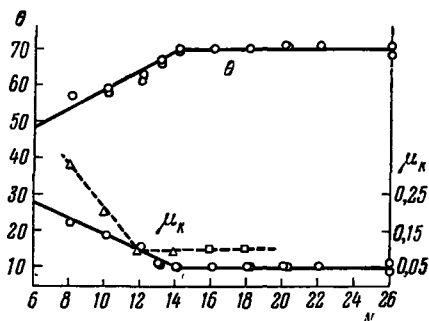


Рис. 293. Данные Сисмана (кружки), Гарди (треугольники) и Самешима (квадратики) [393].

*) По Гарди — с двенадцатого члена (лауриновой кислоты).

заканчивается лишь на 14-м члене гомологического ряда (миристиновая кислота), а горизонтальная часть кривой соответствует $\mu_k = 0,05$.

Сисман параллельно с измерениями μ_k измерял краевые углы θ смачивания поверхностей трения йодистым метиленом (как стандартной жидкостью). Полученные результаты очень интересны: как видно из рис. 293, θ линейно растет и при $N = 14$ (т. е. при той же длине цепи, как и μ_k) становится постоянным.

Уменьшение μ_k и увеличение θ с увеличением длины цепи (т. е. с увеличением расстояния между твердыми фазами) могут получить объяснение с точки зрения гипотезы (§ 11.4) «остаточного поля» твердой фазы, действующего «через» граничный слой в пределах определенного для данной фазы радиуса действия q . Из данных Сисмана для стекла и жирных кислот q получается равным около 20 Å. В пользу указанной точки зрения говорит и другой интересный результат измерений Сисмана: предельное значение μ_k (для больших N) оказалось одинаковым для жирных кислот, аминов и спиртов ($\mu_k = 0,05$).

Работа Сисмана содержит богатый фактический материал (в частности, и по механической прочности монослоев), не приведенный здесь за недостатком места. Она подтверждает результаты экспериментов В. Гарди, а также, что отмечает и сам автор, теоретические представления Гарди о молекулярном механизме скольжения граничных смазочных слоев.

9.3. Анализ экспериментальных результатов

Полученные Гарди, Сисманом и Боуденом результаты представляют существенный интерес с различных точек зрения. Прежде всего эти результаты затрагивают самое существо вопроса о молекулярном механизме граничного трения. Достаточно полное их объяснение было бы почти равнозначно объяснению механизма граничного трения.

Переходя к обсуждению, предварительно подчеркнем очевидный смысл всякого систематического эксперимента по изучению граничных эффектов (трение, адгезия граничных слоев, прочность их на сжатие и т. д.), в котором последовательно осуществлены измерения для членов данного гомологического ряда. Такие эксперименты представляют собой, в сущности, исключительный по тонкости метод изменения расстояния между взаимодействующими фазами на величину, кратную постоянному параметру углеродной цепи. Например, последовательный переход в гомологическом ряду от *n*-пропионовой кислоты к *n*-стеариновой эквивалентен изменению расстояния между фазами с 7,2 до 45 Å с разделением этого интервала на 15 ступеней, отличающихся друг от друга на 2,52 Å.

Трактовка результатов Гарди и Боудена требует также общей, но вполне определенной точки зрения на физическую природу и происхождение сил граничного трения. Обращаемся к этому вопросу.

Акт адсорбции полярной молекулы твердой поверхностью представляет собой результат взаимодействия собственного поля молекулы с полем активного центра конденсированной фазы. В результате адсорбции локальное поле адсорбционного центра искажается и ослабевает. Это ослабление поля, если пользоваться, например, электростатическими представлениями теории поляризации диэлектриков, аналогично связыванию части истинных зарядов поляризационными. В итоге адсорбционного взаимодействия в общем случае сохраняются, во-первых, «остаточное поле» конденсированной фазы и, во-вторых (например, в случае вертикально ориентированных цепных молекул с активным радикалом на одном из полюсов), парциальное поле

атомных групп молекулы, непосредственно в акте адсорбционного взаимодействия не участвующих. В интересующем нас случае жирных кислот, спиртов и парафинов этим парциальным молекулярным полем является поле дисперсионных (лондоновских) сил метильных (и метиленовых) групп бездипольного «хвоста» молекулы, ориентированной и адсорбционно связанной вторым своим полюсом.

Из изложенного следует, что при мономолекулярном граничном трении происходит взаимодействие остаточных полей обеих конденсированных фаз и парциальных полей обоих граничных слоев. Сила трения, таким образом, есть тангенциальная результирующая такого взаимодействия.

Эта точка зрения находит экспериментальные подтверждения. Действительно, хорошо известно, что граничное трение явно и сильно зависит от природы твердых поверхностей. С другой стороны, известны также условия, в которых граничное трение различных металлов для различных смазок одинаково и определяется лишь взаимодействием в плоскости скольжения тождественных концевых групп ориентированных молекул.

Рассматривая теперь непосредственно кривые Гарди — Боудена, мы приходим к следующим заключениям.

1) На рис. 294 приведена на основе рис. 290 схема зависимости $\mu = f(M)$ для различных металлов (висмут, сталь), но для одной и той же химической серии смазки (парафины). При этом по оси абсцисс отложена удвоенная длина углеродной цепи, пропорциональная молекулярному весу и выражающая расстояние между поверхностями твердых тел. Из этой схемы видно, что одинаковым трением (μ_1) стальные и висмутовые пары обладают, будучи разделены тождественными углеродными цепями различной длины, иначе говоря, когда их поверхности удалены друг от друга на различные расстояния L_2 (стальная пара) и L_1 (висмутовая пара). Так как $L_2 > L_1$, то отсюда можно сделать заключение, что межфазное поле стальных поверхностей убывает с расстоянием медленнее, чем поле висмутовой пары. Отношение $\frac{L_1}{L_2} = \gamma$ дает относительную характеристику этих полей.

Так, например, если допустить, что тангенциальная реакция (трение) убывает с расстоянием, подчиняясь степенному закону, то

$$(f_T)_{\text{сталь}} = \frac{a}{r^n}; \quad (f_T)_{\text{Ві}} = \frac{b}{r^m},$$

где $m > n$. При $(f_T)_{\text{сталь}} = (f_T)_{\text{Ві}}$ $\frac{a}{r^n} = \frac{b}{r^m}$. Но из измерений следует, что $r^n = L_2$, $r^m = L_1$, откуда

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{b}{a} = \gamma.$$

Если, далее, сравнить трение рассматриваемых двух пар в условиях равного удаления (L_1) твердых поверхностей друг от друга, то эксперимент показывает (рис. 294), что трение стальной пары μ_2 выше трения висмутовой пары μ_1 . Этот результат, подтверждая высказанные выше соображения,

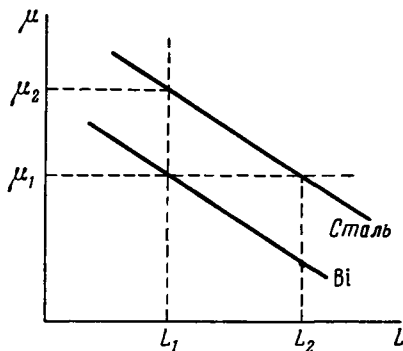


Рис. 294. Схема зависимости μ от длины цепи молекул смазки.

показывает, что для каждого данного значения межфазного расстояния поле стальной пары интенсивнее поля висмутовой пары и что изофрикционные поверхности (поверхности равного трения) для обеих пар находятся на различном расстоянии (L_1 и L_2) от фазовых поверхностей.

Из изложенного следует, что анализ экспериментально найденных кривых $\mu = f(M)$ дает возможность относительного сравнения остаточных полей твердых фаз, а также определяет необходимость особого учета взаимодействия конденсированных фаз в теориях граничного трения (§ 11.4).

2) Рис. 290 показывает, что падение трения на каждое звено метиленовой цепи (атом углерода) в данном гомологическом ряду постоянно и различно в различных гомологических рядах. Величина углового коэффициента

прямых $\frac{d\mu}{dL}$ тем больше, чем больше активность головных групп молекул в ряду: CH_3 ; $\text{CH}(\text{OH})$; COOH . Отсюда следует, что экранирующий эффект углеродной цепи, возрастая с увеличением числа звеньев, определяется влиянием поляризационного характера концевых групп на все звенья цепи.

Далее, из экспериментов Сисмана и Боудена, а отчасти и Гарди следует, что значения μ для всех трех изученных гомологических рядов при достаточно больших значениях длины углеродных цепей одинаково. Этот важный результат указывает на то, что при определенном для каждого вида молекул расстоянии между твердыми фазами достигается полный эффект экранирования их остаточных полей и трение целиком определяется собственным парциальным полем молекул, т. е. полем тождественных для всех трех химических серий метильных (CH_3) концевых групп молекул. В этих условиях, следовательно, трение имеет чисто дисперсионную (лондоновскую) природу.

Кривые $\mu = f(M)$ дают интересную возможность оценить радиусы ρ действия поля твердой фазы для каждого гомологического ряда («радиусы экранирования»). Из данных Боудена для стали $\rho = 25,20 \text{ \AA}$ для парафинов, $\rho = 19,46 \text{ \AA}$ для спиртов, $\rho = 7,12 \text{ \AA}$ для жирных кислот. В этих трех химических сериях углеродные цепи тождественны, поэтому различия в значениях радиуса экранирования ρ следует объяснять атомными группами, непосредственно вступающими в адсорбционное взаимодействие. Нетрудно видеть, что карбоксильный радикал, обладая большим электрическим моментом и значительной энергией ориентационного взаимодействия, обуславливает максимальный экранирующий эффект, в 3,4 раза превышающий относительно слабое экранирующее действие неполярных парафинов (см. ниже).

3) Вследствие полной внутренней компенсации электрических моментов атомных связей ($\text{C} - \text{H}$; $\text{C} - \text{C}$) в метиленовых (CH_2) и метильных (CH_3) группах молекулы парафинов бездипольны и лишены способности к устойчивой вертикальной ориентации на поверхности твердых тел. На этом основании, как известно, неоднократно принималось, что такие молекулы занимают на твердой поверхности лежащее положение. Поэтому обнаруженная Гарди и Боуденом антифрикционная активность подобных веществ, пропорциональная длине их цепи, нуждается в объяснении.

Предположение о поляризации углеродной цепи и возникновении у нее в поле твердой фазы наведенного момента мало вероятно (хотя его нельзя считать полностью исключенным; гл. VIII, § 13). С нашей точки зрения остается лишь одна возможность объяснения, а именно следующая.

Как было показано выше (гл. III, § 3), углеводороды в жидком состоянии или в растворах имеют изомеры различной степени поворотной изомеризации (закрученности). Подобные молекулы представляют собой за-

крученные и изогнутые цепи. Можно предположить, что если за счет слабой ван-дер-ваальсовой адсорбции линейная часть метиленовой цепи расположена тангенциально поверхности, то другая ее часть (закрученная или изогнутая) наклонена к поверхности под некоторым углом (рис. 295 *). Если для данного гомолога среднее значение угла наклона равно φ , а средняя длина изогнутой части цепи λ_0 , то средняя «высота» наклоненной ветви цепи $\lambda = \lambda_0 \sin \varphi$.

Приняв эти представления, можно, далее, допустить, что величина λ пропорциональна длине цепи в гомологическом ряду. При последовательном переходе от одного представителя гомологического ряда к другому расстояние между поверхностями должно изменяться пропорционально молекулярному весу и длине цепи. Если это так, то уменьшение коэффициента трения с длиной цепи для парафинов можно объяснить с той же приведенной выше точки зрения, как, например, и для жирных кислот.

4) Явление «вымораживания» поворотных изомеров при кристаллизации (гл. VIII, § 3) должно иметь место и в процессе формирования граничного слоя полярных молекул (например, жирных кислот), поскольку такие

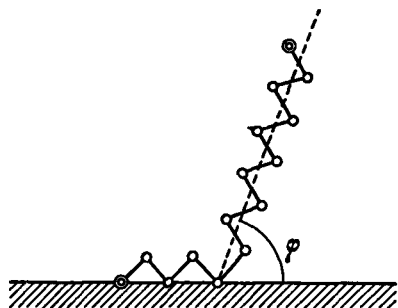


Рис. 295. Возможное положение поворотного изомера на плоскости.

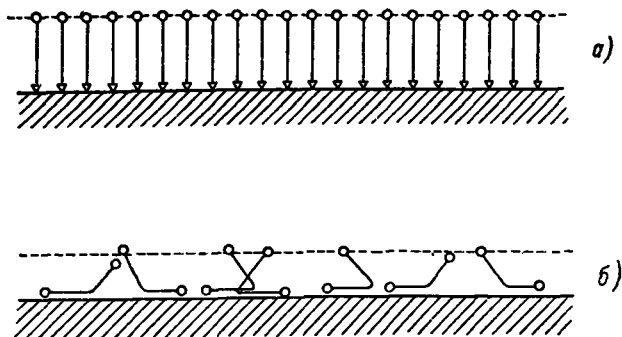


Рис. 296. Схема строения граничных слоев, образованных (а) полярными (жирные кислоты) и (б) неполярными (парафины) молекулами.

слои можно рассматривать как двумерные молекулярные кристаллы. С другой стороны, следует думать, что граничный адсорбционный слой строго регулярной структуры, образованный линейными транс-изомерами полярных молекул, и граничный слой, построенный из различных поворотных изомеров, характеризуемый отсутствием монотонности строения (рис. 296), должны различаться по их антифрикционной способности. Очевидно, антифрикционная способность должна быть выше у первого слоя, имеющего поверхность (плоскость) легкого скольжения более монотонного строения.

*) Такой характер ориентации молекул парафинов аналогичен ориентации полярных молекул, имеющих два активных центра, например молекул олеиновой кислоты (рис. 172, 173).

На основании этих предпосылок можно считать, что латентный период трения (§ 7) объясняется не только «опрокидыванием» неустойчиво ориентированных молекул, как это предположил Гарди, и переходом их с одной поверхности на противоположащую, но и процессами изомерных переходов. Поворотные изомеры, адсорбируясь из объема на твердой поверхности и формируя квазикристаллическую структуру граничного слоя, с этой точки зрения должны постепенно переходить к нормальной транс-конфигурации, характеризуемой минимумом потенциальной энергии. Такой процесс, конечно, имеет свою кинетику, которая и выражается в латентном периоде трения.

В заключение отметим, что Г. И. Фукс ([356], стр. 99) также подтвердил результаты, полученные В. Гарди, но осуществил это для *растворов* жирных кислот в различных растворителях.

Для Г. И. Фукса осталась, однако, неясной «причина снижения статического трения с удлинением молекулы жирной кислоты», потому что это снижение наблюдается «в равной степени у первых (после масляной кислоты) членов гомологического ряда и у кислот выше пальмитиновой и стеариновой». Он связывает объяснение эффекта Гарди с действием карбоксильной группы и, в частности, считает, что «цепочки из 4—5 групп CH_2 уже достаточно для того, чтобы экранировать действие карбоксильной группы». Объяснение результатов Гарди, Боудена, Сисмана и Фукса с точки зрения такой гипотезы действительно невозможно. На основании своих измерений Г. И. Фукс считает, что «увеличение смазочной способности жирных кислот с возрастанием длины их молекул обусловлено соответствующим увеличением расклинивающего давления» (по Б. В. Дерягину).

По поводу работы Г. И. Фукса можно сделать следующие замечания.

а) Весьма ценно подтверждение того, что эффект Гарди наблюдается не только для индивидуальных веществ, но и для их растворов в различных растворителях.

б) Различия в толщинах граничных слоев ([356], стр. 105, рис. 5), образованных растворами данного члена гомологического ряда в различных растворителях, могут объясняться различиями строения граничных слоев, в формировании которых принимают участие как молекулы жирной кислоты, так и молекулы растворителя. Последние могут заполнять дефекты структуры граничного слоя, образованного в порядке селективной адсорбции главным образом молекулами жирной кислоты. По нашему мнению, такие слои можно рассматривать по аналогии со «скелетными пленками» Ленгмюра (гл. XI) в состоянии заполнения их «пор» чуждыми молекулами различного строения и различной величины.

в) Мы считаем, что для объяснения эффекта Гарди нет необходимости привлекать представления Б. В. Дерягина о расклинивающем давлении тонкого слоя *жидкостей*. Если подобное объяснение еще возможно diskutieren по отношению к системам (растворам), изученным Г. И. Фуксом, то оно совершенно непригодно по отношению к граничным слоям, образованным высокомолекулярными жирными кислотами и обладающим кристаллическим строением и высокой упругостью формы. По нашему мнению, результаты, полученные Г. И. Фуксом, так же как и результаты Гарди, Боудена и Сисмана, могут быть объяснены с точки зрения гипотезы остаточного поля твердых фаз (см. также § 11.4).

Подводя итоги вышеизложенному, следует сказать, что влияние на параметры граничного трения строения молекул смазки, а также физико-химических процессов его изменения во время трения еще мало изучено. Здесь мы находимся у порога обширной, труднодоступной, но интерес-

ной и важной области граничных явлений аллотропии, изомерных превращений и полиморфизма, к которым весьма склонны органические компоненты смазки. Эти структурные трансформации молекул главным образом определяются их адсорбционным адаптированием в поле конденсированной фазы. В процессе трения, однако, течет и ряд других процессов более глубоких изменений, новообразования и распада молекул смазки, связанных с явлениями термического распада, катализа и прямых химических реакций, например окисления.

§ 10. РУБЕЖНЫЙ РЕЖИМ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ

10.1. Первичные явления граничной смазки

Граничное трение в рубежном режиме течет при таком состоянии поверхностей металла, когда плотность молекул в адсорбционном слое не достигает еще значения, соответствующего конденсированному состоянию слоя. В этих условиях, следовательно, на твердых поверхностях имеются лишь одиночные адсорбированные молекулы смазочной фазы или их изолированные пакеты. Таким образом, этот режим трения заключен в пределах между трением ювенильных поверхностей и трением при наличии монослоя «третьей фазы» в состоянии максимальной поверхностной концентрации.

В случае металлов пленки окислов, как известно, выполняют смазочную функцию *). Например, появление на поверхности полированной стали тончайшей оксидной пленки, соответствующей образованию первых граней кристаллических решеток окислов, еще не дающих цветов интерференции (побежалости), обуславливает сильный экранирующий эффект: коэффициент ювенильного скольжения $\mu_0 = 6 \div 1$ падает до $\mu = 0,8 \div 0,5$ (рис. 264). В указанном смысле к трению окисленных поверхностей применимо, следовательно, понятие граничного трения и его рубежного режима.

Однако обычно, особенно в технике, под граничным трением (смазкой) и сопутствующими ему явлениями понимается трение при наличии тонкой пленки органической смазки, внесенной произвольно. Поэтому ниже мы рассмотрим главным образом те явления, которые выражают переход от трения окисленных, но физико-химически чистых поверхностей к собственно граничному режиму трения при наличии цепных молекул активных смазок, например жирных кислот.

В указанных условиях рубежный режим граничного трения может определяться или мгновенным состоянием поверхностей в процессе адсорбционного созревания слоя, или устойчивым адсорбционным равновесием при низкой объемной концентрации адсорбируемых молекул в газовой или жидкой фазе, граничащей с твердой поверхностью. В этих случаях разъединение поверхностей осуществляется за счет одиночных адсорбционных островков ориентированных полярных молекул при одновременном наличии или металлических контактов, или островков неполярной среды (в случае двухкомпонентной смазки, например, — раствора полярного вещества в неполярном растворителе).

Ввиду малой механической прочности (грузоподъемности) как ненаасыщенного адсорбционного слоя полярных молекул, так и слоев неполярного вещества коэффициент трения в таком рубежном режиме обычно

*) Представляют интерес и остаются неизученными полупроводниковые и диэлектрические свойства пленок окислов на металлических поверхностях.

бывает относительно высоким (рис. 264), а трение с точки зрения его механизма — «смешанным», т. е. одновременно «металлическим» и граничным. Та или другая составляющая этого режима может преобладать в зависимости от степени насыщения монослоя, а трение по его характеру приближается или к трению сухих физико-химически чистых окисленных поверхностей, или к граничному. Количественно процесс определяется отношением поверхности трения S_1 , занятой полярными молекулами, к поверхности S_2 , свободной от них: $\alpha = S_1/S_2$. Согласно, например, Дево, при адсорбции олеиновой кислоты на поверхности стекла полный смазочный эффект достигается уже при $S_1/S_2 = 1/3$.

Для металлических поверхностей некоторые данные, касающиеся величины α , можно извлечь из измерений М. Л. Смолянского [394], исследовавшего по идее Б. В. Дерягина трение в условиях развивающегося процесса адсорбции полярных молекул в неполярной среде. Следует указать также на работу Роу [395], который, развивая работы Боудена, получил путем нагревания в высоком вакууме ($2,5 \cdot 10^{-8}$ см рт. ст.) металлические поверхности в состоянии, близком к ювенильному. Трение (после охлаждения) было очень высоким — металлические поверхности полностью схватывались. При этом было показано, что присутствие очень малых количеств чистого пара смазочного вещества (например, жирной кислоты) предотвращает схватывание.

10.2. Латентный период граничного трения

Неравновесность граничного трения в рубежном режиме тесно связана с кинетикой адсорбции полярных молекул, что позволяет ожидать изменения параметров трения со временем. Эти явления, составляющие наиболее характерную черту рубежного режима граничного трения и получившие название латентного периода, были открыты и исследованы В. Гарди ([9], стр. 694). Латентный период статического трения, таким образом, заключается в том, что при наличном смазочном составе полярных молекул коэффициент трения, начиная с некоторой относительно большой величины, медленно падает со временем. Время от момента нанесения смазки до наступления устойчивого состояния и было названо Гарди латентным периодом.

Гарди пишет: «Латентный период может обуславливаться тем, что скользящее тело опускается или поднимается в смазывающей жидкости до тех пор, пока нагрузка не сделается равной капиллярному давлению (Лесли), или же тем, что происходит ориентация молекул смазывающего вещества в поле притяжения твердого тела. Легко, однако, решать этот вопрос с помощью шара, который благодаря своей форме погружается в смазывающее вещество сразу. Латентный период ориентации молекул был обнаружен только для смазочных веществ, концы молекул которых неодинаковы, каковы, например, органические кислоты. Нормальные углеводороды, молекулы которых симметричны, не показывают латентного периода. Уже одно это является достаточно убедительным доказательством того, что молекулы ориентированы своей длинной осью под прямым углом к плоскости». Если бы они лежали плашмя на поверхности твердого тела, то трудно было бы подыскать объяснение тем различиям величины латентного периода, которые наблюдаются для различных веществ.

Латентный период изменяется от нескольких минут до нескольких часов. Величина латентного периода зависит от ряда факторов: от способа

нанесения смазки, природы полярных молекул, свойств твердой поверхности, от температуры и движения среды. В табл. 12 приведены данные,

Таблица 12

Изменение латентного периода граничного трения T в зависимости от способа нанесения смазки *)

Вид смазки	I способ		II способ		III способ		Устойчивое значение коэффициента статического трения μ
	μ	T , мин	μ	T , мин	μ	T , мин	
Каприловая кислота	0,57	60	0,26—0,44	10	0,45	5	0,34
Гептиловая кислота	0,50	45	0,31—0,46	10	0,48	5	0,40
Октиловый спирт	0,59	15	0,47—0,54	10	0,54	5	0,52

*) I способ: поверхность обильно смазана, после чего немедленно ставится ползун; II способ: до соприкосновения поверхности находились во взаимодействии с жидкой смазкой в течение трех часов; III способ — тот же, что и способ II, но вместо жидкой смазки были применены ее пары.

характеризующие влияние первых двух факторов. При втором и, особенно, третьем способе нанесения смазки процесс адсорбционного созревания слоя почти заканчивается еще до соприкосновения поверхностей, поэтому латентный период короток. Если почти одновременно нанесена смазка и посажен ползун, упомянутый процесс проходит все фазы своего развития и поэтому латентный период относительно велик.

Особый интерес вызывает наличие латентного периода трения в случае поверхностей, предварительно долгое время находившихся в соприкосновении с парами смазки. На основе данных адсорбционной кинетики можно не сомневаться, что это время (3 часа) является достаточным для образования на обеих поверхностях насыщенных мономолекулярных адсорбционных слоев. Если это так, то чем же следует объяснить наличие «добавочного латентного периода»? Очевидно, в адсорбционном слое после его насыщения протекают особые процессы изменения его структуры, приводящие к понижению трения. Например, можно было бы предположить, что молекулы непосредственно вслед за актом адсорбции совершают колебания, изменяя при этом со временем характер своей ориентации, например угол наклона осей молекул. Известно, однако, что периоды колебаний молекул очень малы, тогда как добавочное латентное время имеет порядок десятков минут.

Основой для объяснения этих явлений может, по-видимому, служить выдвинутая В. Гарди гипотеза о наличии двух классов молекул: 1) устойчиво адсорбированных и при этом «правильно» ориентированных, например карбоксильной группой к металлу, и 2) неустойчиво адсорбированных и «неправильно» ориентированных, например метильным радикалом к металлу. Прямым следствием такого предположения является заключение о переходах (опрокидывании) молекул, неправильно ориентированных, путем поворота их на 180° , к состоянию устойчивой ориентации. На возможность спонтанного опрокидывания молекул указывал также Ленгмюр (гл. XI, § 2).

Таким образом, латентный период граничного трения складывается из двух фаз: времени адсорбционного созревания слоя и времени молекулярной переориентации в нем.

Добавочный латентный период наблюдается при соприкосновении поверхностей, покрытых мономолекулярными слоями, т. е. в условиях, когда молекулярный обмен с объемной фазой полностью исключен, так как адсорбционные слои находятся в непосредственном соприкосновении. Теория Гарди объясняет добавочное время латентного периода переопрокидыванием молекул *на месте*, что требует достаточной свободы движения для поворота их на 180° вокруг поперечной оси.

Мы считаем, однако, полезным учесть еще следующие соображения. В указанных условиях возможен переход «неправильно» ориентированных молекул, обращенных своими полярными концами к противоположащей поверхности, на свободные места этой поверхности к состоянию «правильной» и устойчивой ориентации, что статистически должно способствовать понижению μ . Такой процесс перехода молекул энергетически более выгоден, чем их опрокидывание, а следовательно, и более вероятен.

Кроме того, при рассмотрении молекулярного механизма латентного периода трения не следует упускать из виду процессы адсорбционного адаптирования молекул, которые могут выражаться в переходе от одной изоморфной формы к другой, например в переходе поворотных изомеров углеводородов к их линейным формам.

Кинетика латентного периода трения была рассмотрена Б. В. Дерягиным. Он принимает наличие двух упомянутых выше классов молекул, устойчиво и неустойчиво ориентированных при адсорбции, и вводит величину «степени ориентации». «Степень ориентации», завися от относительного числа молекул обоих классов, меняется медленно в том случае, если переходы от одной ориентации к другой, прямо противоположной, маловероятны (при наличии плотной структуры поверхностного слоя и бокового притяжения углеродных цепей молекулы) и если «отрывание» с поверхности с последующим переходом в объемную фазу тех же молекул также маловероятно. В этом случае уравнения кинетики можно написать, по предложению Дерягина, следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= -k_1x_1 + m_1(x_0 - x_1 - x_2) - l_1x_1 + l_2x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= -k_2x_2 + m_2(x_0 - x_1 - x_2) - l_2x_2 + l_1x_1;\end{aligned}$$

здесь x_0 — константа, x_1 — поверхностная концентрация молекул первого класса, а x_2 — второго класса, k_1 — вероятность переходов (для молекул первого класса) в объемную фазу и обратно, m_1 — вероятность заполнения свободного места «правильно» ориентированной молекулой, а l_1 — вероятность непосредственного перехода молекулы из первого класса во второй, т. е. спонтанного «опрокидывания»; аналогичны значения констант k_2 , m_2 , l_2 .

Решение этой системы совокупных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}x_1 &= c_1e^{-\omega t} + c'_1e^{-\omega' t} + D_1, \\ x_2 &= c_2e^{-\omega t} + c'_2e^{-\omega' t} + D_2;\end{aligned}$$

здесь ω и ω' — корни квадратного уравнения

$$(\omega - k_1 - m_1 - l_1)(\omega - k_2 - m_2 - l_2) = (m_1 - l_2)(m_2 - l_1);$$

c_1 , c'_1 , c_2 , c'_2 — произвольные постоянные.

Для состояния насыщения монослоя необходимо, чтобы величина $x_0 - x_1 - x_2$ была мала по сравнению с x_1 и x_2 , а для этого в свою очередь требуется, чтобы m_1 и m_2 были велики по сравнению с l_1 , l_2 , k_1 , k_2 .

Корни приведенного квадратного уравнения при указанных допущениях получают значения:

$$\omega = m_1 + m_2 + \frac{k_1 m_1 + k_2 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \omega' = l_1 + l_2 + \frac{k_2 m_1 + k_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Первый корень выражает быстро текущий процесс адсорбционного насыщения монослоя, второй — медленно протекающий процесс переориентации молекул.

Поскольку латентный период трения может быть объяснен кинетикой адсорбции и реориентации молекул в адсорбционном слое, следует ожидать зависимости его величины от температуры. Гарди обнаружил, что с понижением температуры и уменьшением, следовательно, средней кинетической энергии движения молекул латентный период увеличивается; повышение температуры производит обратное действие.

При исследовании латентного периода трения было обнаружено, что величина его значительно уменьшается при движении (перемешивании) смазочной среды, граничащей с твердой поверхностью. Так, при смазке затоплением (каприловой кислотой) и при непрерывных, но незначительных возвратно-поступательных перемещениях ползуна латентный период уменьшается с 60 до 10 мин. Отсюда следует, что адсорбция течет быстрее при наличии токов смазочной жидкости, заполняющей объем, из которого полярные молекулы адсорбируются твердой поверхностью.

Сравнивая процессы адсорбции в гидростатических и гидродинамических условиях при одних и тех же молекулах и поверхностях и для постоянной температуры, можно прийти к следующему выводу. В гидростатических условиях скорость адсорбции зависит лишь от скорости диффузии молекул в тонкий слой смазки, граничащий с твердой поверхностью, где концентрация полярных молекул понижена вследствие адсорбции. Смысл гидродинамического адсорбционного эффекта, по-видимому, сводится к подержанию постоянства объемной концентрации адсорбента над твердой поверхностью, несмотря на убыль молекул вследствие адсорбции. Такой процесс наряду с некоторыми другими факторами может способствовать в гидродинамических условиях накоплению полярного вещества на поверхностях трения за длительное время работы фрикционной пары.

Следует иметь в виду, что величина латентного периода может изменяться в значительно более широких пределах, чем это следует из табл. 12. В некоторых работах он был равен нулю, а в других условиях время наступления равновесного состояния измерялось сутками. Это нетрудно понять, учитывая, что латентный период есть одно из проявлений кинетики адсорбции и, следовательно, любое влияние, ускоряющее и замедляющее адсорбцию, скажется и на величине латентного периода трения. Действительно, скорость насыщения адсорбционного слоя зависит от отношения скоростей адсорбции и десорбции. Что касается последней, то она определяется величиной энергии связи между адсорбированными молекулами и поверхностью. Если предположить, что адсорбционный потенциал поверхности по той или иной причине очень сильно возрос, то величина десорбции (вероятность «испарения» адсорбированной молекулы) может сделаться весьма малой, скорость адсорбции сильно возрастет, а латентный период практически будет равняться нулю. Такого рода отношений следует

ожидать на поверхностях твердых тел и, в частности, на поверхностях металла, обладающих особо высокой адсорбционной активностью.

Автором неоднократно отмечалось ([93], стр. 46), что до последнего времени игнорируется и недооценивается крупное и разностороннее значение исключительно высокой физико-химической активности ювенильных поверхностей, возникающих при трении, износе, отделочных операциях, резании и т. д. На основе литературных данных и произведенных автором полуколичественных экспериментов было показано, что скорости адсорбции даже крупных органических молекул на ювенильных поверхностях более высоки, чем на поверхностях, находящихся в состоянии «естественного загрязнения».

Г. И. Епифановым в связи с его исследованием резания металлов были сделаны интересные предположения о значении ювенильных поверхностей при образовании в зоне резания активного водорода и его влиянии на механические свойства металла. Им же при исследовании трения ювенильных поверхностей было показано, что латентный период трения равен нулю. Вероятнее, однако, что в условиях этих экспериментов, когда ползун трибометра, помещенный непосредственно за резцом, скользил по возникающей при резании ювенильной поверхности металла, латентный период трения был настолько мал, что его можно было бы обнаружить лишь с помощью специальных методов измерения.

Как было упомянуто выше, помимо факторов, ускоряющих адсорбцию, мы нередко встречаемся и с прямо противоположными влияниями. Например, по мере понижения температуры и увеличения вязкости смазки все в большей степени затрудняется обмен молекул между поверхностью и объемом, благодаря чему латентный период трения должен возрастать. Так, по-видимому, обстоит дело в случае консистентных смазок, содержащих полярные присадки.

Исследование латентного периода имеет для учения о граничном трении теоретическое и практическое значение. Первое выражается, например, в том, что наличие латентного периода служит одним из доказательств ориентации полярных молекул при их адсорбции на твердых поверхностях и таким образом способствует пониманию молекулярного механизма смазочного эффекта.

Техническое значение латентного периода следует рассматривать с точки зрения механизма закрытия разрывов смазочного слоя при его износе. После разрушения смазочной пленки при встрече (зацеплении) двух выступов профиля и обнажения свободной поверхности металла возникают условия, при которых элементарные участки ювенильной поверхности металла вступают во взаимодействие со смазочной средой. Величина латентного периода, т. е. времени адсорбционного заполнения этих площадок, определяет время регенерации граничного смазочного слоя. Надо, впрочем, заметить, что адсорбция из объема не является единственным фактором ликвидации разрыва смазочной пленки; одновременно течет и процесс «центростремительной» миграции молекул граничного слоя с периметра, ограничивающего область разрушения.

Из вышеизложенного следует, что адсорбционная теория способна объяснить ряд основных явлений, характеризующих граничное трение в его рубежном режиме. Не следует, однако, упускать из виду ограниченность подобной трактовки кинетики трения: имеются наблюдения, которые хотя и не противоречат этой теории, но и не объясняются ею.

Несмотря на очевидный интерес процессов кинетики граничного трения, экспериментальному изучению этих явлений со времени их откры-

тия было уделено мало внимания. Между тем несомненно, что этот путь ведет в целую область пока не изученных и важных явлений поведения сложных молекул органических веществ под действием поля твердой фазы.

§ 11. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ

11.1. Состояние вопроса

Между лабораториями, долгое время систематически изучавшими явления трения и смазки *), нет согласия по вопросу о механизме трения при наличии граничных смазочных слоев.

Например, в лаборатории Б. В. Дерягина трение рассматривается как адгезионный процесс, а граничные слои — как особые термодинамические фазы с особой структурой и свойствами. Для школы П. А. Ребиндера характерно представление пластификации тончайших поверхностных слоев металла активными молекулами смазок, как основного явления, определяющего смазочное действие. И. В. Крагельским была выдвинута идея двойственной молекулярно-механической природы трения; граничным слоям в механизме трения здесь не приписывается значительной роли, а главное внимание сконцентрировано на «объемных» процессах пластического течения металла. Г. И. Елифанов ведущее значение приписывает явлениям сдвига на площадках контакта. Школой Боудена механизм граничного трения рассматривается с точки зрения химической теории образования продуктов реакции между активными компонентами смазок и металлом, когезии молекул смазки и сопротивления смазочных слоев сдвигу (см. ниже).

Среди перечисленных различных точек зрения, по нашему мнению, нет идей, находящихся в непримиримом противоречии. Большинство явлений, положенных в основу представлений различных школ, следует считать реальными физическими процессами, действительно наблюдаемыми при трении. Таким образом, проблема согласования этих научных направлений может быть решена при условии отказа от нередко выдвигаемых утверждений о подавляющей исключительности или полной универсальности того или иного процесса и при условии определения частных условий, в которых преобладает то или иное явление или их группа. Крайне важно при этом объективно определить соотношение составляющих процесса граничного трения, избежав недооценки какой-либо из них.

Нетрудно, однако, заметить, что в некоторых работах наблюдается тенденция к недооценке или даже игнорированию роли граничных смазочных слоев в процессах трения и смазочного действия. Автор считает это неоправданным с точки зрения теоретических и экспериментальных данных, имеющих в настоящее время, а главное, вредным для дальнейшего развития исследований. Как уже упоминалось, одной из главных задач этой книги является попытка преодолеть эти тенденции, показав, что граничные слои, образованные молекулами ряда полярных веществ, способны одновременно выполнять несколько антифрикционных функций, некоторые из которых сохраняются во всех, в том числе и в самых тяжелых, условиях граничного трения, пока существуют граничные слои.

Наиболее правильный путь к пониманию механизма граничного трения заключается в изучении *процессов* взаимодействия тел при трении

*) Ниже перечислены только некоторые из них.

и лишь во вторую очередь — в изучении конкретных фрикционных систем, характеризующихся тем или иным соотношением развития этих процессов.

Атомные и молекулярные взаимодействия в граничной системе «металл I — смазка — металл II», статистически суммируясь, выражаются рядом непосредственно наблюдаемых механических, физических и химических процессов. Течение их чрезвычайно чувствительно к изменению давления, скорости, температуры и других факторов. Небольшие изменения физических условий динамического взаимодействия компонентов граничной системы (не говоря уже об изменении самих компонентов) имеют последствием изменение молекулярного механизма упомянутых процессов, а следовательно, и сил граничного трения.

К числу этих процессов относятся: а) механические (упруго-пластические) взаимодействия металлов и их оксидных слоев на площадках контакта гребней геометрического профиля в ювенильных условиях соприкосновения и «через» смазочный слой *); б) процессы ван-дер-ваальсовой адсорбции ориентационной или дисперсионной природы, определяющие структуру и механические свойства смазочного слоя в зависимости от количества смазки (толщины слоя), давления, температуры и скорости скольжения; в) процессы межмолекулярных когезионных взаимодействий в виде дипольных, лондоновских, водородных или химических связей, возникающих между молекулами и осложненных двусторонним влиянием на них полей конденсированных твердых фаз; г) химические реакции молекул смазки с металлом, особенно реакции омыления жирных кислот и окисления, свойства продуктов которых, например мыл, способны определять характер трения.

Указанные четыре категории процессов следует считать основными. Ими, однако, далеко не исчерпывается многообразие явлений граничного трения металлов. Рубежные его режимы, т. е. переходы к ювенильному и гидродинамическому трению, характеризуются специфической для них кинетикой адсорбции и химических реакций, процессами разрушений (износа) и регенерации смазочного слоя, перехода от механизма скольжения коллективов молекул, упорядоченных влиянием твердой фазы и связанных с ней, к механизму объемного ламинарного течения (см. ниже). В явлениях граничного трения видную роль могут играть процессы аккумуляции полярных компонентов смазки на поверхностях трения, процессы нивелировки геометрического профиля, а также характер геометрического и кристаллического строения металлической поверхности, определяющий моно- или поликристаллическое строение граничного слоя. Играть роль и процессы внедрения под давлением молекул смазки в устья дефектов строения металла с последующей их миграцией по «внутренним» фазовым поверхностям металла, что приводит к резкому изменению (пластификации) его поверхностных слоев (Рибиндер), а также процессы возникновения атомарных газов (H, O) при термическом распаде смазки, их проникновения в кристаллическую решетку зерен, обуславливающего повышение хрупкости поверхностных слоев металла (Елифанов).

Помимо перечисленных, может быть указан и ряд других физико-химических процессов, сопровождающих взаимодействия поверхностей при трении, в том числе ряд малоизученных химических, механо-химических, электрических и электромагнитных явлений.

*) Как уже отмечалось, эти процессы могут иметь объемный характер.

Все эти процессы и явления не текут, конечно, одновременно. Данная граничная система в постоянных условиях трения характеризуется преимущественным развитием одного или немногих из них.

Выше в связи с рассмотрением структуры граничных слоев (гл. VII, § 7), их механических свойств (гл. VIII, § 2—15) и теорий трения (§§ 4—6) затрагивались и вопросы механизма граничного трения. В последующих параграфах резюмируются основные представления в этой области, а также рассматриваются вопросы, оставшиеся неосвещенными. Это — химическая теория граничного трения Боудена и учет взаимодействия конденсированных (твердых) фаз при граничном трении (трехчленная формула трения). Рассматриваются также те специфические условия граничного трения, когда механизм ламеллярного скольжения заменяется механизмом нематического (нитевого) скольжения.

11.2. Молекулярный механизм граничного трения по В. Гарди

Как уже указывалось, пионером экспериментальных исследований граничного трения и автором физической теории этих явлений был Вильям Гарди [9]. Эти работы и теория (1918—1932 гг.), рассмотренные выше, касаются одной из важнейших групп явлений граничного трения и составляют необходимую часть наших современных представлений о механизме граничного трения.

С точки зрения этой теории полярные молекулы смазки, тициными представителями которых являются жирные кислоты, в результате вандер-ваальсовой адсорбции фиксируются и ориентируются твердой поверхностью, образуя правильный молекулярный часток, частично экранирующий ее поле. Этот эффект в сочетании с большой механической прочностью граничного слоя, имеющего кристаллическое строение, и с образованием единой метильной плоскости легкого скольжения обуславливает снижение трения.

Теория граничного трения Гарди была подтверждена им в хорошо продуманной серии работ (осуществленных в течение 14 лет) для столь разнородных тел, как сталь, висмут и стекло. В этих работах было изучено статическое граничное трение в условиях распределенной и сосредоточенной нагрузки для большого числа полярных и неполярных веществ, была изучена кинетика трения, открыт эффект зависимости граничного трения от длины углеродной цепи полярных молекул, сопоставлены силы трения и адгезии, исследован ряд многокомпонентных смазок и т. д. Эксперименты, произведенные Гарди, сделали его убежденным сторонником дальнего действия поля твердой фазы, образования мультимолекулярных адсорбционных слоев *), обладающих высокой антифрикционной активностью.

Мы считаем, что теория Гарди правильно выражает важнейшую категорию явлений граничного трения, имеющих техническое значение. Она не является упрощенной, как полагает Боуден, а, представляя собой первый шаг в развитии теории граничного трения, выдвигает ряд необходимых фундаментальных представлений, оставляя одновременно полную свободу для дальнейшего их обогащения и развития. Именно в этом направлении и протекало после работ Гарди развитие учения о граничном трении. Тот же Боуден подтвердил ряд фундаментальных результатов,

*) Не следует забывать, что в период работ Гарди общепринятой была теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, принимавшая радиус действия твердой фазы в несколько ангстрем.

полученных Гарди, и занялся с большим успехом разносторонним учетом явлений, характеризующих свойства и поведение на поверхности металлов граничных слоев, впервые изученных Гарди, а также изучением процессов в поверхностных слоях металлов, сопутствующих граничному трению.

Автор в его работах и в настоящей монографии также стремился расширить и углубить теорию граничного трения с точки зрения физической природы взаимодействия между молекулами смазки и поверхностью твердой фазы, а также физических свойств цепных молекул. Было показано, что идея дальнего действия поля твердой фазы нашла надежные подтверждения в теории Е. М. Лифшица и экспериментах Абрикосовой и Дерягина (гл. I). Детально рассмотрены механизм формирования мультимолекулярных граничных слоев, их структура в связи со структурой твердой поверхности (гл. VII, § 6), а также физическая природа адсорбционных и когезионных сил, определяющих механические свойства слоев (гл. VII, § 8). Автором в ряде работ было показано, что граничные слои полярных молекул, образованные на поверхности металла (стали) в результате физической адсорбции, обладают высокой упругостью формы (гл. VIII, § 2.1). В связи с этим разработан метод и произведены измерения упругих констант этих слоев (гл. VIII, § 2.5). На основе сопоставления данных структурной механики цепных молекул, имеющих алмазоподобное строение, было показано, что высокая прочность мономолекулярных слоев обусловлена высочайшей упругостью на сжатие метиленовых цепей, деформация изгиба которых связана с возникновением у них электрических моментов (гл. VIII, § 2.12). Сопоставление сил трения и адгезии позволило подтвердить для граничного трения формулу Кулона — Дерягина (гл. VIII, § 2.11), а в теоретической части — объяснить различия в величинах упругих констант на сдвиг и растяжение с точки зрения различий в закономерностях суммирования элементарных сил в том и другом случаях (гл. VIII, § 2.11).

Дальнейшее развитие этого направления исследований граничного трения должно было бы заключаться в изучении зависимости упругих констант граничных слоев от природы металлических поверхностей, длины цепи молекул в гомологических рядах, от температуры, а также от состава многокомпонентных смазок.

11.3. Химическая теория граничного трения Ф. Боудена

Мы уже неоднократно цитировали работы английской школы ученых, возглавляемой Боуденом, которому современное учение о трении обязано многими новыми идеями, остроумными методами измерения и важными результатами [186, 354]. Здесь мы приводим характеристику той группы работ Боудена, которая обосновывает химическую теорию граничного трения.

Грегори, Боуден и Тейбор ([396, 397]; [186], стр. 200) обстоятельно изучили способность металлических поверхностей к химическим реакциям с жирными кислотами (главным образом лауриновой и стеариновой). Авторы разделяют металлы на два класса: 1) не способных (или мало способных) к химическим реакциям; это, помимо золота и платины, Fe, Al, Ni, Cr; сюда же относится стекло; 2) химически активных, к которым относятся лишь Cd, Cu, Zn.

Сталь, по их мнению, в отношении граничной смазки занимает особое положение: сталь и железо являются единственными материалами, для

которых с помощью монослоя жирной кислоты или ее мыла уже достигается эффективная смазка [398].

Из экспериментов авторы делают заключение, что при смазке «активных» металлов жирными кислотами образуются их мыла, определяющие понижение трения. Исследуя эти явления, авторы пришли к таким выводам.

1) Исчезновение смазочного эффекта происходит не при температуре плавления кислоты, а при температуре (более высокой), соответствующей началу размягчения ее мыла *), которая приблизительно пропорциональна числу углеродных атомов цепи (рис. 297).

2) На активных металлах смазочная способность кислот и их мыл примерно одинакова. Реакции омыления жирных кислот при хемоадсорбции происходят с участием оксидной пленки. Присутствие воды и кислорода способствует развитию этих процессов.

3) Жирные кислоты на ювенильных поверхностях металла не эффективны как смазки.

4) Сопротивление скольжению F выражается уравнением

$$F = S [\alpha \tau_M + (1 - \alpha) \tau_L],$$

где S — площадь, несущая нагрузку, α — доля общей площади, где произошло образование металлических мостиков, τ_M — их сопротивление срезу, τ_L — сопротивление сдвигу смазочного слоя. Величина F , таким образом, определяется сопротивлением срезу металлических контактов и сопротивлением сдвигу смазочного слоя.

Только при очень малых давлениях (не более нескольких граммов) в отсутствие металлических контактов трение определяется сопротивлением смазочного слоя. В обычных же условиях оно главным образом зависит от сопротивления срезу металла; τ_L мало по сравнению с τ_M . Следует особо отметить, что Боуден принимает τ_L постоянным для данного вещества, независимо от толщины слоя.

Авторы резюмируют свою точку зрения на механизм смазки активных металлов с жирными кислотами так: «При применении на поверхностях, с которыми они могут реагировать, жирные кислоты легко образуют пленку металлического мыла, обладающую сильной продольной когезией. Металлическое мыло образуется непосредственно на поверхности и хорошо сцепляется с поверхностью. Вследствие высокой продольной когезии и способности выдерживать без разрушения значительные деформации подобные пленки мыла обычно обладают хорошими защитными свойствами; их присутствие на некоторых металлах даже в виде мономолекулярного слоя достаточно для резкого уменьшения металлического контакта поверхностей. На других металлах для этого могут понадобиться значительно более толстые пленки. Они сохраняют свои смазочные свойства при повышении

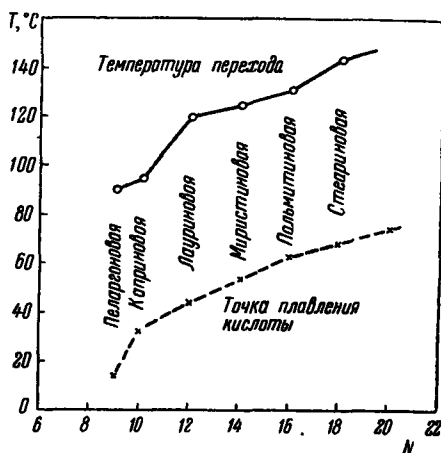


Рис. 297. Зависимость температуры размягчения металлических мыл жирных кислот (верхняя кривая) и температуры плавления жирных кислот (нижняя кривая) от числа атомов C в цепи молекул.

*) Размягчение металлических мыл происходит в некотором интервале температур.

температуры, пока не достигается размягчение мыла. На этой стадии пленка размягчается или плавится, а металлический контакт через пленку возрастает, сопровождаясь увеличением трения и износа. По мере того как пленка мыла теряет свою продольную когезию, ее сцепление с металлической поверхностью ослабевает. Разрушение подобной пленки часто обусловливается ее растворением в окружающем масле.

Следовательно, жирные кислоты являются «хорошими» граничными смазками из-за особых свойств образуемого ими металлического мыла. Имеется также другой путь воздействия металлического мыла на скольжение поверхности. При повышенных скоростях образования вязкой пленки мыла значительной толщины может привести к сравнительно большому разделению поверхностей даже при скоростях, намного ниже тех, при которых можно предполагать возникновение гидродинамической смазки.

На основе цитированных выше работ возникла «химическая теория граничного трения» Боудена с сотрудниками, которой некоторые ученые на Западе склонны приписывать весьма общее значение.

Мы придерживаемся мнения, что, несмотря на несомненный интерес идеи образования при трении металлических мыл, являющихся смазкой, она отражает лишь частную группу явлений граничного трения, способную играть ведущую роль лишь в особых специфических условиях. Что же касается результатов экспериментов и предложенной Боуденом, Грегори и Тейбором их трактовки, то они не свободны от недостатков, некоторые из которых необходимо отметить.

а) Авторами была сделана попытка выяснить роль пленок окислов при смазке металлов жирными кислотами. Пленки окислов удалялись с поверхности металла наждачной бумагой или резцом тремя способами: под водой (А), под маслом (Б) и на воздухе (В). Было показано, что коэффициенты трения при смазке жирными кислотами в случае благородных металлов (не имеющих оксидных пленок), как и следовало ожидать, практически одинаковы. В случае Mg, Cd, Zn, Cu, Fe методы А и В дали низкое значение коэффициента трения, а метод Б — весьма высокое. Отсюда было сделано заключение, что наличие пленок окислов предопределяет химическую реакцию образования мыл, а наличие мыл — уменьшение трения.

Относительно этого вывода по меньшей мере следует сказать, что он не является единственно возможным.

Выше уже отмечалось, что граничные слои окислов на поверхности металлов, несомненно, обуславливают сильный экранирующий эффект, снижая коэффициент трения по крайней мере на один порядок. Поэтому, сравнивая смазочный эффект в двух случаях состояния одной и той же поверхности, «металл — граничный слой жирной кислоты» (слои окислов отсутствуют) и «металл — слой его окислов — граничный слой жирной кислоты», можно сделать и такой вывод безотносительно к образованию мыл: трение в первом случае выше и сопровождается износом, так как выключен наиболее эффективный фактор граничной смазки — оксидные пленки.

б) Эти же соображения должны быть приведены и по поводу заключения Боудена и Тейбора об относительной неэффективности жирных кислот на ювенильных поверхностях. Оставляя в стороне несоответствие этого заключения высокой и разносторонней физико-химической активности ювенильных поверхностей твердых тел, неоднократно показанной с полной очевидностью, следует отметить ряд противоречащих ему работ. Например, Шоу [399] в тщательно выполненной работе показал, что олеиновая кис-

лота на ювенильных поверхностях стали (SAE-1020) и отожженного Al весьма эффективна как смазка, приближаясь в этом отношении к таким содержащим серу смазкам, как гептилмеркаптан и бутилдисульфид. Следует указать также, что согласно наблюдениям Ахматова ([93], стр. 46) скорость адсорбции крупных органических молекул на ювенильных поверхностях стекла весьма значительна.

в) Серьезный недостаток работы — отсутствие контроля качества исследованных поверхностей. Очень вероятно, что даже при единообразном методе обработки *) поверхностей столь различных металлов класс их чистоты был весьма различен. Если это действительно так, то все заключения, сделанные в работе для граничных слоев, толщина которых не обеспечивала нивелировки микрогеометрического профиля **), не являются достоверными, так как в условиях смешанного трения, которое и рассматривают авторы, соотношение площади прямых металлических контактов и контактов при наличии смазочного слоя изменялось и не было учтено.

г) Следует отметить, наконец, что в дискуссии по докладу Боудена и Тейбора на летней конференции 1950 г. Массачусетского технологического института было справедливо указано, что объяснение смазочной способности жирных кислот образованием твердых пленок металлического мыла не согласуется с результатами обстоятельной работы Фривинга [298], показавшего, что температура, при которой полярные вещества теряют смазочную способность, соответствует *температуре десорбции*, а не (более высокой) температуре размягчения продуктов реакции этих веществ с металлом.

Фривинг рассматривает адсорбционный граничный слой, находящийся в равновесии с раствором, содержащим в концентрации c полярное вещество, из которого построен слой. Считая, что одновременно текут два встречных процесса, адсорбция и десорбция, для динамического их равновесия он пишет уравнение

$$\ln \frac{x}{c(1-x)} = \frac{U}{RT} + \text{const.}$$

Здесь x — величина площади, занятой молекулами, U — теплота адсорбции, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Полагая далее, что потеря смазочной способности слоем (критерием чего служит переход от плавного к прерывистому скольжению) наступает, когда поверхностная концентрация молекул падает до определенной величины ($x = a$), можно написать:

$$\ln \frac{a}{c(1-a)} = \frac{U}{RT_t} + \text{const.},$$

где T_t — температура перехода к «stick — slip»-процессу, откуда

$$2,3 \lg_{10} c = -\frac{U}{RT_t} + \text{const.}$$

Таким образом, зависимость $\lg_{10} c$ от $\frac{1}{T_t}$ должна быть линейной. На рис. 298 представлена эта зависимость, полученная Фривингом экспериментально для граничных слоев жирных кислот на поверхности мягкой стали. Аналогичные результаты были получены для большого числа других полярных цепных молекул.

*) В работе не содержится никаких сведений по этому вопросу.

**) Если бы поверхности имели даже наивысший класс 146, то толщина слоя, например, стеариновой кислоты, достаточная для нивелировки профиля, равнялась бы $3 \cdot 10^{-6}$ см, т. е. 15—20 молекулярным рядам.

Эти же графики дают возможность нахождения теплот адсорбции U . В табл. 13 приводим некоторые из полученных Фривингом цифр.

Таблица 13

Вещество	U , ккал/г-моль	Вещество	U , ккал/г-моль
Хлорид октадекановой кислоты	14 500	α -Бром-стеариновая кислота	10 000
Миристиновая кислота	13 000	α -Оксистеариновая кислота	13 500
Стеариновая »	13 000	α -Иод-стеариновая кислота	10 000
Олеиновая »	13 500	Метилстеарат	8 600
Каприновая »	12 500	Этилстеарат	3 900
		н-Бутил	3 200

Автор пишет: «Величины U показывают, что полярные соединения с длинной цепью адсорбируются за счет взаимодействия их диполей с атомами металлической поверхности, а не вследствие химических реакций».

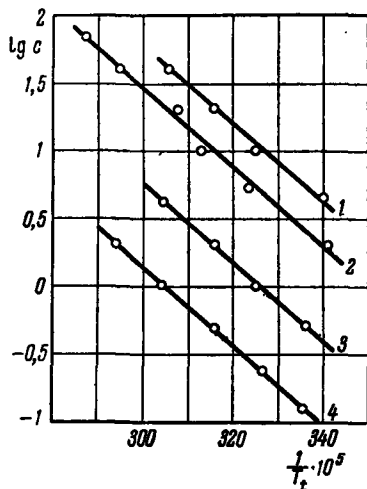


Рис. 298. 1 — каприновая кислота, 2 — олеиновая, 3 — миристиновая, 4 — стеариновая.

д) Полученная Боуденом формула и трактовка входящих в нее величин вызывают следующие замечания. Схема строения граничного слоя, принятая Боуденом (рис. 299), выражает лишь трение мономолекулярных слоев; при достаточном количестве смазки белые пятна внутри граничного слоя *) на схеме должны отсутствовать, так как межфазное пространство непрерывно заполнено смазкой. В связи с этим величину τ_L невозможно считать константой. Она является функцией ряда переменных и прежде всего толщины слоя h , которая в свою очередь зависит от строения микрогеометрических профилей поверхностей и их относительного смещения. Любое «среднее» или «эффективное» значение τ_L будет изменяться в зависимости от качества поверхностей.

Невозможно также считать, что во всех случаях τ_L мало по сравнению с τ_M . Если на протяжении смазочного слоя преобладают малые толщины, то его сопротивление сдвигу может оказаться того же порядка величины, как и τ_M .

Наконец, τ_M и τ_L зависят от скорости v и температуры T . Поэтому

$$F = S [\alpha f_1(v, T) + (1 - \alpha) f_2(h, v, T)].$$

Такое выражение, однако, не представляет практического интереса.

Что касается молекулярного механизма скольжения слоев металлического мыла, возникших на поверхности металла, то Боуден ограничивается лишь самыми общими соображениями: хорошим «сцеплением» мыл с поверхностью и способностью вследствие высокой «продольной когезии

*) Наличие газовых пузырей исключается.

пленки» выдерживать без разрушения значительные деформации. Под термином «продольная когезия пленки», по-видимому, разумеется межмолекулярное взаимодействие параллельно ориентированных углеродных цепей молекул.

По поводу этой общей схемы необходимо сделать следующие замечания. Если молекулы мыл дипольны и на поверхности металла образуют столь же регулярные слои (на что указывают электронографические данные), как молекулы кислоты при их физической адсорбции, то молекулярный механизм скольжения мыльных пленок с точки зрения физической природы действующих сил не отличается от механизма скольжения граничных слоев карбоновых кислот, рассмотренного выше. Скольжение происходит по метильным плоскостям, и силы взаимодействия (трения) имеют,

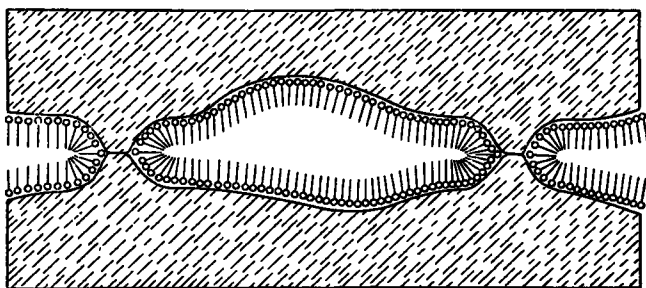


Рис. 299. Схема граничного слоя по Боудену.

следовательно, чисто дисперсионную природу. Те же лондоновские силы определяют и «продольную когезию пленки».

Менее ясен вопрос о прочности связи молекул мыла с металлом. Вряд ли энергия этой связи велика, так как электронный обмен, сопутствующий вступлению металлического иона в химическое соединение, ослабляет его связь с решеткой.

Что касается механических свойств граничных слоев металлических мыл, то, как показали прямые измерения их упругих констант, произведенные в лаборатории автора Л. В. Коплаковой (гл. VIII) на слоях Блуджет — Ленгмюра, они действительно обладают высокой упругостью формы. В основе ее лежат те же структурно-механические свойства метиленовых цепей, которые были рассмотрены выше и которые выражают их весьма высокую упругость на осевое и поперечное сжатие, а также на изгиб.

Нельзя согласиться с Боуденом в том, что мыльные пленки вследствие высокой продольной когезии способны выдерживать без разрушения значительные деформации.

Продольная когезия, или, иначе говоря, взаимодействие между молекулами мыл в граничных слоях, обусловлена относительно слабыми дисперсионными силами и поэтому не может играть роль решающего фактора, определяющего высокую прочность этих слоев, например на раздавливание и вытеснение. Прочность слоев наряду с когезией зависит от энергии адсорбционной связи, а также от исключительно высокой механической прочности самих цепей, т. е. механическая прочность таких слоев преимущественно определяется ковалентными силами между атомами углерода, определяющими величины межатомных расстояний и валентных тетраэдрических углов.

Рассматривая граничные слои металлических мыл как электронографически изученные квазитвердые кристаллические тела, нельзя все же упускать из виду, что при достаточно большой их толщине, превышающей радиус ориентационного действия твердой фазы, должна сказаться смектическая природа этих тел, склонность к независимому от влияния твердой фазы образованию мицелл и фибриллярных структур. В этих случаях, следовательно, твердокристаллическая граничная фаза непосредственно переходит в жидкокристаллическую. Механизм скольжения в отношении природы действующих здесь сил качественно остается тем же — дисперсионным. Взаимодействуют, однако, не метильные (CH_3), а метиленовые (CH_2) группы. Таким образом, скольжение осуществляется между параллельно размещенными цепями практически почти в тех же условиях, как и при смазке жирными кислотами в рубежном гидродинамическом режиме трения.

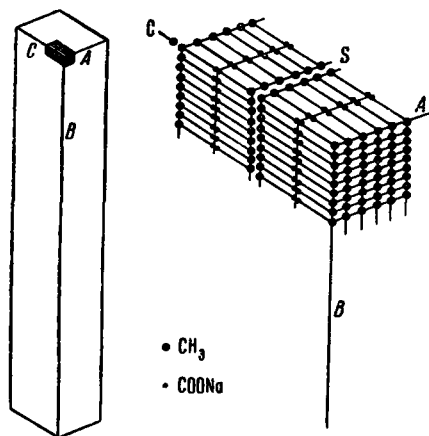


Рис. 300. Схема строения мыльной нити. Углеродные цепи молекул мыла $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COONa}$ перпендикулярны к длине нити B . Плоскости легкого скольжения S параллельны длине нити.

Здесь следует упомянуть о работе Тиссена [400], который показал, что в мыльных нитях, которые мыла легко образуют и которые можно рассматривать с точки зрения фибриллярного строения, углеродные цепи ориентированы нормально к длине нити (рис. 300). Скольжение с наименьшим сопротивлением в такого рода структурах должно происходить в плоскостях соприкосновения метильных групп (S), параллельных длине нити.

Мильн и Кук [401] показали, что фибриллярная структура кальциевых, натриевых и литиевых мыл существенно влияет на реологические характеристики консистентных смазок и, в частности, на коэффициенты трения. Эти результаты были получены путем сопоставления свойств смазок при комнатной температуре и после нагревания (в течение двух часов) до 150°C . Авторы показали, что при этом происходит полное разрушение фибриллярной структуры мыл (рис. 301).

Мильн и Кук [401] показали, что фибриллярная структура кальциевых, натриевых и литиевых мыл

существенно влияет на реологические характеристики консистентных смазок и, в частности, на коэффициенты трения. Эти результаты были получены путем сопоставления свойств смазок при комнатной температуре и после нагревания (в течение двух часов) до 150°C . Авторы показали, что при этом происходит полное разрушение фибриллярной структуры мыл (рис. 301).

Когезионное взаимодействие между молекулами *жирных кислот* представляет собой ван-дер-ваальсовы ориентационные силы между квадрупольными группами димеров, а также лондоновские силы, действующие вдоль параллельно ориентированных цепей молекул между метиленовыми группами. В прямой зависимости от интенсивности этих взаимодействий находятся механические свойства структуры граничного слоя. Не следует при этом упускать из виду, что на взаимодействующие между собой молекулы накладывается силовое поле твердой фазы. Трудно, конечно, сказать, каков механизм этого влияния, но совершенно несомненно, что поле твердой фазы повышает энергию когезионных межмолекулярных связей. Это влияние, пропорциональное напряженности поля, простирающееся на сотни и тысячи ангстрем, монотонно убывает по мере удаления от твердой поверхности и явным образом сказывается в наличии экспериментально наблюдаемых градиентов упругости граничных слоев.

Напомним еще, что в условиях плотной упаковки цепей, когда вращение их, т. е. образование поворотных изомеров, исключено, метиленовые цепи представляют собой системы чрезвычайно высокой упругости.

Первый, ближайший к твердой поверхности мономолекулярный слой следует в связи с вышеизложенным рассматривать как наиболее жесткую систему, являющуюся механически весьма прочной базой мультимолекулярной надстройки граничного слоя. Поэтому всюду, где имеет место относительное скольжение мономолекулярных слоев, оно происходит практически без изгибов цепей, как дисперсионное взаимодействие метильных групп.

В мультимолекулярных граничных слоях в известной мере автономной «архитектурной» единицей их структуры является димерный ряд (листок). Эта автономность димерных рядов выражается в их способности к относительным скольжениям при трении, как целого, и определяется значительным превышением «продольными» когезионными силами (действующими вдоль цепей по их длине) «поперечных» когезионных сил между концевыми метильными радикалами цепей. Такой механизм граничного трения, однако, осуществляется лишь при наличии правильно сформированных единых плоскостей скольжения, т. е. при обязательном условии нивелировки граничной смазки микрогеометрического профиля. В отсутствие этих условий трение (более высокое) мультимолекулярных поликристаллических граничных слоев осуществляется как процесс пластического разрушения (течения) поликристаллического тела.

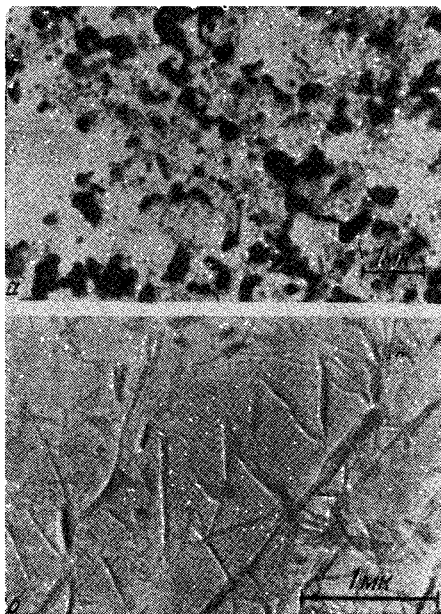


Рис. 301. Структура смазочного слоя кальцовой консистентной смазки до (а) и после (б) нагревания до 150°C , которое вызывает разрушение фибриллярной структуры кальцевых мыл.

11.4. Учет взаимодействия конденсированных твердых фаз в процессах граничного трения

Поля твердых поверхностей воздействуют на физические свойства граничных смазочных слоев, однако этим не исчерпывается их влияние на процессы граничного трения. Можно предполагать, что, например, молекулярные поля двух металлических поверхностей, проходя «через» граничный слой, определяют аттракционное взаимодействие твердых поверхностей. В связи с этим А. С. Ахматов ([356], стр. 93) показал, что необходимо различать и отдельно учитывать ван-дер-ваальсовы силы притяжения конденсированных твердых фаз, с одной стороны, и граничных смазочных слоев, — с другой.

Пусть два металлических монокристалла с параллельными плоскими фазовыми поверхностями находятся на расстоянии H друг от друга, которое меньше радиуса действия сил Ван-дер-Ваальса (рис. 302). Физическая

природа действующих между твердыми поверхностями сил может трактоваться по Лебедеву — Лифшицу с точки зрения взаимодействия нестационарных (флуктуационных) электромагнитных полей твердых фаз, т. е. двустороннего испускания и поглощения электромагнитных волн (гл. I). Зависимость такого рода пондеромоторных сил от расстояния между фазовыми поверхностями определяется соотношением

$$f_M = - \frac{dU_M}{dH} = - \frac{0,013}{H^4}.$$

Лифшицем было показано, что область применимости этой формулы для Ag, например, простирается до значения $H \approx 1$ мк. Примечательно, что эта цифра по порядку величины совпадает с данными Трия [219], а также Гарди [19], стр. 786) для максимальных толщин граничных слоев полярных молекул, при которых еще было констатировано влияние твердой

фазы (металла). Как известно, И. И. Абрикосовой (лаборатория Б. В. Дерягина) удалось для кварцевых поверхностей подтвердить теорию Е. М. Лифшица (гл. I). Силы взаимодействия между конденсированными металлическими фазами, таким образом, относятся к категории сил относительно большого радиуса действия.

Представим себе теперь, что на металличе-

ских поверхностях, находящихся на расстоянии H , имеются кристаллообразные граничные слои толщиной d , образованные, например, димерами жирной кислоты, конечные группы которых находятся на расстоянии r (рис. 302, б). Энергия U_r взаимодействия подобных систем (кристаллов парафинов) весьма обстоятельно рассмотрена А. Мюллером на основе работ Лондона и Кирквуда:

$$U_r = -U_A + U_R.$$

Здесь U_A — энергия притяжения,

$$U_A = -B \sum \frac{1}{r^6};$$

U_R — энергия отталкивания, она определяется взаимодействием атомов водорода и, как показал Мюллер, с хорошим приближением может быть выражена при помощи потенциала отталкивания атомов гелия по Слетеру:

$$U_R = M e^{-er},$$

где M и e — константы. Очевидно, силы взаимодействия определяются производными функций U_A и U_R :

$$f_A = - \frac{dU_A}{dr}; \quad f_R = \frac{dU_R}{dr}.$$

Весьма существенно оценить радиусы действия сил для рассматриваемых систем (металлы — углеводороды). Для притяжения металлических поверхностей, как указывалось выше, этот радиус может достигать

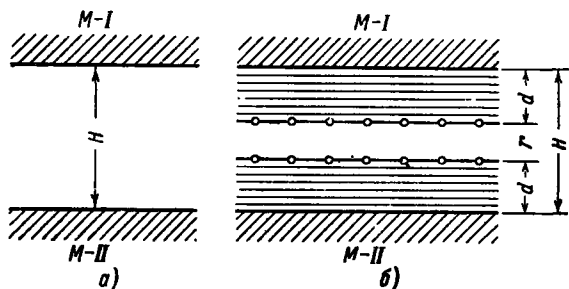


Рис. 302. Металлические поверхности в отсутствие граничного смазочного слоя (а) и при его наличии (б).

5000—10 000 Å, для аттракционных сил граничных слоев, по данным Мюллера (CH₂- и CH₃-группы), он имеет порядок десятков ангстрем, а для сил отталкивания — 2 Å. Таким образом, мы имеем дело с силами «большого», «среднего» и весьма малого радиуса действия.

Если, далее, принять, что электромагнитное поле конденсированных фаз без существенного поглощения и трансформации проходит «сквозь» граничные слои, то полная энергия взаимодействия рассматриваемой системы

$$U = -U_M - U_A + U_R,$$

а сила

$$f = -f_M - f_A + f_R.$$

Сила трения f_T измеряется тангенциальной составляющей интегральной силы взаимодействия: $f_T = \alpha f$, где $\alpha < 1$.

Если оставаться на почве макромеханических аналогий, использованных в теории Б. В. Дерягина, то в силовом многоугольнике Дерягина под силой притяжения следует понимать сумму аттракционных сил конденсированных фаз и граничных слоев $-(f_M + f_A)$. При таком допущении формула Дерягина принимает вид

$$f_T = \mu [\sigma (p_T + p_M) + N],$$

где μ — коэффициент трения, p_T и p_M — удельные силы притяжения граничных слоев и конденсированных фаз, σ — фактическая площадь взаимодействия, N — внешняя нагрузка.

Удельный вес слагаемых в последних трех формулах в различных частных случаях сильно изменяется. Например, при измерении величины адгезии U_R и f_R близки к нулю и адгезия $f = -(f_M + f_A)$ определяется максимумом суммарной силы аттракции.

Очевидно, что внешняя нагрузка уравнивается силами отталкивания конечных групп граничных слоев (атомов водорода); в этих условиях при малых значениях r величиной U_A можно пренебречь (как это и было принято и аргументировано Б. В. Дерягиным). Таким образом, трение в основном определяется силами отталкивания. Однако U_M , f_M и p_M , зависящие от толщины d (которая в обычных условиях граничного трения изменяется примерно от 20 до 1000 Å), могут достигать величины, которую необходимо учитывать. В этом случае, следовательно, $f_T = \mu (\sigma p_M + N)$. Иначе говоря, с указанной точки зрения закон Амонтона $f_T = \mu' N$ строго выполняется лишь при условии, если $p_M = 0$, т. е. в отсутствие смазки и при весьма малых значениях H .

Происхождение пропорциональной зависимости между f_T и N можно понять, если допустить, что уменьшение расстояния между атомами пропорционально N , $-\Delta r = kN$ (гл. VIII, § 10); нагрузки, в пределах которых экспериментально изучена зависимость $f_T = \mu' N$, относительно невелики, а Δr имеет порядок десятых ангстрема. Так как силы отталкивания, а следовательно, и их тангенциальные составляющие, очень быстро возрастают с уменьшением r , то на коротком участке изменений r зависимость $f_R = \varphi(r)$ может быть принята линейной, т. е. зависимость $f_T = \mu' N$ должна выполняться.

Нормальные и тангенциальные силы взаимодействия (адгезионно-когезионные и силы трения) должны зависеть от толщины граничных слоев d ,

как как с ее изменением меняются величины U_M и f_M ; например, при увеличении d сила граничного трения должна падать. Это заключение подтверждается, как известно, многочисленными экспериментальными фактами.

Как вытекает из изложенного, силы граничного трения через величины U_M , f_M , p_M , а также U_A , f_A , p_r зависят от расстояния H между конденсированными фазами, от толщин слоев d_1 и d_2 (которые могут быть не равны) и от расстояния r между конечными центрами молекул граничных слоев. В рассмотренной схеме H , d и r на всем протяжении поверхности взаимодействия были приняты постоянными. Однако по отношению к шероховатым поверхностям с достаточно развитым микрогеометрическим профилем все три величины могут оказаться переменными. Ясно также и то, что все приведенные выше принципиальные физические соображения полностью сохраняют свою силу и в этом случае. Для вычисления сил трения в этом случае остается лишь статистический метод подсчета площадок взаимодействия по ряду их категорий в пределах, в каждом из которых величины H , d и r постоянны.

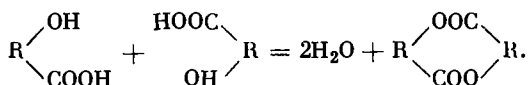
Таким образом, работы Лондона, Кирквуда, Слетера, Казимира, Е. М. Лифшица и особенно Мюллера дают богатый материал для развития физической теории граничного трения, основанный на строгих количественных закономерностях атомных и молекулярных взаимодействий. Такая теория не может ограничиваться учетом сил и игнорировать структуру молекул и слоев, обладающих исключительно интересными механическими и электрическими свойствами (гл. VIII). Задача построения подобной теории является, однако, очень сложной. Все попытки такого рода до последнего времени оставались неудачными.

11.5. Нематический механизм скольжения граничных смазочных слоев

Выше рассматривались граничные слои, образованные молекулами насыщенных углеводородов. Для этих слоев характерен ламеллярный (пластинчатый) механизм скольжения. Иначе обстоит дело с ненасыщенными соединениями, в частности с оксикарбоновыми кислотами. Подобные соединения обладают высокой смазочной способностью *), механизм которой, к сожалению, остается невыясненным. В связи с этим мы считали полезным сопоставить здесь основные данные по физико-химическим свойствам таких молекул.

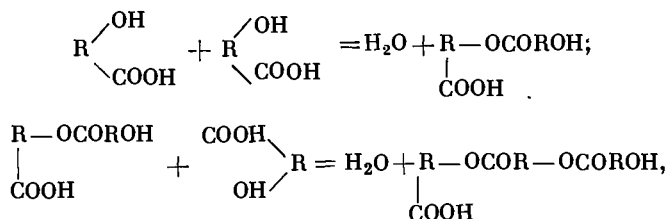
Одноосновные оксикислоты способны к реакциям двух типов: одни из них ведут к образованию замкнутых соединений (лактидов), другие — соединений с открытой цепью (эстолидов) (в этом случае, особенно интересном, могут возникать цепи неограниченной длины и сложных конфигураций).

В первом случае реакция идет по схеме



*) Наглядной иллюстрацией этому могут служить широко известные отличные смазочные качества касторового масла, главной составной частью которого является глицерид (сложный эфир) оксиолеиновой кислоты $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$.

Во втором



и т. д.

Эстолиды представляют собой кислоты и поэтому способны к образованию металлических мыл. Не исключено, что способность соединений эстолидного типа к образованию цепных макромолекул связана с их антифрикционной активностью.

Необходимость изучения ненасыщенных углеводородов с их производными в интересах учения о граничном трении и смазке следует из того факта, что те и другие легко возникают из насыщенных соединений, применяемых в качестве обычных смазок в присутствии кислорода.

В последнее время было установлено (см., например, [103]), что углеводороды парафинового ряда, насыщенных жирных кислот, спиртов и других подобных соединений окисляются уже при содержании кислорода 1%. Решающее значение в этом процессе имеют температура, интенсивность перемешивания и катализаторы, снижающие минимальную температуру начала реакции. Весьма многозначительно, что в качестве катализаторов применяются растворимые в маслах металлические мыла жирных кислот, в том числе мыло железа.

Реакция идет по схеме: углеводород → алкоголь-альдегид (кетон) → кислоты → продукты конденсации и полимеризации. Эта схема в действительности много сложнее, так как вступление кислорода в цепь может происходить одновременно в двух или нескольких местах. Характерной чертой реакции окисления насыщенных углеводородов является образование оксикислот и их производных — сложных эфиров самого разнообразного состава (эстолидов и лактидов), а также пока не изученных весьма сложных веществ.

При длительном граничном трении имеются, по-видимому, все необходимые условия для возникновения из насыщенных углеводородов оксисоединений и их производных: достаточно высокая температура на площадках максимального нагружения, кислород, растворенный в смазке и окклюдированный в металле, и необходимые катализаторы (мыла). При наличии подобных соединений различного типа (в том числе многоосновных и многоатомных кислот) структура смазочных слоев и механизм граничного трения должны иметь свои специфические черты, отличающиеся от описанных выше.

В настоящее время пока нет прямых сведений об этих процессах возникновения при трении ненасыщенных соединений и о характере образуемой ими граничной структуры. Поэтому о механизме трения в подобных условиях можно высказать лишь более или менее вероятные предположения. Так, например, можно думать, что макромолекулы эстолидов, имеющие на полюсах COOH - и OH -группы, фиксируются твердой поверхностью обеими полярными концевыми группами, образуя, таким образом, длинные петли. Возможно также, что макромолекулы адсорбируются одним из полюсов, сохраняя свою линейную нитеобразную конфигурацию. Следует при этом иметь в виду, что нитеобразные молекулы такого типа обладают значительно большей прочностью на разрыв, чем линейные макромолекулы насыщенных соединений, например жирных кислот, так как в первом случае образование макромолекул происходит за счет

химических связей (эфирообразования), а во втором — за счет ван-дер-ваальсовых сил.

Соответственно указанному характеру ориентации макромолекул структура слоя и механизм скольжения должны иметь не ламеллярный, а нематический (нитевой) характер. Действительно, эфирная группа $-\text{OCO}-$, неоднократно повторяющаяся по длине цепи ($\text{COOH}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}-\text{OH}$), дипольна *). Поэтому в случае регулярного строения слоев группы $-\text{OCO}-$ соседних молекул связаны между собой, так же как и в случае насыщенных карбоновых кислот, ориентационными силами.

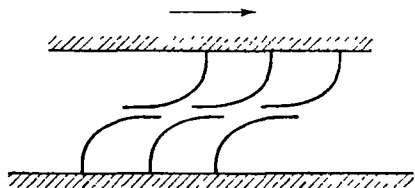


Рис. 303. Схема скольжения граничных слоев, построенных из цепных макромолекул.

Энергия этого взаимодействия, однако, больше, чем в случае квадрупольных карбоновых кислот, так как электрические моменты групп $-\text{OCO}-$

больше электрических моментов димеров карбоновых кислот и имеют величину около 1 дебая. Наличие прочных химических связей между отрезками углеродных цепей по длине макромолекул и дипольных связей между цепями определяет значительную прочность структуры граничного слоя и совершенно исключает ламеллярный (слоистый) механизм скольжения, характерный для насыщенных жирных кислот. Можно думать, что при достаточной длине макромолекул скольжение происходит между параллельными цепями, занявшими наклонное положение под давлением и вследствие трансляции ползуна (рис. 303) **).

Такой механизм скольжения можно назвать «нематическим» (нитевым); он весьма близок к механизму граничного трения при смазке жирными кислотами в его переходном режиме к гидродинамическому трению (§ 12).

Нематический механизм является, по-видимому, той формой молекулярного механизма граничного трения, при которой достигается минимальное трение.

Возможна и другая форма ориентации макромолекул эстолидов — параллельно поверхности металла. В этом случае адсорбционная связь с металлом осуществляется по всей длине молекулы всеми ее активными центрами (OH ; COOH ; $-\text{OCO}-$), а боковые вертикально ориентированные цепи $-\text{CH}(\text{CH}_2)_n$ образуют молекулярный частокот.

Если, наконец, молекулы ненасыщенных соединений имеют боковые цепи и несколько активных центров, как это характерно, например, для многоосновных и многоатомных кислот, то в смазочном слое возникают условия, благоприятствующие образованию ретикулярных (сетчатых) структур с многократными перекрестными связями между цепями. Граничные слои такого рода должны обладать значительной механической прочностью и при наличии насыщенных и неполярных соединений, играющих роль «наполнителей» сетки, представлять собой весьма сложные системы. Сколько-нибудь удовлетворительная смазочная способность у таких слоев может возникать лишь при условии образования единых плоскостей легкого скольжения, например, в виде системы плоских сеток.

*) Ее электрический момент равен 0,73—1,2 дебая.

**) В группе параллельных цепей смежные группы $-\text{OCO}-$ образуют мультиполи, внешнее поле которых практически равно нулю.

§ 12. РУБЕЖНЫЙ РЕЖИМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ТРЕНИЯ (ПЕРВИЧНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ТРЕНИЯ)

Если постепенно увеличивать толщину слоя полярной смазки (жидкой в массе при температуре опытов), например олеиновой кислоты, то в соответствии с диаграммами рис. 264 и 265 трение уменьшается, проходя через все основные его режимы от ювенильного до гидродинамического. При этом, как показывают измерения, минимум трения достигается в области перехода его от граничного к гидродинамическому. Эту переходную область энергетического минимума трения мы будем называть «рубежным режимом гидродинамического трения» *), так как молекулярный механизм, ее характеризующий, заключается в возникновении первичных актов ламинарного скольжения.

Экспериментальным доказательством реальности такого механизма скольжения являются опыты (гл. VIII, § 2), в которых было показано, что при некоторой вполне определенной для данных условий «критической» толщине граничного смазочного слоя наблюдается переход от арифметического к логарифмическому закону затухания свободных колебаний ползуна (например, наклонного маятника).

По мере увеличения толщины мультимолекулярного граничного слоя, образующего правильную кристаллическую структуру, связь между размерными ее рядами в направлении от поверхности твердого тела ослабевает. Это явление выражается в систематическом изменении градиентов упругости таких слоев с увеличением их толщины и должно быть объяснено ослаблением поля твердой фазы по мере удаления от ее поверхности.

На «критическом» расстоянии от твердой поверхности твердокристаллическая граничная структура переходит в жидкокристаллическую смектическую объемную фазу. При отсутствии у последней правильного кристаллического строения и истинной упругости формы она характеризуется тем не менее образованием текстур цепных молекул. Такая текстуризация смазки определяется: 1) палочковидной конфигурацией молекул, 2) склонностью цепных молекул к параллельной ориентации осей и 3) гидродинамическими условиями их ориентации в потоке, в частности при трении. Поведение таких слоев подчиняется законам гидродинамики структурно-вязкой жидкости.

Автор еще в 1949 г. ([5], стр. 134) так характеризовал эти явления: «Мы придерживаемся убеждения, что хорошо известная картина динамической структуры жидкости, содержащей палочковидные молекулы, определяет весьма важный механизм смазки, соответствующий тому рубежному процессу, который выражает переход от граничного режима к гидродинамическому и может быть назван «нематическим механизмом» смазки. Его основные черты определяются образованием непосредственно над адсорбционным граничным слоем, имеющим свойства квазикристаллического твердого тела, целой системы молекулярных нитей значительной длины, расположенных параллельно поверхности слоя. Относительное скольжение двух поверхностей, при наличии между ними упомянутых образований, должно выглядеть как трансляция углеродных цепей друг относительно друга (рис. 304).

Существенные отличия «нематического» скольжения от скольжения граничных слоев заключаются прежде всего в том, что поверхности сколь-

*) Этот режим трения иногда называют также квазигидродинамическим; см., например, [402].

жения в первом случае образованы метиленовыми (CH_2) группами, а не метиловыми (CH_3), как во втором случае. Кроме того, слабость межмолекулярных связей в молекулярных нитях должна приводить при скольжении под нагрузкой, во-первых, к их непрерывным обрывам, а во-вторых, вследствие близости расположения, благоприятной текстуры и склонности к цепообразованиям, — к их непрерывной регенерации. Именно эти процессы обрывов и регенераций нитевидных макромолекул и составляют существо нематического механизма скольжения».

Скольжение в этих условиях следует рассматривать с точки зрения динамического равновесия упомянутых выше двух встречных процессов.

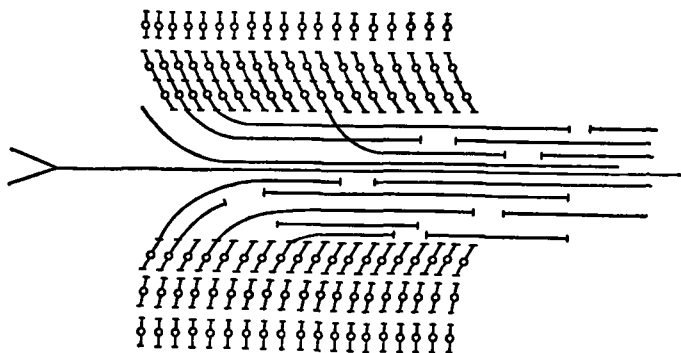


Рис. 304. Схема «нематического» скольжения граничных слоев в условиях рубежного режима смазки.

Минимум трения при переходе от граничного его режима к гидродинамическому, помимо интереса чисто физического, представляет выдающийся технический интерес. По этой причине исследованию рубежного режима гидродинамического трения, именуемого «частично-граничным» или «квазигидродинамическим» (область $I - II - III$ на диаграмме Штрибека, рис. 265), в последние годы был посвящен ряд работ [402—405].

В этих работах было показано, что минимум трения может быть смещен в направлении к началу координат (т. е. достигнут при меньших скоростях скольжения) при внесении в смазку кислот или кетонов. Авторы полагают, что наличие этих веществ способствует образованию структур, подобных структурам «built-up» пленок Блоджет — Ленгмюра, обладающих способностью устойчиво разделять трущиеся поверхности. Толщина граничных слоев при этом не измерялась и молекулярный механизм скольжения не рассматривался. Однако с помощью измерения электропроводности фрикционной пары было показано, что «квазигидродинамический режим» с его минимумом трения возникает лишь при условии образования мультимолекулярных граничных слоев. Было показано, что в случае «истинного граничного режима» сопротивление пленки невелико и имеет порядок нескольких омов. При повышении скорости, но в условиях, когда «истинный» гидродинамический режим еще не был достигнут (в области, следовательно, переходной к нему, соответствующей минимуму трения), электрическое сопротивление становилось очень высоким, больше 10^4 ом. Авторы пришли к заключению, что коэффициенты трения меньше 0,1 могут быть получены лишь при наличии мультимолекулярных граничных слоев полярных веществ.

На рис. 305 приведено изменение коэффициента трения в этой области в зависимости от давления для ряда жирных кислот.

Заканчивая рассмотрение квазигидродинамического режима трения, целесообразно указать на группу разнородных явлений особо легкого скольжения, в основе которых, однако, лежит, как мы полагаем, общий механизм, аналогичный рассмотренному выше скольжению цепных молекул.

Выше мы говорили (§ 9.1), что В. Гарди наблюдал явления чрезвычайно легкого, чуть ли не самопроизвольного скольжения. Реальность таких явлений сверхлегкого скольжения мы можем подтвердить на основании опыта работ нашей лаборатории: Л. В. Пановой для сборки стопы пластин (146 класс), предшествовавшей измерениям констант упругости граничных слоев (гл. VIII, § 2.5), пришлось изготовить специальную оправку — держатель пластин, так как при наложении пластин друг на друга и при наличии на них мультимолекулярных граничных слоев стеариновой кислоты (нанесенных методом Блуджет — Ленгмюра) малейшее отклонение пластин от горизонтального положения вызывало настолько легкое и быстрое их соскальзывание, что их трудно было удерживать на месте.

В обыденной жизни также известен ряд случаев особо легкого скольжения («скользкость» тел). Назовем некоторые из них: скольжение лезвия конька по льду, скользкость слизистых покровов, куска мыла, смоченного водой, пальцев рук, смоченных раствором щелочи, скользкость влажной глины и т. д.

Все перечисленные и подобные им случаи особо легких скольжений могут быть объединены в одну группу по признаку легкого удаления ползуном с поверхности скольжения элементов структуры, весьма слабо или вовсе не связанных между собой. К этому универсальному механизму скольжения весьма близки механизмы «ламельлярного скольжения» графитовых смазок и «нематический механизм» скольжения граничных смазочных слоев в рубежном (с гидродинамическим) режиме трения.

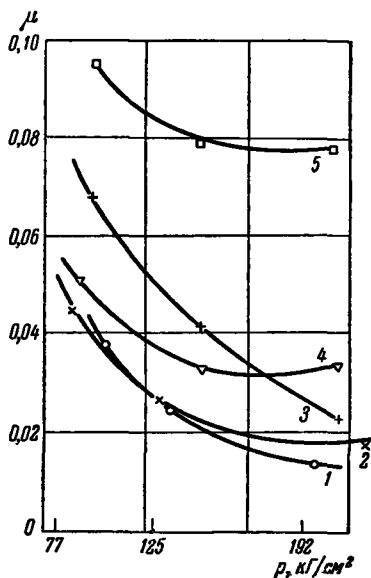


Рис. 305. 1 — карбоновые кислоты касторового масла, 2 — ундекановая кислота, 3 — олеиновая, 4 — гептиловая, 5 — стеариновая (5%-ные растворы в минеральном масле).

ГЛАВА X

ПРИЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ К ТЕХНИЧЕСКИМ ПРОБЛЕМАМ

Свойства переходных слоев твердых фаз и граничных адсорбционных слоев, как мы стремились показать в предшествующих главах, нередко имеют решающее влияние на процессы взаимодействия твердых тел. Это влияние и определяет большое значение применения молекулярной физики граничных слоев к решению широчайшего круга практических, в том числе технических, вопросов. К числу их в первую очередь относятся проблемы трения, смазки и торможения, проблема прочности твердых тел и большая совокупность вопросов, связанных с технологическими процессами холодной обработки: резания, операций отделки поверхностей, обработки давлением и т. д. Кроме этих фундаментальных инженерно-технических проблем можно назвать много других крупных вопросов различных областей прикладного знания, столь же тесно связанных с молекулярными поверхностными явлениями. Таковы, например, адгезия твердых поверхностей, процессы нанесения и свойства тонкослойных покрытий, слипание концевых мер и эталонирование с их помощью длин, так называемые размерные цепи машин и механизмов, течение жидкостей через капиллярные щели и каналы, пристенное скольжение консистентных смазок, флотационные процессы, ряд опtotехнических вопросов.

В настоящей главе приведена лишь беглая характеристика приложений молекулярной физики граничных слоев к некоторым из основных технических проблем. Замысел автора настоящей монографии заключался в попытке разработать тему: «Молекулярная физика граничных слоев» в двух равновесных частях: физической и технической. Часть первая, физическая, — перед читателем. Содержание ее, однако, заняло такой объем, что технические проблемы оказались вытесненными за рамки книги. Таким образом, настоящая глава представляет собой, в сущности, конспективный план второй книги, которая, являясь продолжением первой, могла бы посвящаться упомянутым выше вопросам и носить название: «Физические основы процессов смазки, износа и технических методов холодной обработки твердых тел».

Мы начнем с проблемы смазки и торможения. Именно эти две противоположные задачи всегда стояли перед человеком при всех попытках произвольно регулировать движение. Трудно сказать, какая из них имеет большее значение. В чисто инженерном аспекте в последние десятилетия, пожалуй, больше внимания и изобретательности было проявлено по отношению к изысканию средств, ведущих к снижению трения и износа, чем в области решения задач торможения.

§ 1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА И ОСНОВНЫЕ ВИДЫ СМАЗОК

Сопоставление многих наблюдений приводит к выводу, что смазка, способная во взаимодействии с поверхностью металла образовывать на ней граничные адсорбционные слои, характеризуется по отношению к металлу двумя противоположными функциями: защитной и агрессивной.

Защитная функция смазочного слоя, физические основы которой были рассмотрены выше, выражается в предотвращении металлических контактов и снижении трения и износа. Объяснение этих свойств в первую очередь следует связывать с высокой механической прочностью слоя и его термической стойкостью. Немалую роль, кроме того, играют те молекулярные свойства структуры, благодаря которым падает сопротивление скольжению.

Агрессивное действие смазок на поверхности металла выражается в понижении его механической прочности металла и форсировании процессов износа. В основе этих явлений лежат химические реакции омыления, фрикционного окисления, образования и последующего насыщения свободных радикалов и тому подобные процессы, протекающие в специфических условиях, когда один из реагентов представляет собой твердую поликристаллическую фазу. Благодаря этому развитие реакций в общем случае регулируется гетерогенностью твердой поверхности, т. е. имеет селективно-топографический характер и ограничивается последовательным послойно-поверхностным вступлением в реакцию твердого реагента, блокируемого избытком ее продуктов.

Наличие у смазок указанных прямо противоположных свойств не включает в себе никакого противоречия. Действительно, одно и то же вещество, например жирная кислота, в различных условиях может вести себя как агрессивная среда или как защитное покрытие высокой прочности. В общем случае гетерогенной поверхности можно считать, что имеет место как химическая, так и физическая адсорбция, а конкретные свойства системы определяются соотношением степени развития этих процессов. Для металлов, имеющих наибольшее техническое значение, в частности сталей, как показывают наблюдения, довлеют процессы физической адсорбции и защитные функции смазочных слоев.

Сущность физико-технического эффекта смазочных слоев, конечно, далеко не исчерпывается приведенной схемой. Крупное техническое значение имеет, например, обнаруженная Ребиндером, Лихтманом, Вейлером и другими способность смазки при высоких давлениях пластифицировать тончайший поверхностный слой ряда металлов.

Смазочные масла способны обратимо проникать в глубь не только металло-керамических материалов, но и во внутреннюю микрокапиллярную сеть металла, образованную дефектами его строения. Эти явления впервые были наблюдаемы Н. П. Петровым [96] на долго работавших подшипниках, а недавно в лаборатории автора воспроизведены Лу Чао-Цзем [99] и для «компактного» металла (плиток Иогансона).

Большое разнообразие технических условий трения определило и большое разнообразие смазочных средств. Смазки используются во всех видах их агрегатных состояний: твердом, пластическом, мезоморфном (смектическом), жидком и газообразном (воздушные подшипники).

Используются как физико-химически индивидуальные вещества, так и их смеси (натуральные и искусственные), нередко весьма сложного состава. Смазки могут представлять собой истинные или коллоидные растворы, эмульсии или суспензии, различные по составу и степени дисперсности, вплоть до металло-коллоидных систем [406].

Практические потребности определили весьма разветвленную специализацию смазочных средств: известны смазки для больших или малых температур, давлений и скоростей, приборные и, в частности, часовые масла, масла авиационно-моторные, автомобильные, машинные общего назначения и т. д. Особую категорию смазочных средств составляют так называемые смазочно-охлаждающие жидкости (эмульсии), к которым предъявляется, помимо обычных, ряд особых требований, в частности требование быстрого отвода выделяемого тепла.

Компоненты смазок и присадки к ним весьма многочисленны и разнообразны. Среди них особый интерес вызывают полярные вещества,

металлоорганические, серо- и фосфорсодержащие соединения, а также многие другие.

Подвергая смазочные материалы различным физико-химическим воздействиям, можно добиться большого разнообразия их физико-химических свойств. Например, повышение давления существенно влияет на вязкость и структурирование смазочных масел [304].

Богатым источником новых смазочных материалов, обладающих ценными техническими свойствами, обещает стать воздействие на смазки радиоактивных излучений, прежде всего γ -лучей, нейтронов и электронов. Насколько глубокое влияние может иметь такое облучение на молекулярное строение и физические свойства орга-

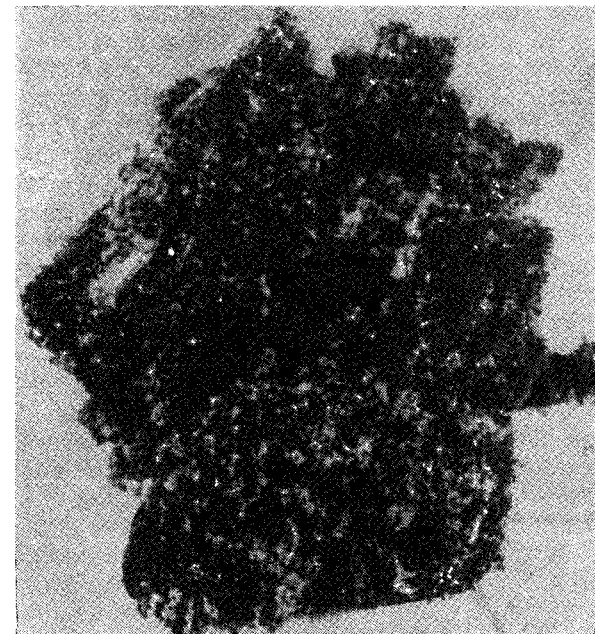


Рис. 306. Фотография минерального масла, отвердевшего после облучения нейтронами [407].

нических веществ, видно из наблюдаемых при этом фазовых переходов. Например, жидкое парафиновое масло после облучения нейтронами переходит в твердое агрегатное состояние (рис. 306). Под влиянием радиоактивных излучений резко изменяются вязкость масел, молекулярный вес, показатели преломления [407].

Важнейшей технической проблемой является обоснование рациональной рецептуры смазочных составов. Эта область до настоящего времени остается почти полностью чисто эмпирической. Происходит это не только из-за сложности проблемы, а главным образом потому, что как исследования натуральных продуктов (масел и жиров), так и изобретение фирменных смазок преследуют лишь ограниченные технические задачи, являются разрозненными и бессистемными. Между тем при современном уровне знаний плановая работа коллектива инженеров, физиков и химиков могла бы в течение короткого времени кардинально изменить положение. Здесь не место, конечно, поднимать вопрос об организации подобной рабо-

ты. Однако ясно, что необходимо последовательное изучение ряда рационально избранных комбинаций из неограниченно большого их числа. Некоторые из теоретических соображений, которыми возможно аргументировать подобный выбор, были приведены выше (гл. V, VII и IX).

Напомним, что первые шаги на пути систематического исследования смазочных составов были сделаны В. Гарди [408, 229]. В этих работах, представляющих и ныне большой интерес, Гарди (совместно с И. Дубледей) изучил свойства ряда двухкомпонентных систем, например, смесей карбоновых кислот и одноатомных спиртов, растворов твердых парафинов в неполярном (минеральном) масле и ряд других комбинаций. Он установил наличие и показал значение селективной (конкурентной) адсорбции, влияние на нее температуры, концентрации компонентов и других факторов, а также обнаружил ряд парадоксальных эффектов, требующих специального изучения.

§ 2. СМАЗКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Развитие техники, например, в области современных тепловых машин, реактивных двигателей, авиационных газовых турбин, ядерной энергетики, предъявляет все более высокие требования к жаропрочности технических материалов, в частности граничных смазок (см. обзорную статью [409]). В «горячих» физико-технических лабораториях температурный режим работы многих машин и установок уже перешагнул за 1000°C , тогда как предел устойчивой работоспособности наилучших жаропрочных граничных смазок пока не превышает 800°C . С другой стороны, давно известна не находящая удовлетворения потребность криогенных лабораторий и холодильных промышленных установок в смазках, способных выполнять свои функции при низких температурах. Таким образом, проблема расширения области рабочих температур смазочных материалов приобрела характер острой современной физико-технической проблемы — жаропрочных и «хладостойких» («криостабильных») смазок. Ниже мы бегло касаемся лишь первой из этих двух проблем.

Нетрудно определить общие требования, которым должна удовлетворять жаропрочная и механически стойкая граничная смазка: это малое сопротивление срезу в широком интервале температур (малые коэффициенты трения), высокая температура плавления и способность сопротивляться вытеснению при окислении, механическом разрушении и плавлении. Задача нахождения механически высокопрочных смазок (при обычных температурах), одновременно обладающих низким сопротивлением срезу, менее сложна, чем изыскание смазок, обладающих этими же свойствами при высоких и сверхвысоких температурах.

Следует согласиться с Дэвисом [409] в том, что механическая прочность граничной смазки хотя и не тождественна с ее тепловой и температурной стойкостью, но практически трудно отделима от нее, так как в реальных условиях высоким давлениям обычно сопутствуют высокие температуры.

Еще в 20-х годах текущего столетия были запатентованы смазки для работы при высоких давлениях («Extreme pressure lubricants», Southcomb). Будучи эффективными за счет образования граничных слоев цепных молекул полярных присадок (так называемый «зародышевый процесс»), они оказались работоспособными при температурах до $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$, соответствующих плавлению насыщенных жирных кислот и их металлических

мыл. Эти же граничные слои, как было рассмотрено выше (гл. VIII), и при комнатной температуре обладают исключительно высокой механической прочностью при весьма низком сопротивлении тангенциальному скольжению.

До температур 300—400° С могут успешно применяться некоторые неорганические вещества с соответственно высокой температурой плавления. Например, смазки, содержащие хлорированные углеводороды, вступают в химическую реакцию с металлической поверхностью и, согласно Финчу [410], образуют на ней пленки, представляющие собой сложные смеси оксихлоридов с хлорированной сталью. По наблюдениям Роу [395] некоторые из этих хлоридов имеют ламеллярную структуру и обладают низким сопротивлением срезу до температуры 300—400° С, при которой они или плавятся, или разрушаются.

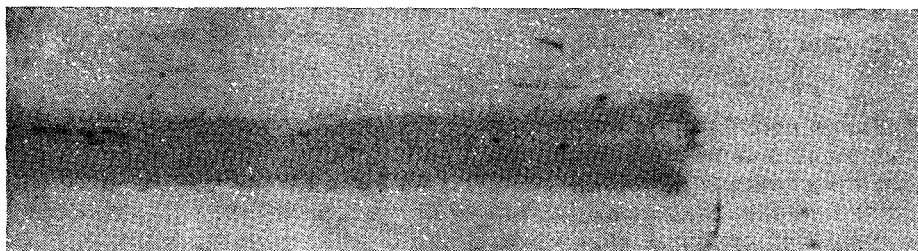


Рис. 307. Авторадиограмма сернистого свинца PbS^{35} , оставившего фрикционный след на поверхности стали [412].

Особый интерес представляют серо- и фосфорсодержащие смазочные вещества.

Исследованию смазок, содержащих серу или сернистые соединения, было посвящено значительное число работ ([411—415] и др.). Граничные слои сернистых соединений на поверхности стали могут сохранять смазочную способность до 800° С. Иногда рекомендуют применять сернистые смазки в комбинации со свинцовыми мылами. В этих условиях на поверхности стали между Fe, S и Pb течет ряд реакций, приводящих, согласно электронографическим данным, в частности, к образованию сернистого свинца PbS . Сернистый свинец плавится около 1100° С, обладает хорошими антифрикционными свойствами и применяется в сухом состоянии в виде особой масляной пасты и в смеси с адгезивом (раствором ацетат-целлюлозы в ацетоне).

Отметим попутно, что при исследованиях механизма смазочного действия тиосоединений некоторыми авторами успешно применен метод радиоактивных индикаторов. При этом был использован β -активный изотоп серы S^{35} . Например, Кэмпбеллу с помощью авторадиограмм (рис. 307) удалось показать, что зона реакции образования PbS^{35} шире площади истинного контакта. М. М. Кусаков таким методом изучал глубину проникновения элементарной серы внутрь меди, а также оценивал реакционную способность различных металлов по отношению к маслам, содержащим присадки.

Хотя соединения, содержащие фосфор, и представляют большой интерес, но механизм вызываемого их присутствием антифрикционного эффекта мало изучен. Имеются данные [416], согласно которым на поверхности стали при наличии фосфористых соединений образуется относительно

легкоплавкая эвтектика между сталью и фосфористой сталью (фосфидами), что способствует выравниванию металлической поверхности («химическое полирование»).

Выше (гл. IX) уже отмечалась роль пленок окислов металлов как естественных, первичных и весьма эффективных граничных смазок. Хотя оксидные пленки никогда не дают низких коэффициентов трения, так как обладают более высоким сопротивлением срезу, чем, например, сульфиды [417], но благодаря механической стойкости и прочной связи со своей материнской подкладкой — металлической поверхностью — они образуют хорошую основу для адгезионного сцепления с граничными слоями других смазочных веществ. Следует добавить, что окислы металлов относятся к категории тугоплавких веществ.

§ 3. ТВЕРДЫЕ ЛАМЕЛЛЯРНЫЕ СМАЗКИ

Важной категорией жаропрочных смазок, выдерживающих относительно высокие давления и применяемых также в обычных, ненапряженных режимах граничного трения, являются твердые смазки, имеющие

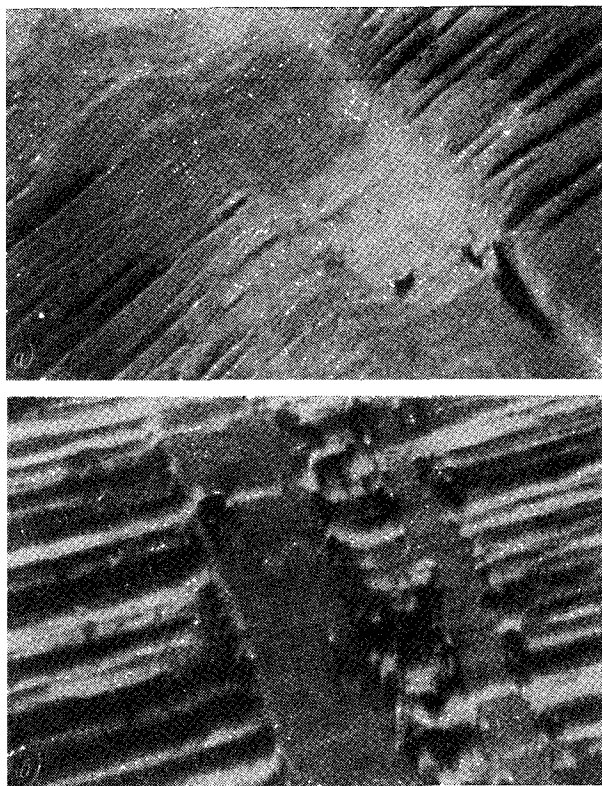


Рис. 308. Дорожка трения на поверхности металла, натертой всухую графитом (а) и дисульфидом молибдена (б). Увеличение: $\times 1300$ (а) и $\times 1600$ (б) [419].

микропластинчатое (чешуйчатое) строение. К их числу в первую очередь относятся графит и дисульфид молибдена. В недавнее время Роу [395],

применив интересный метод фрикционной камеры с контролируемой газовой атмосферой, показал большую эффективность, как граничных, «сухих» смазок целой группы веществ, обладающих в граничных слоях пластинчатым строением. Таковы, например, мыла меди, дисульфиды урана и вольфрама, диодид титана, шестихлористый вольфрам.

В гл. VII уже говорилось о структуре графита и его способности к адсорбции в виде элементарных пластинок на поверхности металлов. Существует мнение, что для хорошей адгезии при этом необходимо присутствие пленок воды. Е. Биссон, В. Андерсон [418] показали, что графит особенно активен (для различных комбинаций металлов при скольжении и качении) при температурах около 40°C и 538°C ; во втором случае наличие пленок воды исключается. Эти авторы доказали, что решающее значение для прочной адгезии чешуек графита имеют пленки окислов металлов.

Очевидно, что механизм трения при наличии граничных слоев твердых ламеллярных смазок заключается в образовании прочно адгезированной металлами системы лепестков смазки, нивелирующей их микрогеометрический профиль и обладающей плоскостью легкого скольжения.

Элементарные ячейки графита (рис. 156—158), имеющие вид плоских гексагональных колец атомов углерода, связанных между собой ординарными и двойными ковалентными связями, образуют прочную плоскую (двумерную) решетку. Ввиду того, что энергия поперечных ван-дер-ваальсовых связей между кристаллическими плоскостями кристаллов графита невелика, они легко разделяются на чешуйки.

Убедиться в эффекте нивелировки металлической поверхности твердой смазкой ламеллярного строения можно из рассмотрения микрофотографий следов трения (рис. 308).

В заключение отметим, что поиски и исследования антифрикционных материалов, имеющих ламеллярные структуры и обладающих жаропрочными и криостабильными свойствами, должны быть продолжены как технически весьма перспективные.

Вещества, имеющие ламеллярное строение, могут рассматриваться как особый довольно многочисленный класс неорганических и органических кристаллов, весьма разнородных по физической природе. Опыт показывает, что эти вещества, характеризуемые большой разностью энергий связи в плоскости их элементарных (плоских) ячеек и в направлении, перпендикулярном к ней, обладают весьма ценными антифрикционными свойствами *).

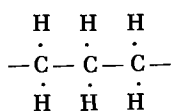
§ 4. ПОЛИМЕРЫ КАК АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Можно уже в настоящее время, находясь на пороге «века полимеров», предвидеть вытеснение полимерами металлов как материалов для фрикционных пар (подшипников). Исследование фрикционных свойств полимеров началось недавно (см., например, [138, 126, 420, 421]) и в настоящее время стоит на повестке дня многих лабораторий у нас [422] и за рубежом. За этот короткий период изучения фрикционных свойств и износостойкости полимеров был обнаружен ряд новых важных явлений и намечены основные пути их технического применения и дальнейшего исследования.

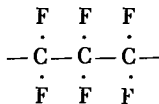
*) Например, теоретически можно было считать нафталин перспективным в указанном смысле веществом, что и было подтверждено на опыте.

Из большого и все возрастающего числа полимеров (пластмасс) в первую очередь обращают на себя внимание как антифрикционные материалы полиэтиленовые, фторсодержащие (фторопласты) и силиконовые полимеры.

Строение их цепей таково:



Полиэтилен



Политетра-
фторэтилен



Полиэтилен («политен»), являющийся полимером этилена (C_2H_4), можно рассматривать как высокомолекулярную метиленовую цепь. Такое представление является, однако, некоторой идеализацией, так как полиэтилен содержит в среднем (в зависимости от технологии) примерно 1% метильных (CH_3) и 0,6% карбонильных (CO) групп.

В твердом состоянии полиэтилен, так же как и другие полимеры, имеет частично кристаллическое, частично аморфное строение (рис. 309).

Содержание кристаллического полиэтилена колеблется от 40 до 80%. Кристаллическое строение полиэтилена изучено полнее, чем строение прочих полимеров (рис. 310, 311). Исследование тонких пленок кристаллического полиэтилена показало, что кристаллизация происходит, в соответствии с представлениями Таммана, путем образования зародышей и их последующего роста. Из рис. 312 видно, что тонкая пленка полиэтилена построена из большого числа двоякопреломляющих сферолитов, беспорядочно возникших из точечных кристаллических зародышей, рост которых прекращался в разное время вследствие стерических препятствий к нему, появлявшихся при встрече соседних кристаллитов. Знак двойного преломления показывает, что длинные оси цепей лежат в плоскости пленки, но перпендикулярно к радиусам сферолитов, т. е., иначе говоря, длинные оси цепей расположены концентрически по окружностям.

Фрикционные свойства полиэтилена в значительной степени определяются структурой его молекулярных цепей и их расположением относительно поверхности скольжения. В частности, наличие у полиэтилена ненасыщенных атомных связей, выполняющих роль адсорбционных центров, облегчает образование на его поверхности граничных слоев полярных соединений.

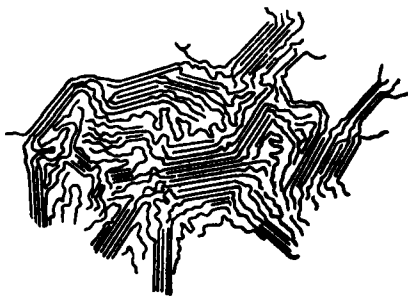


Рис. 309. Двумерная схема полиэтилена с упорядоченной кристаллической и аморфной областями.

Весьма ценными техническими характеристиками обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ). Температура его плавления 327°C *). Он характеризуется химической инертностью, выдающимися изолирующими свойствами, низкими коэффициентами трения **) и малым износом. Сухое трение ПТФЭ сопровождается сильной электризацией, при которой разности потенциалов могут достигать больших значений ($\sim 12\text{ кВ}$), что может быть

связано с сильным электростатическим взаимодействием фрикционных поверхностей и возникновением ударных нагрузок (при неравномерном их распределении). К этому недостатку следует добавить низкое сопротивление ПТФЭ деформациям, в частности сжатию,

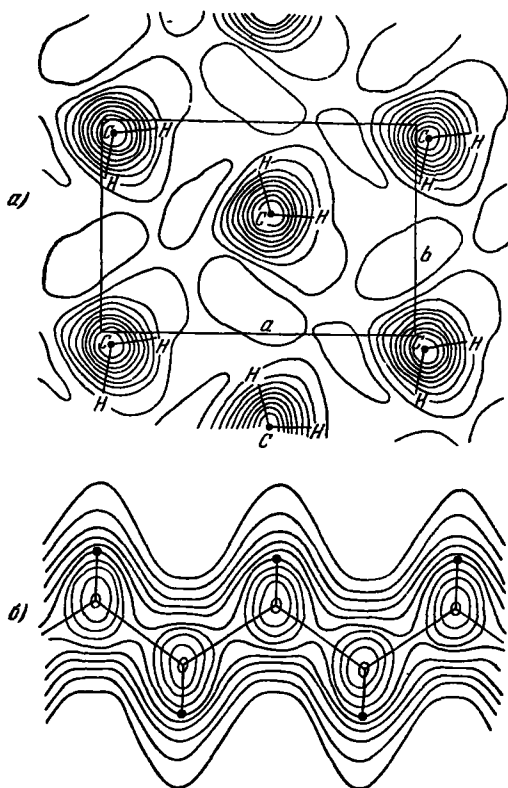


Рис. 310. Структура полиэтилена: *a* — проекция ряда электронной плотности на плоскость *ab*; *b* — сечение трехмерного ряда электронной плотности плоскостью метиленовой цепи.

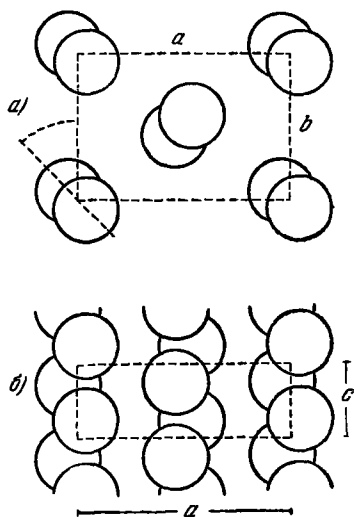


Рис. 311. Расположение молекул полиэтилена в ячейке в проекции *ab* и в проекции *ac*.

большое тепловое расширение и очень низкую теплопроводность. Эти недостатки сильно ограничивают непосредственное применение ПТФЭ как подшипникового материала. Недавно, однако, были найдены пути преодоления этих трудностей.

В последнее время были получены первые представители особой категории новых подшипниковых материалов, представляющих собой импрегнированные, связанные и упрочненные полимерами металлические и органические пористые тела (металло-керамика, порошки, древесина). Таковы, например, металло-керамическая бронза, импрегнированная политетра-

*) Имеется также точка аллотропического фазового перехода (между двумя кристаллическими формами) при 19°C .

**) Например, при $v = 1\text{ м/сек}$ в паре со сталью $\mu = 0,02$.

фторэтиленом, и целлюлоза, пропитанная смолами и прошедшая термомеханическую обработку под высоким давлением. Первый из этих материалов представляет собой крупнопористую глобулярной структуры керамическую бронзу (89% Cu + 11% Zn) (рис. 313), которая с помощью того или иного технологического приема [423] в виде тонкого (3—4 мм) слоя наносится на фрикционные поверхности стальных подшипников и импрегнируется политетрафторэтиленом. Весьма тонкий (0,0025 см) поверхностный слой чистого ПТФЭ, имеющийся над металло-керамикой, регенерируемый по мере износа за счет перехода полимера изнутри материала на поверхность, устойчиво выполняет смазочную функцию. Этот вид материала рекомендуется к применению при температурах до 250° С в условиях «сухого» трения, когда применение обычных смазок или невозможно, или нежелательно.

В последнее время довольно широко начинают применяться кремний-органические (силиконовые) смазки [424]. Первый синтез кремний-органических соединений был осуществлен Ладенбургом в 1871 г. Однако лишь к 30-м годам были установлены основные пути синтеза и полимеризации силоксановых цепей *), а также обнаружен ряд ценных технических свойств кремний-органических полимеров. Силиконы известны в виде смол (лаков), жидкостей и резиноподобных веществ.

В качестве смазок применяются силиконовые жидкости и мази (пасты). Первые классифицируются по величине их вязкости, которая возрастает по мере увеличения средней длины молеку-

лярных цепей. Консистентные силиконовые смазки получают загущением силиконовых жидкостей порошком сажи или металлических мыл**).

*) Силиконовые мази на основе металлических мыл применяются как «смазки для высоких скоростей» (до 10 000 об/мин).

**) Силоксановая (кремний-кислородная) цепь имеет следующее строение

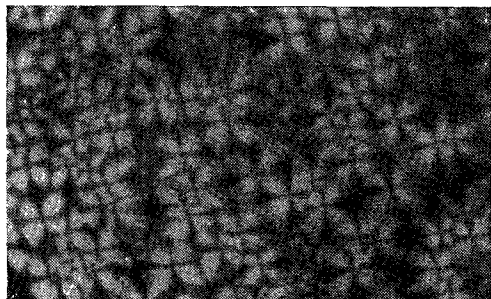
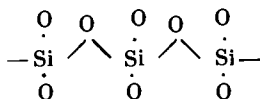


Рис. 312. Микрофотография тонкой пленки полиэтилена, полученная в поляризованном свете при скрещенных николях. $\times 250$.

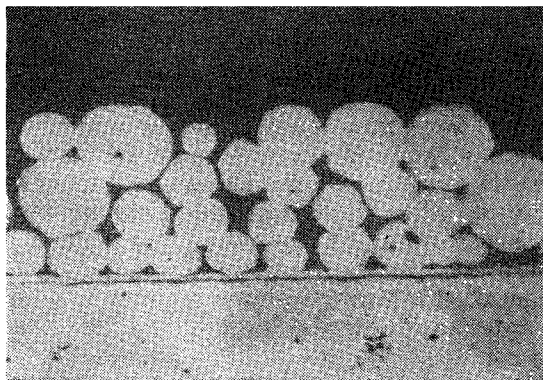


Рис. 313. Слой металло-керамической глобулярной бронзы, импрегнированной политетрафторэтиленом, на поверхности подшипниковой стали. $\times 100$.

Силиконовые смазки во многих отношениях обладают исключительно ценными свойствами. Их вязкость убывает с повышением температуры значительно медленнее, чем у обычных смазочных масел. Они обладают довольно высокой термостойкостью (до $150-200^{\circ}\text{C}$), а температура отвердевания некоторых из силиконовых смазок опускается до -60°C , что позволяет применять их в самых суровых арктических условиях. Силиконовые жидкости весьма трудно окисляются и обладают низкой летучестью *).

Было показано, что применение силиконовых жидкостей в качестве смазок сопровождается образованием лаковых пленок толщиной около $2,5\text{ мк}$ на фрикционных поверхностях, подвергавшихся давлению. Эти пленки, прочно адгерированные на металлической поверхности, весьма износостойки, совершенно не смачиваются водой и обладают свойствами антикоррозийных покрытий. Весьма эффективным оказалось применение силиконовых смазок в комбинации с минеральными маслами. В недавнее время были разработаны методы искусственного покрытия поверхностей трения тонкими пленками силиконового лака. Их получают путем нагревания металла до 260°C в силиконовой жидкости, которая, выделяя формальдегид и муравьиную кислоту, превращается при этом в лакообразное вещество, образующее на металлической поверхности тонкую пленку. Эти пленки обладают хорошими антифрикционными, износостойкими и антикоррозийными свойствами.

Это весьма перспективное направление использования полимеров в виде тонких антифрикционных покрытий металлических поверхностей получило недавно весьма интересное развитие в экспериментах Б. Х. Сомина и С. А. Мацкевича [425]. Они показали, что тонкий слой карбинового клея БФ, нанесенный на поверхность металла в комбинации со смазочным маслом, дает низкие и устойчивые коэффициенты трения.

Вероятно, механизм этого эффекта заключается в высокой энергии адгезионной связи слоя карбинола с металлом, в нивелировке микрогеометрического профиля металлической поверхности и наличии весьма благоприятных условий к возникновению рассмотренных выше слоистых структур полярных молекул смазки, обладающих плоскостями легкого скольжения. Эти условия выражаются в наличии у поверхности пленки карбинольного клея многочисленных активных центров адсорбции, роль которых играют гидроксильные полярные группы, а также тройные и двойные связи углеродных цепей этого представителя обширного семейства ненасыщенных спиртов.

Наблюдение за работой пластмассовых подшипников в реальных эксплуатационных условиях приводит иногда к обнаружению новых их интересных свойств. Так, оказалось, что попадание на фрикционные поверхности твердых абразивных частиц (например, песка) не влечет за собой вредных последствий, так как эти частицы внедряются во фрикционную поверхность и перекрываются слоем полимера.

Что касается молекулярных механизмов смазочного действия силиконовых жидкостей, лаков (смола) и паст, то они остаются почти неизученными, хотя и представляют собой интересную и вполне доступную для решения задачу для физиков и физико-химиков.

Несколько приведенных выше иллюстраций применения полимеров в качестве смазки подшипниковых материалов не исчерпывают, конечно,

*) Например, в одном из экспериментов в равных условиях (при 175°C за 40 часов) нефтяная смазка потеряла 50% своего веса, тогда как силиконовая — всего 5%.

большой фактический материал, накопленный к настоящему времени в этой области.

Заканчивая беглую характеристику проблемы смазки, отметим, что задача физиков и физико-химиков, изучающих явления смазки, заключается прежде всего в расшифровке молекулярного механизма этих явлений во всех частных условиях, интересующих практику, в усовершенствовании на этой основе существующих и изыскании новых смазочных средств. Это — задачи ближайшего будущего. Однако в настоящее время нельзя утверждать, что богатый эмпирический материал, накопленный по трению и смазке в инженерной практике, достаточно изучен с точки зрения современных представлений и методов молекулярной физики и физической химии. Мы думаем, что такого рода теоретический анализ далеко еще не доведен до конца и ждет своего исследователя. В предшествующих главах, трактующих физические свойства граничных слоев и граничное трение, была сделана попытка проиллюстрировать эту мысль на некоторых частных примерах.

По-видимому, еще не было сделано попытки с физической точки зрения подвести итоги современному состоянию проблемы торможения *). Несомненно, что такая работа принесла бы большую пользу.

Не входя здесь в рассмотрение физических явлений, лежащих в основе процессов торможения, отметим лишь, что эти явления в некоторых случаях, когда температура на поверхностях трения не высока, тесно связаны с молекулярной физикой граничной смазки. Действительно, граничные смазочные слои далеко не всегда работают как смазки, понижая трение; в некоторых условиях, имеющих большое техническое значение, они определяют весьма высокие коэффициенты трения (0,4—0,5), полностью сохраняя при этом свою высокую механическую прочность. Успешное применение граничного режима смазки во фрикционных сцеплениях тяжелых машин (Бурштейн) может служить хорошей иллюстрацией вышеизложенного.

§ 5. ПРОБЛЕМА ПРОЧНОСТИ

В настоящее время хорошо известно, что прочность моно- и поликристаллических тел (металлов) зависит как от объемных, так и от поверхностных их свойств. Влияние поверхностных переходных слоев твердой фазы и всех видов адсорбционных слоев на прочность твердых тел теоретически и экспериментально установлено с полной очевидностью; во многих случаях оно является решающим.

Прочность — понятие весьма широкое. Мы связываем его со всеми видами нарушения целостности твердого тела, со всеми видами предельных деформаций и действий внешних сил; по его общему смыслу оно может применяться и в связи с теми изменениями физического состояния, которые непосредственно предшествуют прямому разрушению твердых тел, как, например, усталость и износ. Таким образом, прочность твердых тел представляет собой одну из важнейших и обширнейших технических проблем.

С физической и физико-химической точек зрения в развитии представлений о прочности можно усматривать две основные фазы: 1) чисто физическую концепцию о влиянии дефектов строения твердого тела и его поверхности (например, микротрещин) на величину теоретической прочности монокристаллов и других видов твердых тел (Гриффитс,

*) Состояние вопроса компактно изложено И. В. Крагельским [357].

А. Ф. Иоффе, А. Смекал) и 2) более универсальное учение о физико-химических влияниях сред на механические свойства реальных твердых тел (школа П. А. Ребиндера).

Большие группы работ, возникших в связи с полемикой школ Иоффе и Смекала, а также в связи с разработкой школой Ребиндера основ «физико-химической механики твердых тел», имели ряд благотворных последствий для развития физики твердого тела, учения о прочности и средствах ее изменения, а также для понимания и рационализации многих технических процессов обработки металла. В этих работах, помимо установления чисто феноменологических зависимостей, едва ли не наибольшее научно-практическое значение имело и продолжает иметь разъяснение физического и физико-химического молекулярного механизма влияния адсорбционных граничных слоев на физические свойства твердых тел.

Нельзя утверждать, что эти чрезвычайно сложные процессы изучены достаточно. Однако ясно, что влияние граничных слоев на физико-механические свойства твердых тел связано с изменением энергии кристаллической решетки, проникновением молекул чуждой среды внутрь твердых тел, с явлениями, следовательно, поверхностной диффузии молекул, а также со свойствами как отдельных молекул в состоянии их двумерной адаптации, так и граничных коллективов молекул (адсорбционных слоев).

§ 6. ПРОЦЕССЫ ХОЛОДНОЙ ОБРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Как показывают работы последних трех десятилетий, изучение с физической и физико-химической точек зрения процессов холодной обработки твердых тел (металлов), и среди них процессов резания, отделки поверхностей (шлифовка, полировка, прочие операции отделки), обработки металлов давлением, имеет очень большое техническое и экономическое значение. Из обширной литературы, посвященной различным вопросам холодной обработки, можно видеть, что с позиций физики твердого тела и физико-химии поверхностей различные виды технологических процессов обработки изучены далеко не равномерно. Пожалуй, наибольшее внимание было уделено резанию, при изучении которого физические методы были использованы шире, чем физико-химические (школа В. Д. Кузнецова, Институт машиноведения АН СССР, работы А. М. Розенберга, Г. И. Епифанова и мн. др.; см., например, [46], т. III).

Физико-химические эффекты, сопутствующие процессам холодной обработки, разносторонне изучены в лаборатории П. А. Ребиндера (см., например, [426]). В 1928 г. Ребиндер впервые обнаружил понижение прочности твердых тел под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ. В дальнейшем изучение этого явления, получившего в отечественной и иностранной литературе наименование «эффекта Ребиндера», привело к разработке новой самостоятельной ветви прикладной физико-химии. В первом периоде ее развития были изучены закономерности адсорбционного облегчения деформаций твердых тел (например, растяжения, сдвига) на металлических монокристаллах и в дальнейшем на поликристаллических металлах и минералах *). Было показано, что адсорбционные слои могут уменьшать предел текучести металлического монокристалла и одновременно способствовать измельчению пачек скольжения. Физический механизм этих явлений, по Ребиндеру, заключается в понижении по-

*) Результаты, полученные сотрудниками Ребиндера при этих исследованиях, в их основе были подтверждены работами и других лабораторий, как отечественных, так и зарубежных, например работами Г. Мазинга с сотрудниками [427, 428].

поверхностно-активными веществами свободной энергии поверхностных слоев металла и в проникновении молекул этих веществ через устья микротрещин в глубь металла. Молекулы адсорбционного слоя, мигрируя по стенкам микротрещин, достигают тех их областей, где в силу чисто стереических препятствий двумерная диффузия прекращается и где по той же причине адсорбционные слои развивают дополнительное давление на стенки микрощелей, способствуя развитию их сети и ослаблению механической прочности твердого тела.

В этой области теория Ребиндера очень близко соприкасается с другой обширной областью явлений «расклинивающего действия» тонких слоев, обстоятельно изученной Б. В. Дерягиным с сотрудниками [429, 430] *).

В последнее время взгляды на молекулярный механизм эффекта Ребиндера претерпели некоторое изменение и развитие, главным образом с точки зрения дислокационной теории пластических течений, глубины проникновения в металл активных молекул, выяснения роли оксидных пленок (в связи с дискуссией с английской школой физико-химиков, возглавляемой Е. Н. Андраде), а также в связи с некоторыми другими идеями и работами.

С точки зрения кратко охарактеризованных выше представлений, помимо процессов холодной обработки твердых тел, были изучены процессы их диспергирования (размельчения), а также явления ползучести и усталости металлов.

§ 7. ПРОЧИЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ

Мы видели, что молекулярные явления, связанные с образованием граничных адсорбционных слоев, играют исключительно важную роль в различных процессах смазки, холодной обработки металлов и воздействия на прочность твердых тел. Однако не только эти фундаментальные проблемы тесно связаны с необходимостью учета молекулярных эффектов. Выше отмечался ряд других важных физико-технических вопросов, решение которых в значительной степени зависит от успехов развития молекулярной физики граничных слоев. В качестве примера одного из таких вопросов в заключение настоящей главы кратко рассмотрим течение жидкостей через капиллярные щели и каналы.

Как показывают наблюдения, при протекании жидкостей, их смесей и растворов через капиллярные щели и каналы происходит уменьшение объемной скорости истечения, часто приводящее к полной облитерации капиллярной системы.

Для вполне чистых жидкостей, не способных к адсорбции на твердых стенках, эти явления могут получить чисто физическое объяснение как результат влияния поля твердой фазы. Можно допустить, что при постепенном уменьшении сечения капилляра достигаются такие его размеры, при которых под действием поля твердой фазы увеличивается вязкость жидкости (аномальная вязкость тонких слоев жидкости) и классический закон истечения (Пуазейля) нарушается.

При наличии в жидкости растворенного вещества, способного к адсорбции (масла с поверхностно-активными присадками), явления облитерации легко объясняются образованием адсорбционных граничных слоев,

*) Первое упоминание о расклинивающем эффекте, согласно В. Гарди, можно найти в одной из статей Лесли (Phil. Mag. XIV, 1802; Encycl. Brit., статья Максвелла «Capillary Action»). Самому Гарди принадлежит теория этих явлений и первая, но не безупречная попытка измерения этого давления ([9], стр. 848).

обладающих упругостью формы. Технические масла за счет содержащихся в них смолоподобных загрязнений способны образовывать у твердых стенок не только адсорбционные слои, обладающие высокой упругостью, но также сложные малоизученные рыхлые молекулярные структуры, способные выдерживать значительные гидростатические давления, но очень легко разрушаемые, например, с помощью вибраций.

Описанные явления неоднократно отмечались в литературе, в частности в связи с их разносторонним техническим значением. Одна из первых чисто эмпирических работ в этой области принадлежит Р. Вильсону

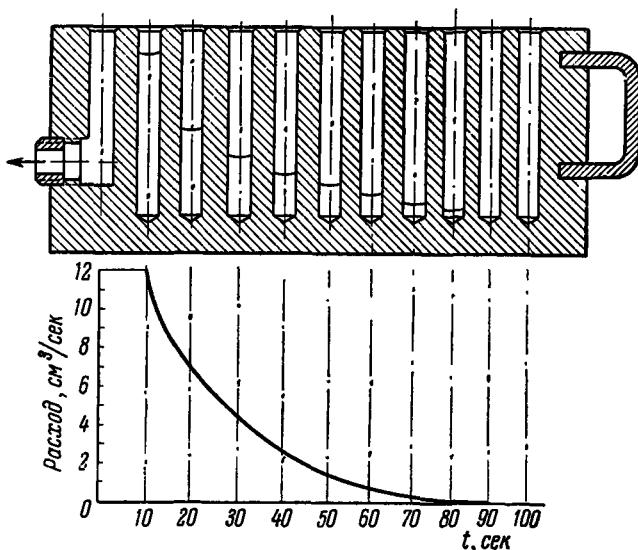


Рис. 314. Истечение трансформаторного масла через латунный капилляр ($l = 0,2$ мм, $d = 0,12$ мм, $\Delta p = 1$ кг/см²) в зависимости от времени. Время почти полной облитерации капилляра — 80 сек. В верхней части рисунка — схема системы сосудов, в которые последовательно через каждые 10 сек стекало масло.

и Д. Барнард [431]. А. С. Ахматовым [202] отмечалось адсорбционное происхождение облитерации капиллярных каналов и щелей в связи с высокой упругостью формы адсорбционных слоев полярных молекул. Г. П. Вовк [432] изучила явления облитерации при экспериментальном исследовании щелевых уплотнений гидравлических устройств, а диссертация И. Н. Кичина [433] была целиком посвящена разработке способов борьбы с облитерацией в гидроавтоматике при применении методов регулирования малых расходов рабочей жидкости. Из этой последней работы мы приводим образец типичной кривой, выражающей изменение объемной скорости истечения масла со временем (рис. 314), а также серию микрофотографий, показывающую постепенное образование на внутренней поверхности капилляра волокнистой облитерирующей структуры (рис. 315).

В самое последнее время Ф. Г. Погодаев [434] в лаборатории Т. М. Башты разносторонне экспериментально изучил явления облитерации капиллярных щелей в применении к гидравлическим устройствам самолетов. Им была разработана теория этих явлений, основанная на допущении, что облитерирующие граничные слои смазки («уплотнения») обладают упругостью формы. Погодаевым были указаны также технические

характеристики надежных уплотнений, допускающих подвижности ограничивающих их стенок.

Описанные явления близко касаются также многих других технических проблем. Среди них назовем, например, исследование физико-химических явлений, лежащих в основе процессов фильтрационной очистки. Работа порошковых, керамических, бумажных и других фильтров тесно связана с явлениями адсорбции. Необходимо указать также на обширную область применения металло-керамических подшипников.

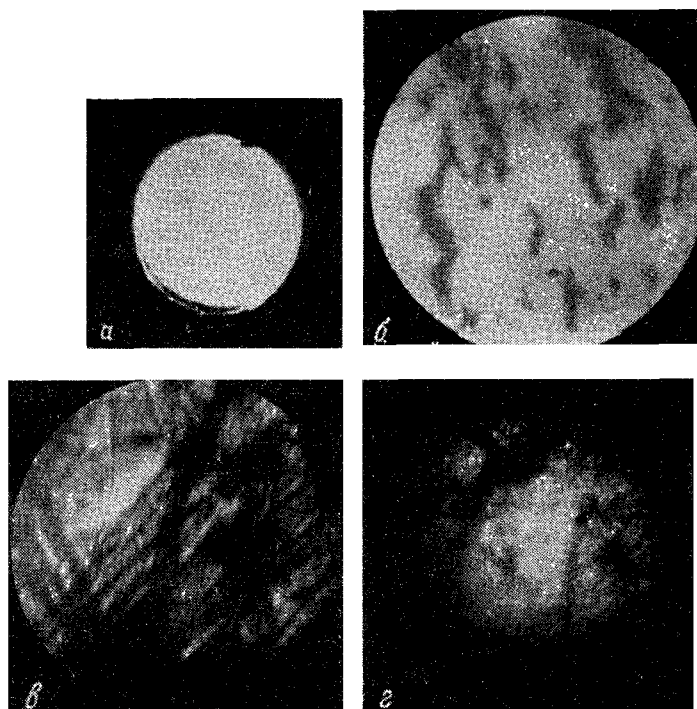


Рис. 315. Последовательные стадии заращивания капиллярного латунного кавала при протекании через него трансформаторного масла; а — начало истечения, канал заполнен текущим маслом и вполне свободен от сторонних образований; $\times 250$; б, в, г — образование частиц, которые постепенно увеличиваются в числе и фиксируются на стенках канала; $\times 1200$.

Механизм смазки в металло-керамических фрикционных парах изучен крайне недостаточно, хотя представляет выдающийся интерес как для инженера в связи с широким применением металло-керамических подшипников, так и для физика, поскольку поведение жидкости (смазки) в микрокапиллярной сети твердого тела должно определяться ее особым физическим (граничным) состоянием.

Процессы принудительной (под давлением) и самопроизвольной отдачи смазки металло-керамическими материалами определяются геометрическими характеристиками пор, задаваемыми технологией порошковой металлургии, процессами адсорбции и десорбции молекул на стенках пор и каналов (что может изменять их «эффективные» сечения) и специфическими реогидродинамическими законами течения смазок по микрокапиллярной сети [435].

Не следует упускать из виду, что система микрополостей металло-керамического блока (которую можно считать произвольно созданной) коммуницирует, конечно, с «врожденной» ультрамикроскопической системой дефектов строения образующих его крупинок металла, как реальных тел. Нет оснований считать, что эта вторая система ультрапор является изолированной и не имеет влияния на смазочную функцию металло-керамических изделий.

Исследованию физических и физико-химических свойств пористых тел в связи со свойствами и поведением в них газов и жидкостей было

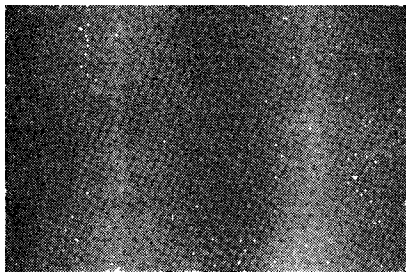


Рис. 316. Металлическая хромированная поверхность с нанесенной на нее (накаткой) системой мелких углублений.

посвящено значительное число работ, первые из которых относятся еще к периоду развития классической теории идеального газа. Не имея возможности входить в их характеристику, отметим здесь одну из последних работ, в которой были сделаны попытки рассмотреть механизм смазки в пористых подшипниковых материалах и предложить теорию течения в них масел. В. Морган и А. Камерон [436] при спекании порошков олова и меди получили металло-керамическую бронзу с относительно однородной пористостью и исследовали ее на проницаемость в зависимости от степени пористости. Применив метод пропитывания подшипников окрашен-

ным маслом, они обнаружили, что выделение масла (в войлочное кольцо) происходит в направлениях действия механических напряжений. Предложенная ими теория этих явлений основывается, однако, на модификации гидродинамического уравнения Рейнольдса и не учитывает молекулярных явлений.

В заключение приведенной беглой характеристики разнообразия технических задач, сопрягающихся с молекулярной физикой тонких слоев, укажем еще на интересную работу А. А. Полякова [437]. Этот автор показал, что наличие на поверхности трения небольших углублений (ямок), содержащих смазку (рис. 316), существенно повышает износостойкость фрикционной пары (цилиндров и поршней авиационных двигателей). Поляков объясняет эти явления периодической (в такт возвратно-поступательным движениям ползуна) подачей смазки из «микромасленок» (ямок) фрикционной поверхности и растеканием ее под действием давления растекания по олеофобной поверхности, покрытой граничным слоем полярных молекул. Он полагает, что граничное трение при этом осуществляется в квазигидродинамическом (рубежном) режиме, а молекулярный механизм смазки является нематическим.

В связи с работой Полякова отметим, что нанесение продольных бороздок на пружину точного часового механизма, как это обнаружила В. Ф. Калинина, существенно способствует постоянству величины механического момента, приводящего в движение систему. Явления, протекающие при этом в смазочных слоях, разделяющих витки пружины, близки к изученным Поляковым и могут получить объяснение с точки зрения молекулярной физики тонких слоев вещества.

ГЛАВА XI

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ

Сведения об общих приемах исследовательской работы в области молекулярной физики граничных слоев рассеяны в литературе и обычно лишь кратко излагаются авторами специальных статей. Поэтому мы считаем целесообразным привести здесь наиболее необходимые сведения о методике получения граничных слоев и их подготовки к экспериментам.

В главах I—X описан ряд методов трибо- и адгезиометрии. Однако более или менее полный список оригинальных и представляющих общий интерес методов исследования в этой области значительно шире. Сюда относятся методы измерения, разработанные в лабораториях Б. В. Дерягина, И. В. Крагельского, В. Д. Кузнецова, М. М. Кусакова, П. А. Ребиндера, М. М. Хрущева, В. Гарди, Ф. Боудена и многих других. За недостатком места они не могут быть здесь описаны. Мы считаем, однако, целесообразным привести в этой заключительной главе некоторые сведения, необходимые при реализации экспериментальных исследований в области граничных явлений, по трем методическим направлениям: 1) методам колебаний в трибометрии, 2) методу измерения молекулярных сил и 3) методу мультипликации слабых эффектов.

§ 1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Поверхности твердых тел в результате случайных влияний, например при соприкосновении с атмосферным воздухом в заводских, лабораторных и других условиях, всегда покрыты адсорбционными слоями и пленками различной толщины. Эти адсорбционные слои наряду с микротопографической неоднородностью поверхностных слоев твердой фазы, особенно металлов, обуславливают широко известную плохую воспроизводимость результатов измерений многих физико-химических констант, характеризующих поверхность, таких, например, как скачок межфазного потенциала, электропроводность (явления «пятнистости» в вентильном эффекте), смачиваемость, магнитные свойства (доменная структура), коэффициент трения, эмиссия электронов и т. д. В то же время основное требование, предъявляемое к большинству экспериментов, связанных с измерениями перечисленных величин, заключается в достаточной степени воспроизводимости начальных физико-химических свойств поверхности. Наилучшим образом это может быть достигнуто путем очищения поверхности фазы от чуждых ей молекул и слоев.

Каков бы ни был применяемый для этого метод, он не должен механически или физико-химически изменять свойства твердой поверхности,

не должен, способствуя удалению слоев одной категории, приводить к образованию адсорбционных слоев другой природы. Предлагались и, к сожалению, иногда применяются методы очищения, приводящие именно к таким последствиям.

Состояние поверхности, достигнутое в итоге операций по ее очистке, во всяком грамотно поставленном эксперименте должно быть подвергнуто контролю. Весьма чувствительным к присутствию полярных загрязнений методом контроля могут, например, служить измерения электрического потенциала на границе твердая поверхность — газ (воздух) при условии, однако, строгой фиксации радиозонда относительно твердой поверхности (гл. VII, § 4). Для этой же цели весьма пригодны измерения характера поляризации световых лучей, отраженных от испытываемой поверхности.

Технически более простыми и весьма чувствительными методами являются: проба на смачивание (получение фигур запотевания) и проба на трение. Для металлических поверхностей более пригоден второй способ. Оба метода находятся в хорошем соответствии между собой. Как показал Бекер [438], поверхность стекла, показывающая полное смачивание водой (образование сплошной черной пленки), одновременно характеризуется чрезвычайно высокими значениями коэффициента трения.

Метод картин запотевания поверхности в струе выдыхаемого воздуха, применявшийся еще Айткеном и Рэлеем [439], был описан выше в связи с работами Меригу (гл. VII, § 10). Что касается пробы на трение, то она обычно осуществляется в виде измерений коэффициента статического трения с помощью любой трибометрической установки в условиях, исключающих вторичные загрязнения поверхности.

В некоторых случаях очистку твердой поверхности целесообразно производить в два приема: предварительная и завершающая очистка. При этом методы очистки в этих двух ее фазах могут быть различными. Например, предварительная очистка может осуществляться с помощью протирания и промывания поверхности, а заключительная — в виде ее обработки в газовом разряде.

Предварительная очистка требуется в тех случаях, когда твердая поверхность сильно загрязнена, например несет на себе мультимолекулярные жировые слои, трудно удаляемые в процессе газовой очистки. Чисто термический и десорбционный методы не требуют предварительной очистки, так как способны полностью снять относительно толстые слои органических загрязнений.

Следует иметь в виду, что чуждые твердой фазе вещества (органические и неорганические), обозначаемые термином «загрязнения», могут находиться не только на «внешних», но и на «внутренних» фазовых поверхностях твердого тела и при способности к поверхностной миграции могут переходить на внешнюю поверхность после ее очистки*). Например, поверхность стекла нередко имеет небольшие углубления (ямки), образовавшиеся в результате частичного разрушения газовых пузырьков и наполненные частицами крокуса и смолы. На металлических поверхностях подобные же скопления загрязнений имеются в устьях микротрещин, представляющих собой рубеж между «внешней» и «внутренней» поверхностями металла.

Единственным эффективным методом очистки внутренних фазовых поверхностей твердого тела от адсорбционных слоев и окклюдированных газов является интенсивное и длительное нагревание твердого тела

*) Впрочем, в случае органических веществ этот процесс течет весьма медленно.

в вакууме при одновременной откачке. Для металлов, в частности, можно успешно применять метод индукционного, но сквозного нагревания. Обязательное условие, которое обычно предъявляется к такой термической обработке: температура не должна повышаться до точки фазовых и вообще любых остаточных структурных превращений в поверхностных слоях твердого тела. В тех случаях, когда нет необходимости сохранить неизменной начальную структуру поверхности, температура не ограничивается этим пределом. В подобных условиях в результате скин-эффекта происходит термомпластическое необратимое закрытие (заплавление) устьев микротрещин [3] и таким образом осуществляется блокировка остатков «загрязнений» и газов в микрокапиллярной сети металла.

Разработаны и применяются как химические, так и физические методы очистки, основанные на осуществлении химических реакций в адсорбционных слоях (омыления, окисления и т. д.), на приемах растворения слоев, их механического (протирание, шлифование) или адсорбционного (метод порошков) удаления, термического и термоионизационного разрушения.

1.1. Методы растворения граничных слоев и химических воздействий на них

Для растворения адсорбционных загрязнений разными авторами применялись различные органические растворители: этиловый спирт и эфир, очищенный бензин, петролейный эфир, бензол (при комнатной температуре и кипящий), хлороформ, толуол, ксилол, четыреххлористый углерод и т. д. Среди них чаще используется бензол, подвергнутый специальной очистке

Как показывают измерения коэффициентов трения, с помощью растворителей не удается полностью удалить адсорбционные слои загрязнений, выполняющих смазочную функцию. Поэтому промывание поверхности растворителями пригодно лишь для удаления избытка загрязнений (мультимолекулярной части адсорбционных слоев), т. е. для предварительной очистки поверхности. Следует иметь в виду, что органические растворители на смачиваемых ими поверхностях оставляют тонкий слой вещества растворителя, который может находиться в адсорбционной связи с твердой поверхностью. В большинстве случаев это — ван-дер-ваальсова адсорбция. Для удаления таких слоев достаточно умеренного нагревания поверхности.

Химическое разрушение адсорбционных загрязнений на поверхности стекла и кварца производится путем обработки их горячим паром или с помощью промывания, нагревания или кипячения в хромовой смеси (гл. VII, § 10) в течение от нескольких минут до нескольких часов.

Химические способы очистки, основанные на омылении или окислении органических веществ, входящих в состав загрязнений, приводят к несколько лучшему, но все же недостаточному результату. Для металлических поверхностей, за исключением благородных металлов (Pt, Au), химическая обработка вообще непригодна, так как сопровождается разрушением поверхности в результате химических реакций.

1.2. Механические и термические методы очистки

К механическим способам очистки относятся такие приемы освобождения твердой поверхности от сторонних слоев, которые непосредственно не связаны с физико-химическими или термическими воздействиями

на поверхность. Возможно, конечно, механически удалить с твердой поверхности все слои и пленки, которые на ней находятся, вместе с тонким слоем металла, резцом или протиранием химически инертным порошком абразива (см. ниже), в результате чего возникает идеально чистая, ювенильная поверхность. При такой очистке, однако, изменяются геометрические и физико-химические характеристики поверхности.

Механическое вытеснение некоторой доли адсорбционных загрязнений с твердой поверхности без ее повреждения достигается протиранием резиновой для стирания (с бумаги) чернил [440] или хлопчатобумажной тканью (ватой). Последняя должна быть тщательно обезжирена в аппарате Сокслетта или промыванием в чистом бензине (Гарди). Гарди производил также очищение стеклянных поверхностей путем протирания их концами пальцев в струе водопроводной воды до появления скрипа.

Однако неоднократно было показано, что протирание твердых поверхностей ватой, тканью и т. п. не приводит к желаемому результату. Мономолекулярная пленка, например, стеариновой кислоты «держится на металле чрезвычайно прочно и никакие протирания тряпкой, куском дерева не дают возможности снять эту невидимую пленку» ([93], стр. 17). Термические методы очистки дают значительно лучшие результаты.

Длительное нагревание металла при высокой температуре в высоком вакууме является наиболее кардинальным способом освобождения его поверхности от слоев всех видов, в том числе и от пленок окислов. Относящиеся сюда явления наиболее полно изучены для вольфрама в связи с исследованиями по термоэлектронной эмиссии.

Ленгмюр и Виллар, Робертс и Ван-Клив [441—443] показали, что испарение оксидной пленки с этого металла начинается при 1500—1750° К и завершается при 2000° К. Одновременно с испарением окислов происходит и значительное испарение самого металла.

Боуден и Юз [380] измерили коэффициенты трения для таких идеально чистых металлических поверхностей в вакууме при весьма высоких температурах (~1300° К):

Пара металлических поверхностей	Ni—Ni	Au—Au	Cu—Cu	Ni—W
μ	6,0	4,5	4,8	6,0

1.3. Адсорбционный метод

Описанные выше методы очистки твердых поверхностей или не приводят к удовлетворительным результатам, или, как, например, чисто термический метод, технически сильно осложняющий эксперименты, вынуждают переходить в область высоких температур и связаны с термической модификацией структуры поверхности. Термоионизационные методы (пламя, искра, тлеющий разряд; см. ниже) приводят к образованию на поверхности пленок окислов.

В 1940 г. Ахматов [92] предложил очищать твердые поверхности протиранием высокодисперсной пылью активированного угля, которая может применяться и в смеси с высокодисперсным абразивом. Простота и эффективность этого метода наряду с отсутствием каких-либо остаточ-

ных влияний на свойства твердой поверхности определили его довольно широкое применение в ряде научно-исследовательских лабораторий.

Если поверхность жидкости, несущей в ванне Ленгмюра конденсированный мономолекулярный слой олеиновой кислоты, запудрить небольшим количеством порошка активированного угля, то линейное давление, развиваемое слоем и равное примерно 30 дн/см , быстро уменьшается (рис. 317), а в случае применения угольной пыли практически мгновенно падает до нуля — молекулы олеиновой кислоты полностью адсорбируются частицами угля [444]. Это явление может быть использовано для очищения поверхности жидкости от адсорбционных слоев полярных веществ в капиллярно-химических экспериментах, а также в практических целях.

Было доказано, что угольная пыль сорбирует органические загрязнения и с поверхности твердых тел. Например, протирание поверхности металла угольным порошком с помощью хлопчатобумажной ткани приводит к быстрому и полному ее очищению от всех слабо связанных адсорбционных слоев и пленок.

Наличие такого эффекта в настоящее время вряд ли нуждается в особых экспериментальных подтверждениях, которые в свое время были получены автором двумя способами: измерением скачка электрического потенциала и измерением коэффициентов трения. Оказалось, что скачок потенциала (порядка 200—300 мв), вызванный наличием монослоя жирной кислоты, после протирания поверхности металла порошком угля становится равным нулю — потенциал возвращается к его исходному значению. Коэффициенты статического трения для стальных и стеклянных поверхностей со значений 0,2—0,3 увеличиваются до 0,6—0,8.

Эффективность очистки металлических поверхностей угольным порошком изучалась в Институте машиноведения АН СССР М. Н. Бучным [445] (рис. 318). Сравнение с очисткой растворителями привело к следующим результатам: очистка углем $\mu = 0,6$; очистка растворителями $\mu = 0,18$ —0,28 (рис. 319).

Очищение твердых поверхностей угольным порошком успешно производилось во многих исследовательских работах, перечислять которые здесь нет необходимости.

Механизм очищения поверхности твердого тела пылью активированного угля от органических и других адсорбционных пленок заключается в «пересадке» молекул сорбтива с поверхности твердого тела, например металла, на поверхность угольной частицы при их сближении и контакте. Такой процесс делается возможным благодаря чрезвычайно высокому адсорбционному потенциалу активной поверхности угля и большому числу его частиц, приходящих в соприкосновение с твердой поверхностью во время ее протирания. Полярные молекулы адсорбционных загрязнений поверхности металла при сближении с ней угольных частиц подвергаются

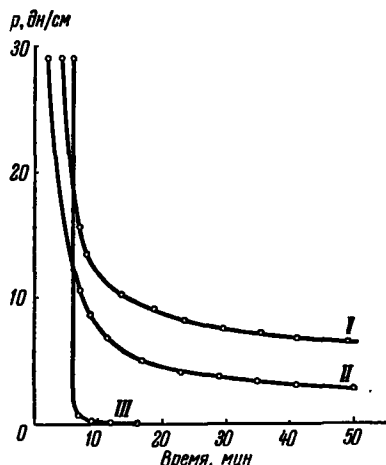


Рис. 317. Изменение линейного давления мономолекулярного слоя олеиновой кислоты на поверхности раствора HCl после запудривания поверхности порошком активированного угля различной степени дисперсности; III — угольная пыль с величиной частиц не больше 0,03 мк .

действию сильного адсорбционного поля поверхности угля. Ввиду того, что адсорбционный потенциал угля выше энергии адсорбционной

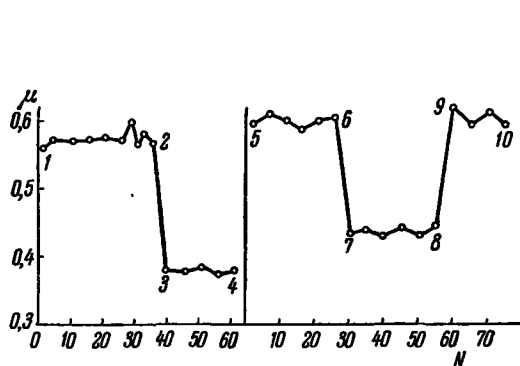


Рис. 318. Изменения коэффициента трения бронзового ползуна по полированной стали при очищении поверхности активированным углем и ее загрязнении поверхностно-активными веществами: 1 — 2 — очищение углем; 3 и 4 — «загрязнение» камфорой; 5—6 — очищение углем; 7—8 — «загрязнение» тетрахлорэтаном; 9—10 — очищение углем. По оси абсцисс отложен порядковый номер измерения (величина, пропорциональная времени).

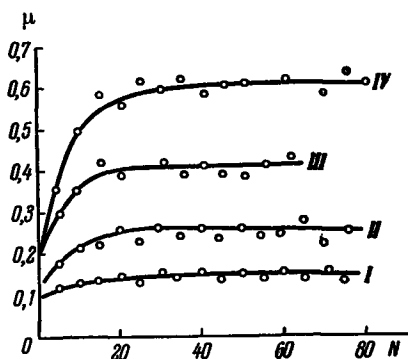


Рис. 319. Результаты очистки с помощью растворителей (I, II) и активированного угля (IV). Кривая III получена для поверхностей, очищенных углем и после этого в течение 6 часов находившихся в соприкосновении с воздухом.

связи этих молекул с металлом, происходит их отрыв от металла и адсорбция углем (рис. 320). Такого рода процессы молекулярных переходов с одной фазовой поверхности на другую аналогичны процессам переориентации (опрокидывания) молекул (гл. IX), характеризующим латентный период трения. Подобные же явления наблюдались Ленгмюром при получении мультимолекулярных пленок методом Блоджет — Ленгмюра (§ 2).

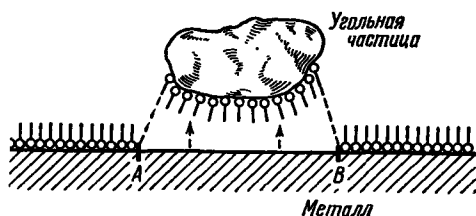


Рис. 320. В области влияния адсорбционного поля (AB) угольной частицы полярные молекулы переходят с поверхности металла на поверхность угля.

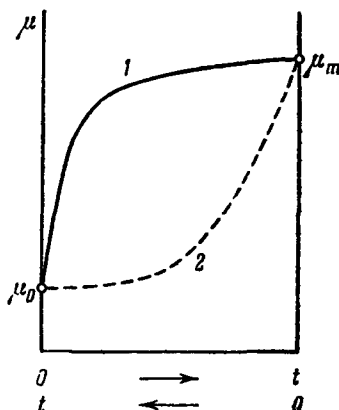


Рис. 321. Диаграмма изменений коэффициента трения в процессах очищения твердой поверхности углем (1) и адсорбции ею загрязнений из воздуха (2).

Если по окончании очистки не приняты меры к защите поверхности от вторичных загрязнений, поступающих обычно из воздуха, то на ней вновь возникают адсорбционные слои загрязнений, на что указывает

постепенное падение коэффициента трения. Своего рода обратимость процессов очистки и загрязнения с полной очевидностью была показана М. Н. Бучиным. Соотношение этих процессов, протекающих по законам кинетики адсорбции (но обычно с разными скоростями), иллюстрировано на рис. 321.

Предохранить поверхность от вторичного загрязнения трудно. В лаборатории автора применяется хранение в весьма чистом бензоле, что дает удовлетворительные результаты. После очищения поверхности нанесение на нее слоев испытуемого вещества, сборка фрикционной пары, помещение ее в защитный ящик и самые измерения должны производиться, во избежание загрязнений поверхностей, по возможности быстро.

Для приготовления тонкодисперсной и высокоактивной угольной пыли целесообразно пользоваться свежим гранулированным углем для противогазов, изготовляемым нашей промышленностью. Этот уголь растирается в фарфоровой ступке и высыпается на чистое зеркальное стекло под большой стеклянный колпак. Получив затем с помощью струи воздуха облако угольной пыли внутри колпака, переносят колпак вместе с облаком пыли на чистую поверхность стекла, где способом седиментации можно получить различные фракции угольной пыли. Таким способом легко удастся получить угольную пыль с однородной величиной частиц в несколько сотых микрона. Угольную пыль с твердой поверхности лучше всего удалять с помощью сильной струи очищенного воздуха; никаких признаков наличия на ней угольных частиц после этого обнаружить не удастся.

Угольные частицы ввиду их высокой пористости при легком сдавливании легко распадаются на более мелкие частицы. Этот процесс идет вплоть до образования весьма малых частиц. По этой причине протирание угольной пылью зеркальных поверхностей стекла, кварца, металла вполне свободно от абразионных последствий, что является ценным свойством угольной пыли.

В тех случаях, однако, когда желательно при очищении поверхности получить коэффициенты трения выше 0,6—0,7 и допустимо тонкое абразионное резание поверхности, целесообразно применение адсорбционно-абразионных порошковых смесей [92]. К угольной пыли примешивается абразив предельно высокой дисперсности (корунд, окись хрома). Обработка металлической поверхности подобной смесью при соотношении частей 1 : 1 приводит к увеличению коэффициента трения до 0,7—0,8.

При очистке активированным углем (в смеси с абразивом или без него) вследствие трения и резания поверхности электризуются. В большинстве исследований эти явления не влияют на результаты измерений. Особенно это относится к металлам, которые обычно находятся в условиях заземления. Иначе обстоит дело с диэлектриками (стекло, кварц), наличие поляризационных зарядов на поверхностях которых может иногда играть решающую роль. Наиболее простой путь к устранению этих зарядов заключается в их нейтрализации с помощью соответствующего излучения (§ 2).

Разработанный Ахматовым адсорбционно-абразивный метод очищения твердых поверхностей был применен также в лаборатории П. А. Ребиндера. В качестве адсорбента при этом был использован силикагель. Силикагель (кремневый гель) образуется из водного коллоидного раствора кремневой кислоты. Препарат, о котором идет речь, представляет собой измельченный до высокой степени дисперсности ксерогель (от греч. «ксерос» — сухой), т. е. продукт, образующийся в результате высушивания (прокаливания) силикагеля. Частицы ксерогеля кремневой кислоты (или двуокиси кремния) характеризуются высокоразвитой пористостью (внутренней поверхностью), благодаря чему, подобно частицам древесных углей, они обладают превосходной адсорбционной способностью. Эти

свойства порошков ксеросиликагелей уже давно обеспечили им разнообразные применения в промышленности.

Частицы ксеросиликагеля по сравнению с частицами древесного угля обладают несравненно более высокой твердостью. Поэтому применение их для очистки, например, металлических поверхностей сопровождается абразивным изнашиванием последних. Абразивное действие порошков силикагеля, с одной стороны, является их недостатком как средств очищения, нарушающих целостность поверхностей, но, с другой стороны, оно обеспечивает, подобно корундо-угольным порошковым смесям, лучшее очищение поверхности за счет удаления (срезания) более прочно связанных с металлом оксидных пленок. Стальные поверхности, очищенные с помощью силикагеля или корундо-угольных порошков, имеют коэффициент трения примерно на 0,2 больший, чем при применении чистого угля. Таким образом, корундо-угольные порошковые смеси и порошок ксеросиликагеля равноценны по их эффективности при очистке твердой поверхности. Силикагель, следовательно, сочетает в себе одновременно оба свойства адсорбционно-абразивных порошковых смесей: высокий адсорбционный потенциал и способность к «тонкому» резанию. Эти его свойства, однако, неотделимы одно от другого.

1.4. Очищение твердых поверхностей в газовом разряде

Еще со времен работ Рэлея и Дево известно, что если провести пламенем газовой горелки по стеклу, то его поверхность очищается от органических загрязнений; вода полностью смачивает такую поверхность. Поллард [446] при таком способе очищения получил высокую величину адгезии пленки серебра к поверхности стекла. То же самое наблюдал Стронг [447] для пленки алюминия при испарении и конденсации его на поверхности стекла в вакууме. Такое же действие на стекло производит электрическая искра при атмосферном давлении и тлеющий разряд при пониженном давлении.

Коэффициент трения стальных поверхностей, очищенных тлеющим разрядом, по данным лаборатории Б. В. Дерягина равен 0,697. Результат, следовательно, получается такой же, как и при очистке активированным углем, если очистка ведется умело и с помощью препарата, обладающего необходимыми характеристиками по степени дисперсности и адсорбционной активности. Повышение коэффициентов трения металлов при термоионном методе их очистки не может, впрочем, объясняться исключительно с точки зрения очищения поверхности от органических веществ, имеющих смазочную способность, так как в пламени и разряде происходит окисление поверхности металла. Именно поэтому термоионные методы (пламя, искра, разряд) обычно и применялись исключительно для очистки стекла, кварца и тому подобных тел, когда процессы окисления заведомо исключены.

Достаточно обстоятельным исследованием процессов, текущих при очистке на твердых поверхностях, помещенных в межэлектродное пространство газового разряда, по-видимому, еще никто не занимался. Остаются не рассмотренными как самый механизм очищения, так и наиболее эффективные в этом отношении области разряда.

Результаты изучения разряда, полученные в последние годы в связи с конструированием газотронных приборов, и в частности теории плоского зонда Ленгмюра и Мотт-Смита [448], позволяют представить себе про-

цессы, текущие в поверхностных слоях пластины-зонда, погруженного в плазму тлеющего разряда.

Здесь следует напомнить, что плазма, если только еще не началось ее разделение на страты, электрически гомогенна: пространственно дифференцированные заряды отсутствуют, следовательно, плотность положительных ионов равна плотности электронов.

Металлическая пластинка, введенная в плазму, должна, однако, оказаться вовлеченной в процессы деионизации плазмы в том смысле, что вокруг нее, как и на стенках газоразрядной трубки, должна возникнуть «оболочка» плазмы. Следовательно, пластинка подвергается энергичной электронной, а также ионной бомбардировке. Эта бомбардировка имеет ряд последствий: передачу энергии атомам решетки, ионизацию, вторичную электронную эмиссию и даже рентгеновское излучение.

При этом механизмы передачи энергии при ионной и электронной бомбардировке существенно различны: электроны могут проникать в поверхностные слои металла на некоторую глубину, на что ионы не способны. Именно в этом втором случае и осуществляется передача энергии узлам решетки. Значительную энергию при ударе могут сообщать решетке и нейтральные атомы (содержащиеся, как известно, в плазме в большом количестве) в результате так называемых процессов перезарядки.

В чем же в подобных условиях могут заключаться процессы освобождения металлической поверхности от адсорбционных слоев органических веществ, воды и газов?

С большой долей вероятности можно считать, что процессы десорбции в тлеющем разряде происходят за счет передачи энергии носителей тока молекулам адсорбционных слоев и нарушения вследствие этого их связи с твердой поверхностью. Для этого, очевидно, необходимо, чтобы энергия, например, иона или атома плазмы была во всяком случае не меньше энергии адсорбционной связи.

Эти явления десорбции, текущие под действием электронно-ионной бомбардировки твердой поверхности, несомненно, сопровождаются далеко идущими процессами разрушения молекул органических веществ. На такое «выгорание» в газовом разряде адсорбционных слоев, например жирных кислот, указывает резкое изменение спектрального состава (цвета) свечения положительного столба разряда. Таким образом, хотя значительного подъема температуры обрабатываемой в тлеющем разряде пластины в целом и не происходит, тем не менее процессы освобождения ее поверхности от адсорбционных слоев носят локальный термический и пиролитический характер.

Несомненно, что в подобных условиях поверхность металла окисляется, что доказывается появлением в отраженных лучах слабого окрашивания поверхности, соответствующего цветам интерференции первых порядков. Замена воздуха инертным газом не улучшает положения, так как металл содержит значительное количество растворенного и окклюдированного кислорода. Лишь предварительное длительное прокаливание металла (например, индукционное) может, по-видимому, свести к минимуму образование пленок окислов.

Таким образом, электронно-ионная бомбардировка более пригодна для очищения диэлектрических поверхностей, чем металлических. Судя по некоторым данным, для стекла этим методом может быть достигнуто более глубокое очищение поверхности ($\mu = 1,27$), чем с помощью адсорбционно-абразивных приемов.

§ 2. НАНЕСЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

2.1. Метод адсорбции паров

Этот метод впервые применил В. Гарди для получения мономолекулярных слоев уксусной кислоты на поверхности стекла [9].

Твердое тело с очищенной поверхностью помещается в закрытую камеру, наполненную насыщенным паром испытуемого вещества. Граничный слой на твердой поверхности образуется вследствие адсорбции молекул пара. Метод пригоден для веществ, обладающих достаточно высокой упругостью пара при комнатной температуре. Этим свойством, к сожалению, высокомолекулярные углеводороды (парафины, жирные кислоты и т. д.) не обладают. Возможно, что при значительном увеличении температуры испарения таких веществ, не вызывающем, однако, их термического распада, удалось бы и для них реализовать указанный метод.

Большим достоинством метода адсорбции пара является возможность получения с его помощью химически однородных граничных слоев, свободных от присутствия сторонних молекул (например, молекул растворителя, см. ниже). Его недостатком является невозможность непосредственной оценки толщины образованного слоя. В условиях описанного эксперимента Гарди происходило, по-видимому, образование мономолекулярного адсорбционного слоя. В иных условиях и для других веществ не исключается, однако, образование и мультимолекулярных слоев.

Если не требуется знать абсолютного значения поверхностной плотности молекул, то метод адсорбции паров может быть весьма удобен для получения различных степеней насыщения монослоя, что легко осуществить, изменяя величину парциального давления паров испытуемого вещества.

2.2. Метод титрованного раствора

Этот метод, разработанный Покельс [166] по идее Рэлея, технически наиболее прост и поэтому применяется чаще других.

Точно измеренное по объему*) количество титрованного раствора испытуемого вещества в летучем растворителе наносится на поверхность твердого тела, величина которой должна быть известна. Масса m вещества, остающегося на поверхности после испарения растворителя, может быть найдена из титра раствора $[c]$, его объема v , нанесенного на поверхность S , и молекулярного веса вещества M . Очевидно, что $m = \frac{[c] v M}{10^3}$, а поверхностная плотность молекул $n = \frac{[c] v}{10^3 \cdot S} N$, где N — число Авогадро, v выражено в см^3 , а $[c]$ — в грамм-молях . Если площадь, занимаемая одной молекулой, равна ω , то $\frac{1}{\omega} = n'$ — число молекул на 1 см^2 , образующих одиночный мономолекулярный слой, а число молекулярных рядов в граничном слое $k = \frac{n}{n'} = n \omega$. Величина ω обычно берется из рентгенографических данных; например, для жирных кислот на поверхности металла $\omega = 16\text{--}18 \text{ \AA}^2$ (Трия).

*) С помощью точно градуированной микробюретки или счета капель, средний объем которых установлен в предварительном измерении.

Такой расчет поверхностной плотности молекул можно считать оправданным в случае поверхности жидкости, для которой измеряемая (номинальная) величина поверхности близка к истинной. Для поверхностей твердых тел (металла) указанный способ расчета всегда содержит ошибку, которая определяется отношением номинальной S и фактической S_f площадей поверхности: $S_f/S = \alpha$. Величина α в зависимости от микрогеометрического рельефа поверхности изменяется. В некоторых работах для стальных поверхностей 9—11-го классов она весьма приближенно принималась равной 2—3.

Несмотря на ряд попыток разработать метод определения истинной площади поверхности, эта трудная проблема остается нерешенной. Наиболее перспективными при этом, по-видимому, являются оптическое и адсорбционно-радиометрическое направления исследований [449].

Ввиду больших трудностей оценки величины S_f все характеристики поверхностной плотности вещества (m , n , k) приходится относить к элементу площади номинальной поверхности, что не выражает условий, имеющих в действительности. Однако в эксперименте с одной и той же поверхностью, но с различными наносимыми на нее количествами вещества *отношение* этих количеств вещества не зависит ни от S_f , ни от α .

В качестве летучего растворителя более всего подходит безводный бензол или петролейный эфир (легкие бензины с удельным весом 0,64—0,66); применяются также этиловый эфир, толуол, хлороформ.

Чистота растворителя имеет существенное значение и должна строго контролироваться, особенно на присутствие поверхностно-активных веществ. Обезвоживание, например, бензола производится многократной перегонкой в присутствии металлического Na. Для очищения, помимо фракционирования, применяются адсорбционные и каталитические методы (например, платинового катализатора). Хорошие результаты дает также применение P_2O_5 .

Контроль чистоты летучего растворителя возможен методом измерения его поверхностного натяжения. Этот метод весьма чувствителен: он позволяет установить наличие до 1/100000 активных загрязнений в неполярной среде.

Более простыми и надежными являются, однако, пробы на трение или на остаточное линейное давление. Проба на трение уже упоминалась выше (§ 1).

Проба на остаточное линейное давление: в ванне Ленгмюра на поверхность подкисленной воды наносится летучий растворитель и после его испарения определяется линейное давление. При хорошем качестве летучего растворителя остаточное давление должно быть ниже чувствительности метода ($< 0,001$ $дн/см$).

Согласно наблюдениям Делапласа [450], позволившим одновременно с измерениями давления установить и время испарения, петролейный эфир полностью испаряется с поверхности воды через 2 мин, хлороформ — через 3 (рис. 322), этиловый спирт — через 5, бензол — через 9 мин. Этиловый эфир вообще полностью не испаряется, а оставляет слой с постоянным двумерным давлением около 0,2 $дн/см$.

Проба на остаточное линейное давление в принципе характеризуется неограниченно большой чувствительностью, так как с ее помощью можно испарить с поверхности жидкости в ванне Ленгмюра любое количество испытуемого летучего растворителя и, следовательно, сконцентрировать на поверхности все активные нерастворимые в воде загрязнения, содержащиеся в значительных объемах растворителя.

Принимая меры к получению чистых растворителей, не следует упускать из виду, что вещества, подлежащие растворению, всегда содержат сторонние примеси, поэтому разумный предел очистки растворителя определяется степенью чистоты растворяемого препарата.

Получение весьма чистых моноуглеводородов — жирных кислот, парафинов и их производных — представляет собой химическую задачу чрезвычайно большой сложности [451]. Например, редкие по чистоте препараты были получены еще де-Виссером [452], после того как он 51 раз перекристаллизовал стеариновую кислоту и 36 раз пальмитиновую, и все

же оба вещества были слегка загрязнены следами друг друга и их этиловых эфиров. Главная трудность очистки углеводородов заключается в необходимости освобождения этих веществ от их спутников — гомологов, образующих с ними твердые растворы. Обычный метод состоит во фракционированной перегонке при низком давлении и последующей многократной перекристаллизации из различных растворителей при очень медленном охлаждении. В этих условиях степень чистоты, равная 99%, достигается после десятикратной кристаллизации, а 99,9% — лишь после десяти последующих кристаллизаций. Весьма чистые углеводороды и особенно монопарафины представляют собой уникальные препараты, которые можно получить лишь в результате специально поставленной и сложной работы *).

После испарения летучего растворителя остающийся на поверхности металла граничный слой испытуемого вещества, как об этом свидетельствует ряд данных, находится в особом состоянии, которое определяется взаимодействием его молекул с растворителем. Сюда относятся, прежде всего, процессы сольватации и полимеризации.

Так, например, есть основание считать, что испарение летучего растворителя происходит не полностью; молекулы вещества, особенно полярные, и их димеры остаются на поверхности не изолированными, а окруженными остатками их сольватной оболочки из молекул растворителя. Многие вещества, например жирные кислоты и спирты, в некоторых растворителях, например в бензоле, полимеризуются [453]. Экспериментальным доказательством наличия полимерных форм в растворах бензола служат результаты криоскопических измерений молекулярного веса, который имеет кажущееся преувеличенное значение. Полимеризация при этом происходит за счет образования водородных мостиков между молекулами растворенного вещества. Если образование таких связей может осуществляться и с молекулами растворителя, то полимеризация не имеет места. Бензол, однако, не образует водородных мостиков. Жирные кислоты в бензоле образуют полимеры относительно невысоких порядков, тогда как, например, для спиртов и амидов кислот коэффициент полимеризации с концентрацией растет без видимого предела линейно.

*) Так, например, для известных рентгенографических исследований Мюллера препараты монопарафинов (C_{29} , C_{30}) и жирных кислот изготовлялись по его просьбе крупными химиками-аналитиками.

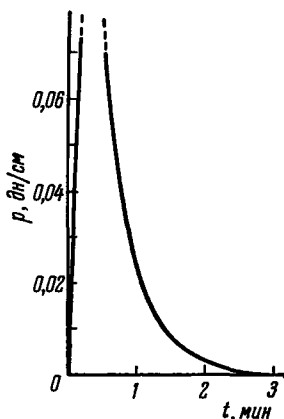


Рис. 322. Падение линейного давления при испарении слоя хлороформа с поверхности воды.

Прямых сведений о механизме испарения рассматриваемых нами растворов на поверхности металла, а также о наличии в образующемся при этом граничном слое сольватированных молекулярных комплексов не имеется.

Однако ясные различия между фрикционными свойствами граничных слоев, полученных при адсорбции паров и при осаждении из растворов, наблюдавшиеся еще Гарди, позволяют считать начальное состояние граничного слоя неустойчивым. Оно соответствует переходу системы от объемного к гранично-двумерному состоянию. Несомненно, что граничные слои при их образовании из растворов характеризуются рядом физико-химических релаксационно-кинетических, пока мало изученных явлений, которые могут служить серьезной помехой при измерениях.

Все это заставляет подумать о методах воздействия на граничный слой, способных обеспечить его переход в равновесное и физико-химически однозначное состояние.

С этой целью в лаборатории автора давно применяется непосредственно вслед за процедурой нанесения и испарения раствора предшествующая измерениям «термообработка» граничного слоя. Поверхность, несущая слой, в течение нескольких часов выдерживается в вентилируемом термостате при температуре, заведомо превышающей температуру дезориентации ($70-100^{\circ}\text{C}$), после чего поверхность весьма медленно охлаждается. Нагревание, по-видимому, вызывает тепловое разрушение упомянутых комплексов и испарение молекулярно-связанного растворителя; оно способствует заполнению поверхностных микрополостей и трещин молекулами исследуемого вещества, процессам их ориентации, кристаллизации и размещения по микрогеометрическому рельефу. Так, например, Стенгаген [454] рентгенографически показал, что время кристаллизации слоев сложных эфиров существенно сокращается при нагревании. По нашим наблюдениям, такая процедура «теплого созревания» (кристаллизации) граничного слоя наряду с его механической «тренировкой» существенно способствует однозначности и воспроизводимости результатов измерений. Термическая обработка граничного слоя производится для двух поверхностей как элементов фрикционной пары до их наложения друг на друга или для фрикционной пары в целом.

После термообработки фрикционная пара нуждается еще в механической тренировке. Как показали измерения, произведенные в нашей лаборатории П. В. Денисовым, наблюдаются резкие различия, например, в величинах адгезии и статического трения для тренированных пар и поверхностей, приведенных в соприкосновение статически под давлением *).

Тренировка фрикционной пары может производиться вручную: под давлением в несколько килограммов производится возвратно-поступательное перемещение (1—2 мм) верхней поверхности по нижней. Такую операцию, обычно занимающую несколько минут, можно механизировать; можно, например, жестко связать ползун с тем или иным вибратором низкой частоты (скажем, с электромагнитным камертоном). В основе явлений механической тренировки граничного слоя лежат молекулярные процессы формирования объединенной структуры двух взаимодействующих граничных слоев.

В заключение напомним, что эксперименты с граничными слоями требуют защиты слоев от пыли. Этот вопрос рассматривается ниже (§ 6).

*) Аналогичные явления хорошо известны в практике «притираемости» концевых мер (мерительных плиток).

2.3. Метод Блоджет — Ленгмюра

К. Блоджет [455] под руководством Ленгмюра разработала острый метод нанесения мономолекулярных слоев на поверхность твердых тел (стекла, металла). Этот метод, в дальнейшем разносторонне изученный [456] и широко примененный различными исследователями, основан на интересном явлении переноса мономолекулярной пленки с поверхности жидкости на поверхность твердого тела при погружении тела в жидкость и извлечении из нее. Такой процесс легко воспроизводится,

благодаря чему можно получать мультимолекулярные слои жирных кислот и их мыл в несколько сотен и даже тысяч молекулярных рядов.

Установка Блоджет (рис. 323) состоит из ванны Ленгмюра — Адама *T*, наполненной до краев водой и помещенной в другую ванну *D*, температура которой контролируется. Стеклопластина *G* опускается и поднимается рычагом *L*, управляемым ручкой вертушки *W* с

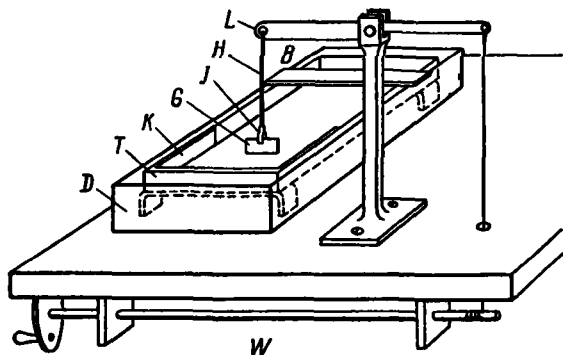


Рис. 323. Установка Блоджет для нанесения слоев.

помощью нити, которая наматывается на валик. Это простое приспособление обеспечивает медленное и равномерное движение пластины, свободное от случайных остановок или толчков, недопустимых при равномерном нанесении слоев. Соединение рычага с пластиной осуществляется с помощью стерженька *H* и двух зажимов у рычага и у пластины *J*, снабженных шарнирами, что обеспечивает вертикальное положение пластины. Три съемные стеклянные пластины *K* препятствуют летучему растворителю, с помощью которого вещество наносится на поверхность воды в кювете *T*, достигнуть парафинированных краев кюветы.

Нанесение слоев необходимо вести в изобарических условиях, что достигается с помощью «поршневого масла», наносимого на поверхность жидкости в избытке и развивающего (при $T = \text{const}$) постоянное линейное давление на мономолекулярный слой исследуемого вещества. В качестве поршневых масел могут применяться: олеиновая кислота, $p = 29 \text{ дн/см}$; этилмиристат, $p = 20,7 \text{ дн/см}$; касторовое масло, $p = 16 \text{ дн/см}$; трикрезилфосфат, $p = 10 \text{ дн/см}$. Давление поршневого масла является, конечно, функцией температуры и может быть изменено добавлением к нему нейтрального (например, вазелинового) масла. Для того чтобы слои поршневого масла и исследуемого вещества не смешивались, они разделяются с помощью тонкой шелковой натертой воском гибкой плавающей нити.

Ленгмюр так описывает процедуру нанесения слоев, схематически представленную на рис. 324.

«Поверхность воды в кювете *T* сначала очищается прогонкой барьера *B* по всей поверхности жидкости. Натертая парафином шелковая нить S_1 , укрепленная на бортах кюветы зажимами *C*, укладывается на

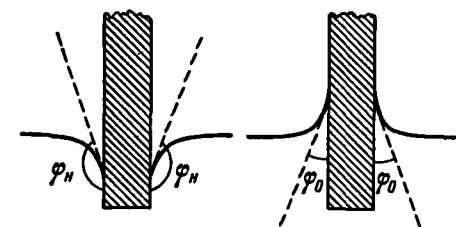
поверхности, как показано на рис. 324, а. Растворенная в 300-кратном количестве бензола стеариновая кислота наносится на поверхность в области G . При своем растекании она толкает перед собой нить, как показано на рис. 324, б.

По прекращении растекания нить закрепляется на бортах кюветы двумя медными шпильками F (рис. 324, в). Затем в точке P на поверхность помещается микроскопическая капля «поршневого масла», которое давит на нить и оказывает постоянное давление на монослой стеариновой кислоты. На поверхность укладывается вторая нить S_2 (рис. 324, г), для того чтобы при случайном проникновении поршневого масла сквозь S_1 оно осталось бы в пространстве между нитями S_1 и S_2 . Затем начинается процесс нанесения последовательных монослоев на пластинку, погружаемую в воду в положении G . Каждый наносимый слой снимает часть монослоя с воды, так что нить каждый раз продвигается вперед на некоторую площадь, равную полной поверхности погружаемой пластинки (считая обе ее стороны).

В зависимости от физико-химических условий смачивания пластины, и прежде всего от величины рН, слои способны «переходить» на твердую поверхность лишь в определенных условиях: 1) только при погружении («пленки-х»), 2) как при погружении, так и при извлечении пластины («пленки-у») и, наконец, 3) только при извлечении ее («пленки-з»).

Такая классификация методов нанесения мультислоев была введена Блоджет и Ленгмюром не из каких-либо теоретических соображений, а на основе прямых наблюдений за процессом нанесения. Проис-

Рис. 325. Краевые углы натекания и оттекания жидкости.



ходит или нет переход пленки на поверхность твердого тела, видно по поведению нити, которая в случае перехода перемещается по направлению к пластине.

Что же касается теоретического объяснения наблюдаемых авторами «процессов х, у, з», то как раз оно-то и встречает некоторые затруднения (см. ниже).

Ленгмюр и Бикерман [456] показали, что процессы, лежащие в основе трех методов х, у, з нанесения слоев, тесно связаны с хорошо известными явлениями гистерезиса смачивания, изучавшегося рядом авторов, в частности П. А. Ребиндером. Возможность переноса пленки на твердую поверхность зависит от величины краевого угла смачивания при «натекании» (φ_n) и «оттекании» (φ_o) жидкости (рис. 325).

Наиболее употребительным и наиболее ясным по его механизму является метод *y*. Для того чтобы при этом пленка как целое переходила на поверхность стеклянной пластины, необходимо, чтобы поверхность жидкости, изгибаясь при погружениях, образовывала (за исключением первого погружения) тупой угол натекания, $\varphi_n > \frac{\pi}{2}$, а для того чтобы этот же процесс состоялся и при извлечении пластины, необходимо, чтобы угол оттекания был острым, $\varphi_o < \frac{\pi}{2}$.

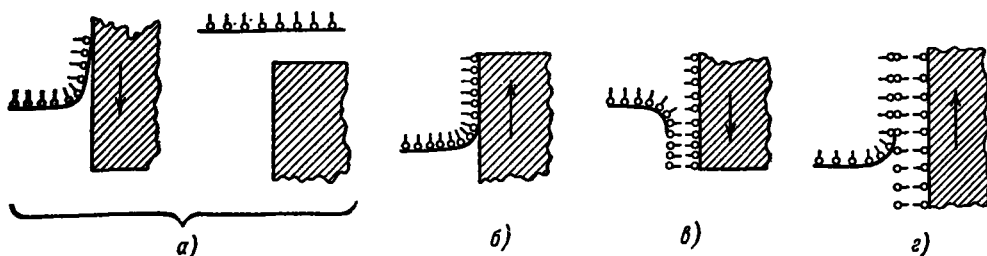


Рис. 326. Схема нанесения мультимолекулярного слоя методом *y*; *a* — при первом погружении пластины слой не наносится; *б* — при первом извлечении пластины наносится первый слой; *в* — нанесение второго слоя при втором погружении; *г* — нанесение третьего слоя при втором извлечении.

При методе *y* перенос слоев на поверхность пластины происходит при каждом погружении (кроме первого) и каждом извлечении пластины. Поэтому общее число n_y слоев, нанесенных при этом методе, может подсчитываться по формуле

$$n_y = N_n + N_i - 1,$$

где N_n — число погружений, N_i — число извлечений.

Очевидно, что при методе *x* $n_x = N_n$, при методе *z* $n_z = N_i$.

Как показал Ленгмюр, при первом погружении пластины переноса на нее слоя не происходит. Это объясняется тем, что пластина, погружаясь в воду, раздвигает молекулы монослоя, приходит в прямое соприкосновение с водой и ввиду большой гидрофильности чистого стекла смачивается водой, которая поднимается по твердой поверхности, образуя острый краевой угол.

Схема образования мультимолекулярного слоя методом *y* приведена на рис. 326. Такой процесс осуществляется в условиях гидрофильности твердой поверхности, но он течет и в том случае, если поверхность является гидрофобной. Ленгмюр и Блоджет показали, что при натирании поверхности расплавленным стеаратом железа на ней остается тонкий слой стеарата, сообщающий ей гидрофобные свойства. На рис. 327 приведена схема нанесения слоев в этом случае, из которой видно, что пересадка слоев происходит при каждом погружении (включая и первое) и каждом извлечении пластины.

Очень важным условием реализации метода *y* является наличие в жидкости двухвалентных ионов (Ca, Ba, Cd, Pb и т. д.). Так, для получения мультислоев стеариновой кислоты рекомендуется $3 \cdot 10^{-5}$ н. раствор хлористого бария развести $4 \cdot 10^{-4}$ -молярным раствором двууглекислого калия, чтобы получился pH = 7,2. С такой «подкладки» удастся получить пленки толщиной до нескольких тысяч мономолекулярных слоев.

Рентгенографические исследования мультимолекулярных слоев такого типа [457] показали, что монослои содержат как молекулы стеарата бария, так и молекулы стеариновой кислоты и что молекулы в соседних

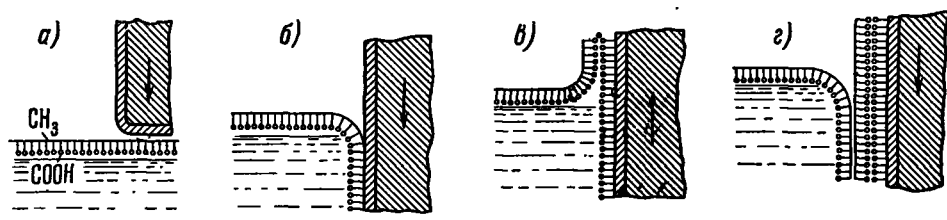


Рис. 327. Схема нанесения мультимолекулярного слоя стеариновой кислоты на гидрофобизированную стеаратом железа поверхность твердого тела.

монослоях ориентированы в противоположных направлениях так, что атомы Ва и соответственно группы COOH и CH_3 расположены в параллельных плоскостях на расстоянии друг от друга в $48,8 \text{ \AA}$. Таким образом, структура мультимолекулярных слоев на поверхности твердого тела оказалась аналогичной структуре монокристаллов стеариновой кислоты или ее бариевого мыла с характерной для нее зеркальной ориентацией молекул в молекулярных слоях. Схема подобного чередования «эндотропной» (головной группой к подкладке) и «экзотропной» (головной группой наружу) ориентаций молекул в мультимолекулярном слое Блоджет — Ленгмюра приведена на рис. 328.

Решающее влияние на процесс переноса монослоя с поверхности жидкости на поверхность твердого тела, на молекулярный состав слоев и на характер ориентации молекул имеют концентрация водородного иона в жидкости (рН) и температура опыта. Так, при $\text{pH} = 9$ и комнатной температуре, как показывают наблюдения за движением нити S (см. выше), монослой переходит на твердую поверхность только при погружении пластины и состоит практически целиком из молекул мыла. Мультимолекулярные слои, полученные в таких условиях, Блоджет называет «х-пленками, построенными из нечередующихся слоев» (в противоположность упомянутым выше у-пленкам, построенным из чередующихся слоев). Для получения этих пленок следует пользоваться 10^{-4} н. раствором углекислого Са ($\text{pH} = 9$) или Sr (соли Mg и Ba непригодны) при комнатной температуре.

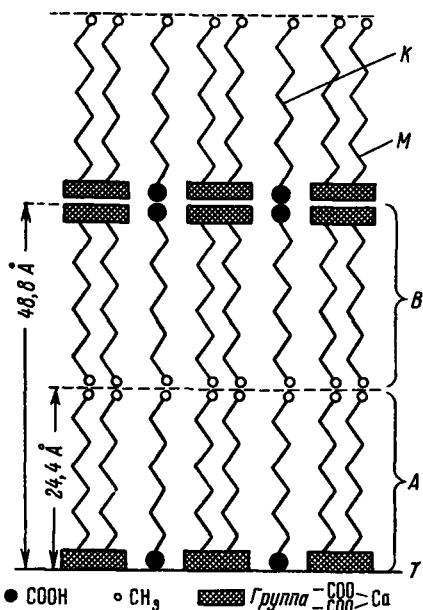


Рис. 328. Схема строения слоя Блоджет — Ленгмюра; T — поверхность твердого тела; M — молекула мыла жирной кислоты (например, стеариновой) и двухвалентного металла (например, Са); K — молекула жирной кислоты; A — эндотропная, B — экзотропная ориентации молекул.

При кислой реакции подкладки ($\text{pH} = 4,2$) возможно получение мультимолекулярных пленок, почти не содержащих молекул мыла и построенных из молекул жирной (стеариновой) кислоты.

Внимательное изучение явлений переноса монослоев с поверхности растворов на поверхность твердых тел показывает, что процессы, им сопутствующие, довольно сложны [458—460].

Так, например, при x -методе слой, образующийся на поверхности металла после первой операции погружение — извлечение, должен был бы быть экзотропным; однако, как показывает проба на смачивание водой, он является эндотропным и, следовательно, гидрофобным.

Именно эти наблюдения вынудили Ленгмюра ввести гипотезу переопрокидывания молекул и обращения целых слоев для согласования между собой наблюдаемых явлений. Однако гипотеза опрокидывания молекул, ничем не подтвержденная непосредственно, приводит к крайне искусственной схеме процесса образования пленки, допускающей, что половина монослоев претерпевает однократную, а другая половина — двукратную переориентацию молекул.

В теории обращения монослоев Ленгмюра не все ясно. Как указывалось выше, процесс пересадки слоев с жидкой на твердую поверхность чувствительно зависит от pH раствора. Между тем роль концентрации водородного иона в этих явлениях остается недостаточно разъясненной.

Известно, однако, что щелочная или кислая реакция поверхности твердого тела имеет решающее влияние на характер связи и подвижность на ней молекул жирных кислот. Несомненно, что pH раствора определяет степень развития реакции омыления в мономолекулярном слое жирной кислоты, а на механические (упруго-пластические) свойства возникшего в данных условиях двухкомпонентного монослоя решающее влияние имеют температура и линейное давление, при котором производится пересадка на твердую поверхность.

Таким образом, приходится признать, что в настоящее время еще нет даже качественной теории явлений Блоджет — Ленгмюра.

Как и следовало ожидать, мультимолекулярные слои Блоджет — Ленгмюра при достижении толщины в $1/4$ — $1/2$ длины волны видимой части спектра дают, особенно в поляризованном свете, необыкновенно эффектные цвета интерференции. Для их получения, однако, необходимо пользоваться стеклянной пластиной с большим показателем преломления, а в случае металлов — большими углами падения лучей. При этом последовательным погружением хромированного предметного стекла на различные, постепенно уменьшаемые глубины можно получить ступенчатый мультислой с высотой ступени, равной удвоенной величине монослоя.

Было показано [461], что если вместо пластины нанести монослой на мелкочаистую металлическую сетку тех же габаритов, то с поверхности жидкости в кювете снимается слой вещества, занимающий такую же площадь, как и в случае пластины. Иначе говоря, на сетке получается мономолекулярный слой, натянутый на нее, как на каркас. Подобные же «висячие» пленки должны получаться и на пластине: монослой покоится на выступе ее микрогеометрического профиля и «натянут» над его выемками и отверстиями микротрещин.

Все это говорит об изрядной механической прочности слоя.

Еще более разительно это свойство проявляется у представляющих большой интерес так называемых «скелетных пленок». Пленки, получаемые методом Блоджет — Ленгмюра, как упоминалось выше, состоят из молекул свободной кислоты и ее мыла. Процентное соотношение этих ком-

понентов зависит от степени кислотности, соответственно щелочности (рН) жидкой подкладки. С растворов HCl снимаются пленки, построенные целиком из молекул жирной кислоты; с сильно щелочных растворов — 100%-ные пленки соответствующего мыла.

С другой стороны, известно, что жирные кислоты, в противоположность их мылам, в некоторой степени растворимы в бензоле или спирте. Поэтому, если обработать пленку, построенную из тех и других молекул, например бензолом, то жирная кислота удаляется из нее растворением, но пленка с точностью до 1% сохраняет свою первоначальную толщину, даже если жирная кислота составляла до 60% ее массы. В структуре пленки, состоящей только из молекул мыла, возникает таким образом ряд свободных мест, пустот. Цвета интерференции при растворении жирной кислоты изменяются, что зависит, однако, лишь от изменения ее показателя преломления (а не толщины).

Очень интересно, что свободные места в таких «скелетных» пленках, как оказывается, могут быть обратимо заполняемы другими молекулами. Лэнгмюр пишет:

«Так, если поместить на скелетную пленку каплю вазелинового масла или какого-либо другого углеводорода и затем наклонить пленку до вертикального положения, то капля начинает медленно двигаться по поверхности и не оставляет на ней масляной пленки заметной толщины. Цвет пленки, однако, при этом восстанавливается до цвета первоначальной, не доведенной до скелетообразного состояния пленки. Толщина пленки остается прежней, но показатель преломления повышается до значения, соответствующего нормальному мультислою стеарата. Это позволяет утверждать, что углеводород проникает в скелет и заполняет пустоты, бывшие ранее заполненными жирной кислотой. Этот углеводород может быть затем растворен в бензоле, в результате чего восстанавливается скелетная пленка. Таким образом поры скелета можно по желанию заполнять различными органическими веществами, не изменяя при этом строения и размеров скелета.

Такая высокая прочность структуры углеводородных цепей молекул стеарата в скелетных пленках особенно замечательна ввиду больших сил поверхностного натяжения, стремящихся разрушить эту структуру до аморфной массы. Если, однако, нагреть скелетную пленку до 50—60° С, то наступает разрушение, обнаруживаемое по уменьшению толщины и по появлению резко выраженного рассеяния света.

Изменяя концентрацию ионов металла в воде, на поверхности которой строится пленка стеарата, и приводя в скелетообразное состояние получающиеся монослои, можно получить скелеты с любыми показателями преломления между 1,18 и 1,51; регулируя же число слоев, можно при этом получить пленку любой желаемой толщины».

Блоджет использовала технику получения скелетных пленок для нанесения на поверхность стекла пленки, обладающей показателем преломления, равным квадратному корню из показателя преломления стекла. Интенсивность света, отраженного от верхней поверхности пленки, в таком случае равна интенсивности света, отраженного от границы пленка — стекло и прошедшего затем через границу пленка — воздух. Если, кроме того, оптическая толщина пленки соответствует четверти длины волны натриевого света, то при нормальном падении отраженный свет этой длины волны полностью гасится в результате интерференции. Если подвергнуть такой обработке обе поверхности стекла, то стекло становится совершенно неотражающим и, следовательно, невидимым.

На рис. 329 изображен электроизмерительный прибор со стеклянной крышкой из обычного стекла, половина которого сделана неотражающей.

Поверхность мультислоев стеарата бария замечательна тем, что она одновременно гидрофобна и олеофобна, т. е. не смачивается ни водой, ни маслом и дает измеримые краевые углы в каплях как воды, так и масла.

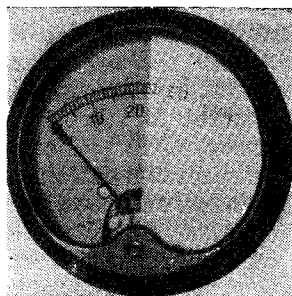


Рис. 329. Правая половина стеклянной крышки интенсивно отражает свет и поэтому деления шкалы не видны. Левая половина стекла сделана неотражающей.

Ленгмюр и Шефер обнаружили, что 10^{-3} -молярные растворы хлористого алюминия, азотнокислого тория и азотнокислого урана за 30 сек вызывают обращение верхнего эндотропного слоя в u -пленке стеарата бария, делая его экзотропным и гидрофильным. Если затем промыть слой водой и во влажном виде привести в соприкосновение с раствором какого-либо вещества, например протеина, то полярные группы, образованные атомами алюминия или тория, содействуют связыванию и адсорбции этого вещества.

Любое вещество, образующее на воде нерастворимый монослой, может быть нанесено на соответствующим образом обработанную пленку стеарата бария критической толщины, причем увеличение толщины может быть использовано для определения количества вещества на единицу площади монослоя. Таким путем были исследованы хлорофилл (Ленгмюр и Шефер, 1937 г.), некоторые стеролы (Ленгмюр, Шефер и Соботка, 1937 г.) и ряд протеинов (Ленгмюр, Шефер и Ринч, 1937 г.).

2.4. Метод сливания растворов

Стекание жидкости под действием силы тяжести с поверхности твердого тела представляет собой интересный и своеобразный граничный гидродинамический процесс.

Р. Меригу [283] в докторской диссертации, выполненной в лаборатории Трия в Безансоне, изучая эти явления, пришел к следующим заключениям. Слой воды, стекающий со стенки сосуда, имеет особый профиль, наблюдать который можно, например, оптически (теневым) методом, подкрашивая воду $KMnO_4$. Сходные явления наблюдаются также и при стекании жидкости с наклонной плоскости (рис. 330). Слой жидкости на стекле имеет вблизи поверхности жидкости в со-

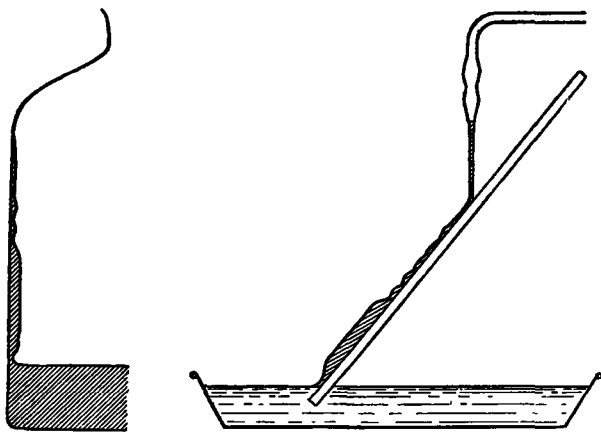


Рис. 330. Профиль жидкости, стекающей по стенке сосуда и по наклонной плоскости.

сосуде ясно выраженные утоньшения, а при наличии поверхностно-активных молекул стекающая жидкость образует широкий и плоский валик.

В этой области наблюдается уменьшение скорости течения; частицы талька, нанесенные на поверхность жидкости в области валика, остаются в покое, тогда как выше по течению они быстро движутся вверх к верхней границе слоя. Этот эксперимент показывает, что поверхностный слой полярных молекул поднимается вверх по направлению, противоположному течению жидкости. Основываясь на этих наблюдениях, Меригу сделал заключение, что замедление течения жидкости под мономолекулярным поверхностным слоем является признаком наличия трения между ним и (стекающей под ним) жидкостью *).

Метод сливания был впервые предложен Ландау и Левичем [462]; [295], стр. 674) и почти одновременно в более общем виде Дерягиным [463], который осуществил как экспериментальную проверку метода, так и внедрение его в промышленность. Этот метод представляет практический интерес с точки зрения расчета толщины слоя растворенного вещества, остающегося на твердой поверхности (например, при нанесении фотоэмульсий на пластинки и пленки, нанесении слоев осаждением из летучих растворителей, при расчете потерь вещества на стенках сосудов при точных аналитических и вискозиметрических измерениях и т. д.). Работам Дерягина, Ландау и Левича предшествовал значительный ряд экспериментальных и теоретических работ (см. обзор [464]); теоретические работы, однако, содержали существенные погрешности, связанные с пренебрежением капиллярными силами или использованием неправильных граничных условий.

Ландау, Левич и Дерягин, отвлекаясь от граничных эффектов, рассматривают процесс извлечения бесконечной пластины из жидкости, заполняющей сосуд больших размеров и образующей горизонтальную поверхность. Пластина увлекает за собой часть жидкости вследствие ее вязкости, а с другой стороны жидкость стекает с пластины под действием силы тяжести, поэтому мениск вблизи пластины в таких гидродинамических условиях существенно отличается от мениска, определяемого требованиями капиллярной статки. Методом размерностей можно показать, что толщина h слоя на пластине должна зависеть от скорости движения пластины u , вязкости жидкости η , произведения ρg и поверхностного натяжения σ .

Толщина слоя на пластине является функцией координаты: $h = f(x)$; на достаточно большом расстоянии от поверхности жидкости она весьма мала и течение в этой области является ламинарным; принимается, что вблизи поверхности жидкости форма мениска удовлетворяет уравнению капиллярной статки. Основываясь на этих предположках, можно принять, что поверхность жидкости как бы разделена на две части: движущаяся параллельно пластине и находящаяся в покое вблизи поверхности жидкости в сосуде.

Авторы решают уравнения отдельно для каждой из указанных областей, а затем, выдвигая требование плавного смыкания обоих решений, производят «сшивание» статической и гидродинамической поверхностей. В итоге предельное выражение для h_0 при $u \rightarrow 0$ в случае вертикальной стенки получается в следующем виде:

$$h = h_0 = 0,938 \frac{(u\eta)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \sigma^{1/6}};$$

*) Меригу осуществил также ряд остроумных экспериментов по смачиванию твердых тел, исследуя «фигуры запотевания» и миграцию молекул (гл. VII).

здесь h_0 — средняя или эффективная толщина слоя, равная отношению секундного «расхода» жидкости v к скорости: $h_0 = \frac{v}{u}$ *).

Описанный метод нанесения граничных смазочных слоев жирных кислот из титрованного раствора их в бензоле применялся в ряде работ сотрудников Б. В. Дерягина ([465]; [3], стр. 149).

Сосуд A (рис. 331), наполненный раствором полярного вещества в бензоле, в который погружалась пластинка P , укрепленная в держателе D , опорожнялся с помощью сифона S при разности уровней около 1 м. Пользуясь капиллярными насадками K различного сечения и различной длины, легко удавалось регулировать скорость истечения. По приведенной выше формуле вычислялось h_0 после измерений Q , σ и константы прибора. Для определения последней производилось измерение u для какой-либо эталонной жидкости с точно известной вязкостью.

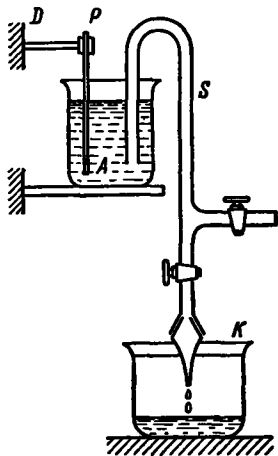


Рис. 331. Схема установки для нанесения граничных слоев на твердую поверхность P методом сливания раствора.

Б. В. Дерягин принимает, что испарение летучего растворителя происходит настолько быстро, что стекание жидкости не успевает нарушить равномерность нанесения вещества на поверхность пластины, если вещество является твердым; не происходит этого и в случае, если вещество является жидкостью (например, смазочным маслом), вследствие значительной ее вязкости в тонком слое.

Если слой толщины h нанесен на поверхность в S см², то соответственный объем летучего растворителя $Q = hS$; при $S = 1$ см² $h = Q$. Если объемная концентрация полярного вещества в титрованном растворе $[c]$ г-моль/л, то поверхностная плотность вещества после испарения летучего растворителя $m = \frac{c \cdot h}{10^3}$ г-моль/см².

Отметим в заключение, что В. С. Бондаренко [466] в лаборатории М. М. Кусакова исследовал стекание жидкости по тонкой нити. Было показано, что в этом случае возникают капиллярные волны, развитие которых приводит к распаду одевающего нить цилиндрического слоя жидкости на ряд закономерно размещенных капель различного размера.

На поверхности пластины ламинарный режим стекания сменяется волновым при значениях числа Рейнольдса $Re > 30$. Эту группу явлений исследовал П. Л. Капица [467, 468].

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

Понятие «толщины граничного слоя» d не нуждается ни в каких комментариях лишь в том воображаемом случае, когда граничный слой образован на геометрически правильной плоскости (рис. 332, а). В этих условиях

$$d = \frac{m}{Sq}, \quad (\text{XI}, 1)$$

*) При малой скорости течения и постоянном давлении произведение $u\eta$, входящее в формулу, зависит только от геометрических размеров сифона и капилляра.

где m — масса смазки, ρ — ее плотность, S — величина площади, несущей слой, определяемая из ее периметра. Если граничный слой образован цепными молекулами длины L , ориентированными под углом α относительно нормали к такой поверхности, то толщина слоя может быть выражена числом молекулярных рядов:

$$N = \frac{d}{L \cos(L, n)} = \frac{m}{S \rho L \cos(L, n)}. \quad (\text{XI}, 2)$$

Поверхность реального твердого тела всегда характеризуется более или менее резко выраженным микрогеометрическим рельефом (профилем). Поэтому толщина граничного слоя в подобных условиях зависит от распределения вещества по поверхности (рис. 332, б, в). Как показали

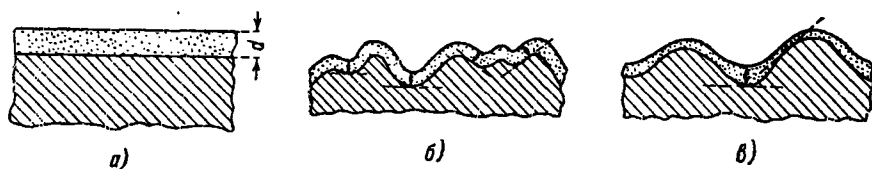


Рис. 332. Граничный слой при равномерном (а, б) и неравномерном (в) распределении вещества по поверхности.

весьма точные интерферометрические измерения Толанского (гл. II, § 4), это распределение может быть строго равномерным, так что свободная (внешняя) поверхность граничного слоя точно копирует рельеф (профиль) твердой поверхности и толщина слоя для любого ее элемента остается постоянной. Так, например, вицинальная ступенька высотой в 2—3 Å на поверхности монокристалла кварца точно воспроизводится слоями серебра, золота, аммиака толщиной в несколько сотен ангстрем.

Формулы (XI,1) и (XI,2) в указанных условиях остаются справедливыми, если, конечно, под величиной S разумеется истинная (фактическая) площадь рельефа поверхности $S_{\text{ф}}$. Если же $S_{\text{ф}}$ неизвестна и при вычислениях используется величина номинальной площади $S_{\text{н}}$, получаемая на основании периметра поверхности, то найденная таким путем «номинальная» толщина слоя $d_{\text{н}}$ всегда выше истинного значения d ; она может иметь смысл лишь условной величины, пригодной для относительного сравнения толщин слоев одной и той же смазки, получаемых на одной и той же поверхности с постоянной площадью рельефа $S_{\text{ф}}$ (толщины слоев при постоянстве ρ и $S_{\text{ф}}$ пропорциональны массам вещества, образующим слой: $\frac{d}{d_1} = \frac{m}{m_1}$).

В рассматриваемых условиях толщину граничного слоя целесообразнее условно характеризовать не линейным размером и не числом молекулярных рядов ориентированных молекул, а числом грамм-молей вещества, приходящимся на 1 см² номинальной площади поверхности:

$$d_{\text{н}} = \frac{m}{S_{\text{н}}} \text{ г-моль/см}^2.$$

Установленная Толанским высокая точность воспроизведения профиля твердой поверхности граничными слоями объясняется малыми размерами атомов и молекул по сравнению с размерами элементов микрогеометрического профиля (рис. 333, а). В случае крупных молекул смазок точность воспроизведения адсорбционным мультимолекулярным смазочным

слоем профиля поверхности металла должна быть значительно ниже ввиду относительно больших размеров молекул (рис. 333, б).

От цепных молекул смазок типа, например, жирных кислот следует ожидать способности в мономолекулярном ориентированном слое довольно точно воспроизводить рельеф твердой поверхности (рис. 333, в), так как поперечник полярной группы этих молекул и самой цепи имеет величину порядка всего лишь нескольких ангстрем. Однако по мере увеличения числа молекулярных рядов в граничном слое вследствие ограничений роста граничных монокристаллов эффект Толанского нарушается тенденцией к нивелировке поверхности и образованию единых кристаллических

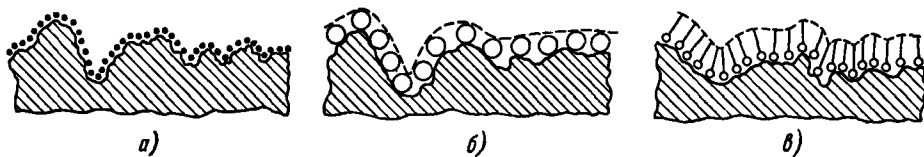


Рис. 333. Схема, поясняющая степень воспроизведения микрогеометрического профиля твердой поверхности мономолекулярным адсорбционным слоем при различных размерах и разной форме молекул.

плоскостей (рис. 193). Толщина слоя в этих условиях уже не является постоянной для всей поверхности твердого тела величиной, а для каждого ее элемента имеет свое определенное значение (рис. 332, в). Этот случай представляет особый интерес с точки зрения теории граничного трения, поскольку физические (механические) свойства граничных слоев являются функциями их толщин.

Ввиду того, что граничные слои непостоянной толщины имеют свой микрогеометрический профиль, отличающийся от микропрофиля несущей их твердой поверхности, казалось бы целесообразным характеризовать эти слои их профилем, используя для этого хорошо разработанные представления и методы оценки качества твердых поверхностей. При этом могли бы быть использованы методы профилометрии (при незначительном их изменении) и такие величины, как средняя, средняя квадратичная и максимальная высота неровностей профиля, а также ряд других представлений.

Такой подход к характеристике граничных слоев, однако, возможен при двух условиях: при сопоставлении профиля слоя с профилем несущей его твердой поверхности и, конечно, если слой обладает свойством твердого тела, т. е. способен выдержать без разрушения давление иглы профилографа. Что касается смазочных слоев, то применение к ним методов профилометрии возможно в тех случаях, когда они образованы цепными полярными молекулами типа насыщенных карбоновых кислот.

При осуществлении ряда исследовательских работ физико-химического и технического характера возникала необходимость измерения толщин граничных слоев. Во многих случаях оценке этой величины уделялось крайне мало внимания (например, в работах В. Гарди, Фивега, Боудена). В некоторых работах, однако, авторами был разработан ряд оригинальных экспериментальных методов измерения толщин слоев.

Так, например, Ролт и Барэлл [469] измеряли среднюю толщину смазочного слоя на стальной поверхности высокого класса чистоты по диаметру пятна, образуемого при раздавливании масла (точно известной

массы) стеклянной пластинкой с оптически правильными поверхностями («контрольным стеклом»).

Они же для измерения толщины смазочного слоя между поверхностями концевых мер, собранных в виде эталона длины, применили интерферометрический метод. Кстати сказать, при вычислении толщины слоя из предварительно установленных размеров двух калибров и из измерения этих же калибров, разделенных смазочным слоем, толщина слоя получилась отрицательной, так как поверхности, как пишет автор, «внедрялись друг в друга».

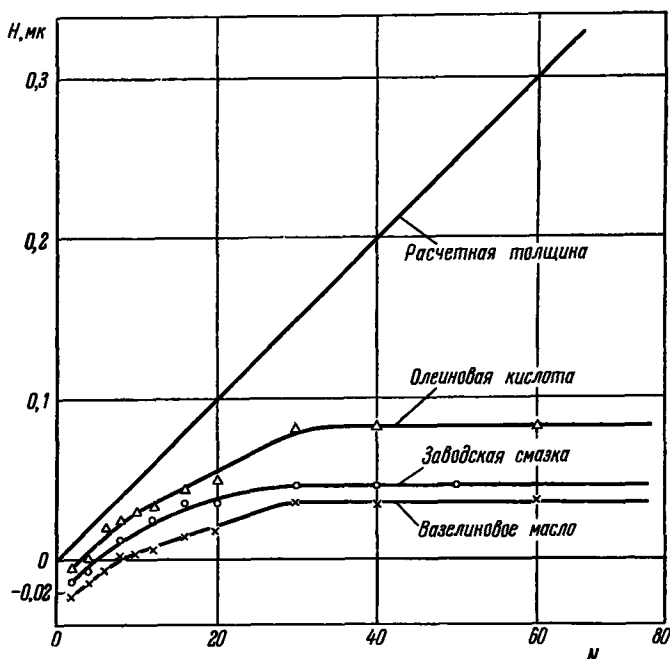


Рис. 334. Зависимость средней толщины граничного смазочного слоя от количества капель смазки, нанесенной на поверхности стальных плиток.

Это явление наблюдал в лаборатории автора и Лу Чао-Цзен [98, 99] при точных измерениях размеров десяти плиток в отсутствие смазки и размера образованного ими блока при наличии смазки.

Этот автор тем же методом изучил зависимость средней толщины смазочного слоя между двумя плитками (класс 136) от количества смазки (числа капель титрованного раствора), нанесенной на их поверхности. Перед измерениями плитки притирались друг к другу вручную в примерно одинаковых условиях. Было показано (рис. 334), что в то время как «расчетная толщина» слоя растет пропорционально числу капель смазки, нанесенных на поверхность плиток, средняя фактическая толщина слоя, найденная из измерений, начиная с некоторого минимального количества смазки (примерно 30 капель в условиях данного эксперимента), остается постоянной с точностью до 0,002 мк. Для oleиновой кислоты, например, $H = 0,084$ мк.

Такой результат получается, конечно, вследствие вытеснения избытка смазки из зазора между плитками при их притирании. Следует отметить

большое постоянство толщины смазочного слоя, образующегося между плитками в результате такой, казалось бы, примитивной операции, как их притирание вручную.

Полученный Лу Чао-Цзеном результат позволяет рассматривать его эксперимент как простейший метод нанесения граничного смазочного слоя строго постоянной толщины; этот метод может оказаться пригодным при всех (относительных) измерениях, в которых сама толщина смазочного слоя не имеет значения.

Среди методов измерения толщины граничных слоев наиболее точными и наиболее свободными от явлений, осложняющих измерения, следует считать оптические методы [470]. Мы не имеем возможности входить здесь в их рассмотрение. Укажем лишь на цитированные выше работы Толанского, применившего метод многократной интерференции, и работы лаборатории Б. В. Дерягина, где были разработаны методы измерения малых толщин слоев в поляризованном свете.

§ 4. О ПРИМЕНЕНИИ МАЯТНИКОВ В ТРИБОМЕТРИИ

Можно указать три основные области молекулярной физики, в которых успешно был применен метод колебаний маятников. Это, во-первых, обширный ряд работ от классических исследований Ньютона и Кулона по

внутреннему трению жидкостей и газов до современных работ в области внутреннего трения металлов. Во-вторых, это исследования Д. И. Менделеева*), Герберта, В. Д. Кузнецова, П. А. Ребиндера и других, в которых маятники выполняли роль точных склерометров и позволяли судить, например, о величине поверхностной энергии кристаллов и поликристаллических тел, а также об ее изменении под действием поверхностно-активных веществ. И, наконец, в третьих, — исследования внешнего трения, а именно молекулярно-физических процессов, сопутствующих граничному и «сухому» трению твердых тел.

В этой области метод маятников начал применяться недавно ([92]; [2], стр. 223) и за короткое время в различных вариантах был успешно использован в целом ряде работ. Опишем

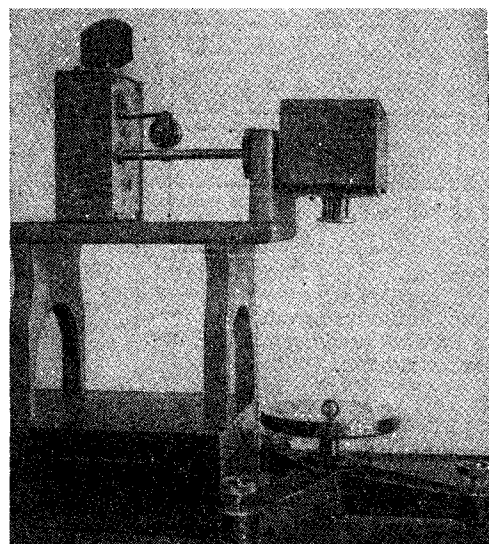


Рис. 335. Установка для изучения колебаний шарика, катающегося по вогнутой сферической поверхности.

здесь несколько систем, пригодных для указанной цели, и приведем некоторые сведения по теории их колебаний. Подробные сведения по теории колебаний можно найти, например, в [472—474].

*) Д. И. Менделеев считал, что изучение колебаний коромысел весов может служить чувствительным методом исследования сил тяготения и внешнего трения; он планировал применение для этой цели маятников [471].

Одна из таких систем может быть реализована в виде металлического шарика, катающегося по вогнутой сферической поверхности металлического зеркала (рис. 335) (для этой цели был использован чугунный при-тир, применявшийся при изготовлении точных оптических линз). Качение шарика в этих условиях представляет собой ряд затухающих движений по одной из дуг большого круга, что вполне аналогично колебаниям маятника, затухающим под действием трения. Образец записи колебаний приведен на рис. 336.

Могут быть построены и другие аналогичные системы (см. [2], стр. 223, [92] и рис. 145 — 150). Наиболее удобной из них является сочетание «математического» маятника (шарик или ползун на тонкой нити) с наклонной плоскостью. Эта система была названа «наклонным маятником» (рис. 337) (см. также рис. 147 и 148). Такой маятник, отведенный из положения равновесия на угол α , совершает колебания, затухающие под действием внешнего трения при качении или скольжении шара или ползуна по наклонной плоскости. Условием начала скольжения ползуна, очевидно, будет

$$mg \sin \beta \sin \alpha > F_T, \quad (\text{XI},3)$$

т. е. составляющая веса ползуна, касательная к траектории его скольжения, должна быть больше статического трения F_T . На основании закона Амонтона

$$mg \sin \beta \sin \alpha > \mu mg \cdot \cos \beta,$$

или

$$\operatorname{tg} \beta \sin \alpha > \mu \quad (\text{XI},4)$$

и для качения

$$r \operatorname{tg} \beta \sin \alpha > \delta, \quad (\text{XI},4a)$$

где μ и δ — коэффициенты трения скольжения и качения, r — радиус шара.

Условие возникновения колебаний как периодического цикла скольжений определяется требованием, чтобы потенциальная энергия ползуна при его отклонении на угол α

$$E_\alpha = mgl(1 - \cos \alpha) \sin \beta \quad (\text{XI},5)$$

(принимая, что $E = 0$ при $\alpha = 0$) была много больше работы против сил трения за первый период колебаний. Работа трения, например, за полупериод колебаний на пути ABC (рис. 337) равна соответственной потере потенциальной энергии маятником:

$$mg \cdot \Delta x = mg \sin \beta \Delta l.$$

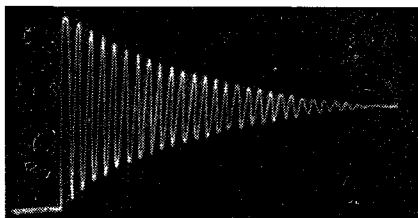


Рис. 336. Пример получаемой записи колебаний.

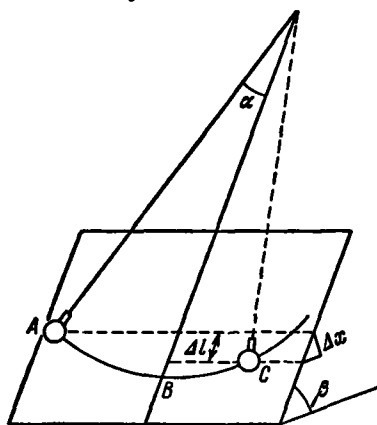


Рис. 337. Схема наклонного маятника.

Уравнение движения ползуна по наклонной плоскости может быть написано в следующем виде:

$$I\ddot{\alpha} = -Fl \sin \alpha + lf(\dot{\alpha}), \quad (\text{XI},6)$$

где I — момент инерции ползуна относительно оси, проходящей через точку подвеса, $F = mg \sin \beta$ — тангенциальная составляющая веса ползуна относительно наклонной плоскости, l — длина подвеса маятника, $f(\dot{\alpha})$ — сила трения как функция скорости.

Вид этой функции определяет, как известно, закон уменьшения амплитуды колебаний со временем. К числу основных видов $f(\dot{\alpha})$ относятся:

$$f(\dot{\alpha}) = F = \text{const}, \quad (\text{XI},7)$$

$$f(\dot{\alpha}) = r\dot{\alpha}; \quad (\text{XI},8)$$

$$f(\dot{\alpha}) = k\dot{\alpha}^2. \quad (\text{XI},9)$$

При неоднородности сил трения, что имеет место, например, в смешанном режиме, $f(\dot{\alpha})$ выражается суммой соответственных функций. Особый интерес вызывает одновременное наличие сил, зависимость которых от скорости определяется (XI,7) и (XI,8) (ср. гл. VIII, § 2).

При подстановке в (XI,6) частных видов зависимости $f(\dot{\alpha})$ получается система уравнений движения наклонного маятника в частных условиях скольжения ползуна. Решения их приводят к определению законов затухания колебаний. Эти решения хорошо известны для (XI,7) — (XI,9)*. Решения уравнения (XI,6) и вывод зависимости $\alpha = f(t)$ для других видов $f(\dot{\alpha})$, особенно в случае комплексности сил трения, остаются нерассмотренными или встречают затруднения.

Уже для простейших случаев (XI,7) и (XI,9) двузначность членов в уравнении (XI,6), выражающих сопротивление трения, создает некоторые неудобства при формулировке закона затухания. Эти трудности усугубляются при усложнении вида $f(\dot{\alpha})$. Например, в простейшем, но весьма важном случае $f(\dot{\alpha}) = r\dot{\alpha} + \text{const}$ решение уравнения (XI,6) легко свести к решению линейного уравнения при наличии одного вязкого сопротивления. К сожалению, однако, это решение не дает непосредственной возможности построения кривой затухания колебаний**). Зависимость $\alpha = f(t)$ в этом случае можно было бы получить методом рядов Фурье. Приведенное выше (гл. VIII, § 2) выражение для $\alpha = f(t)$ при $f(\dot{\alpha}) = r\dot{\alpha} + \text{const}$ было нами получено путем вычисления натурального ряда амплитуд колебаний и последующего обобщения результата.

*) См., например, [472], стр. 82; случай $f(\dot{\alpha}) = k\dot{\alpha}^2$ рассмотрен, например, в [475].

Примитивной характеристикой затухания колебаний маятника и вызывающих затухание сил трения может служить число n колебаний, совершаемых маятником до его полной остановки, при постоянном начальном отклонении от положения равновесия. Такой способ может, однако, привести к серьезным ошибкам.

**) Якобсеном [476] этот случай был рассмотрен в применении к вынужденным колебаниям: $m\ddot{x} + c\dot{x} + kx \pm F = P \cos \omega t$. Однако метод «линеаризации» сопротивлений, примененный автором, противоречит нашей идее установления физической природы скоростной зависимости сил трения путем анализа кривых $\alpha = f(t)$, полученных экспериментально.

Не имея возможности входить здесь в дальнейшие детали, подчеркнем в заключение, что анализ кривых затухания колебаний наклонного маятника, протекающих в строго заданных физических и физико-химических условиях трения и граничной смазки, дает ценную возможность изучения явлений трения.

Регистрацию колебаний маятника можно вести фотографическим методом в том или ином его варианте [92], а также с помощью визуальных отсчетов амплитуд колебаний. В последнем случае период колебаний должен быть достаточно велик для того, чтобы можно было успевать брать отсчеты. Такие маятники большой длины (3 м) были применены автором в его экспериментах с дифракционными решетками (гл. IX, § 5.3).

Наклонный маятник дает возможность измерения коэффициентов трения скольжения и качения. Измерение с его помощью коэффициентов статического трения, особенно качения, представляет известные преимущества по сравнению с методом наклонной плоскости. Измерения эти можно вести, например, задавая постоянные значения угла α и постепенно увеличивая угол β до момента начала движения. Таким образом, наклонный маятник, используемый как статический трибометр, представляет собой, в сущности, наклонную плоскость с двойным управлением тяговым усилием (углы α и β).

Коэффициенты кинетического трения, как показывает теория наклонного маятника [92], могут подсчитываться по формуле

$$\mu = k \frac{\sqrt{R^2 - a_n^2} - \sqrt{R^2 - a^2}}{2n(a + a_n)}, \quad (\text{XI}, 10)$$

где $k = \operatorname{tg} \beta$, R — длина маятника, a и a_n — начальная и конечная амплитуды колебаний, n — число колебаний; при подсчете коэффициента трения качения (δ) $k = r \operatorname{tg} \beta$ (r — радиус шара). При полной остановке маятника

$$\mu = k \frac{R - \sqrt{R^2 - a^2}}{2an}. \quad (\text{XI}, 10a)$$

Можно показать, что для этого условия

$$\mu = \frac{1}{4} \operatorname{tg} \beta \cdot \frac{a}{n}, \quad (\text{XI}, 10б)$$

где $\frac{a}{n} = \gamma$ — угол, составляемый касательной к кривой затухания колебаний с осью абсцисс.

Период колебаний наклонного маятника может быть вычислен из уравнения (XI, 6). Решение (для случая $F = \text{const}$) приводит, как известно, к эллиптическому интегралу первого порядка:

$$dt = \pm \sqrt{\frac{I}{\lg g \sin \beta}} \cdot \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \frac{\alpha_0}{2} \sin^2 \varphi}}, \quad (\text{XI}, 11)$$

где $\sin \varphi = \sin \frac{\alpha}{2} : \sin \frac{\alpha_0}{2}$.

Решение (XI, 11) дает:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{\lg g \sin \beta}} f(\alpha), \quad (\text{XI}, 12)$$

где $f(\alpha)$ может быть представлена в виде возрастающего степенного ряда:

$$1 + k \sin^2 \frac{\alpha_0}{2} + k_1 \sin^4 \frac{\alpha_0}{2} + \dots$$

Для области изохронизма колебаний (α не больше 10°), следовательно,

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{mg \sin \beta}}, \quad (\text{XI}, 13)$$

откуда следует, что постоянное трение не влияет на величину T^*). Однако при $f(\dot{\alpha}) = k\dot{\alpha}$ относительное приращение периода колебаний $\frac{\Delta T}{T_0}$ пропорционально квадрату момента сил трения (вязкого сопротивления).

Таким образом, измерение величины T также может быть использовано для нахождения вида $f(\dot{\alpha})$.

Разработка метода «наклонного маятника» послужила в последние годы стимулом к применению маятников, как метода исследования, в целом

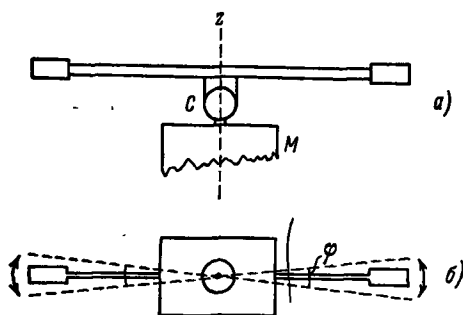


Рис. 338. Схема установки (в двух проекциях) для исследования влияния трения на вынужденные колебания.

ряде работ. К числу их относятся работы: С. А. Сухова (гл. VII, § 2), А. С. Ахматова и Н. Н. Мрочковской (гл. VII, § 2), Д. П. Конвиссарова, П. Е. Дьяченко и др.

Д. П. Конвиссаров [478] построил маятник для исследования трения качения и с его помощью экспериментально проверил выдвинутую им гипотезу об одновременном влиянии на силы трения второго рода скольжений в области контакта (теория Рейнольдса), упругого гистерезиса материала (теория Ишлинского) и адгезионно-молекулярного притяже-

ния (теория Б. В. Дерягина). П. Е. Дьяченко [204] также сконструировал маятник, с помощью которого по затуханию колебаний можно судить о влиянии направления следов механической обработки металла на величину трения.

Перечисленные выше маятниковые методы исследования основаны на анализе кривых вызванного трением затухания свободных колебаний той или иной системы.

В цитированной работе С. Э. Хайкина и А. Е. Саломоновича (гл. VII, § 2) было предложено исследовать силы трения на основе анализа трансформации резонансных кривых $\delta = f(\omega)$ системы, совершающей вынужденные колебания. Разработка этого метода также вызвала к жизни ряд работ. Среди них мы назовем выполненную в нашей лаборатории работу В. А. Семеновой [479].

Система, изученная этим автором, представляла собой (рис. 338) металлический контакт между шаром C радиусом 1 см и плоской поверхностью блока M (концевая мера длины). Одна из составляющих этой пары (шар) совершала вынужденные (с помощью электромагнитов) крутильные колебания с малой амплитудой φ и низкой частотой относительно вертикальной оси симметрии системы. Монотонно изменяя частоту колебаний ω и проходя «мимо» собственной частоты системы, измеряли амплитуду δ колебаний и на основе этих данных строили резонансные кривые

*) А. Я. Слуцкий, вопреки этому общепринятому положению, пришел к прямо противоположному выводу ([5], стр. 190). Заметим попутно, что период колебаний автоколебательных систем зависит от кулоновского трения; см., например, [477].

$\delta = f(\omega)$. В отличие от работы С. Э. Хайкина, где частота колебаний (кварца) имела порядок величины 10^8 гц, В. А. Семенова исследовала области частот порядка десятков герц. Кроме того, вместо контакта кварц — металлическая пластинка при малых давлениях ($30-85$ Г/см²) исследовались контакты металлов при давлениях порядка 100 кг/мм².

Уравнение движения описанной системы может быть представлено в виде

$$I\ddot{\varphi} + p(\varphi, \dot{\varphi}) = M \cos \omega t, \quad (\text{XI}, 14)$$

где I — момент инерции подвижной части системы относительно оси z , $p(\varphi, \dot{\varphi})$ — момент пары сил взаимодействия поверхностей в области контакта, M — амплитудное значение момента сил, вынуждающих колебания.

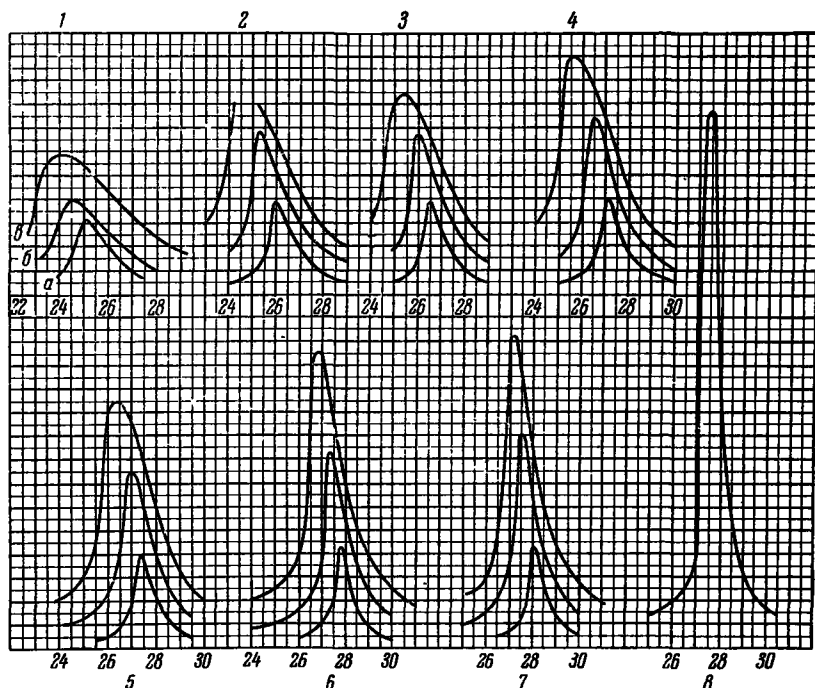


Рис. 339. Резонансные кривые $\delta = f(\omega)$. Кривые $a \rightarrow b \rightarrow e$ в каждом семействе получены при увеличении (в 1,5—2 раза) амплитуды внешних сил. Семейства кривых 1—7 получены со смазкой при увеличении нагрузки (кривая 1—3,6 кг, в последующих опытах 2—7 нагрузка равномерно возрастала на 1,2 кг). Кривая 8 снята в отсутствие смазки.

Из уравнения (XI,14) может быть получено выражение $F(\delta, \dot{\delta})$ равнодействующей элементарных сил взаимодействия поверхностей как функции их относительного микросмещения δ :

$$F(\delta, \dot{\delta}) = k_1 \delta + c_1 \dot{\delta} + k_3 \delta^3.$$

Все три коэффициента (k_1, c_1, k_3), выражающие упругие и нелинейные составляющие сил взаимодействия, могут быть выражены через параметры колебаний и, следовательно, непосредственно связаны с экспериментально

полученными кривыми резонанса. Это открывает возможность анализа процессов, текущих в металлических контактах во время микроколебаний, и в частности явлений предварительного смещения, возможность анализа физического состояния слоев и т. д. Были изучены зависимости от природы металлов, от качества поверхностей, от давления, а также от граничной смазки (рис. 339).

В нашу задачу не входит рассмотрение здесь результатов, полученных В. А. Семеновым. Отметим лишь, что ее измерения подтверждают ранее сделанные выводы (гл. VIII) о наличии у граничных слоев упругости формы. Предварительное смещение имеет порядок величины 10^{-4} см и является ясно выраженной линейной функцией давления.

§ 5. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

Если исключить попытки приближенной оценки молекулярных сил и радиуса их действия *), а также косвенные методы их теоретического расчета, то единственными точными методами измерения молекулярных сил являются методы, недавно разработанные Б. В. Дерягиным и И. И. Абрикосовой и независимо от них Овербиком и Спарнаем. Однако последнему методу присущи серьезные недостатки (гл. I, § 4), поэтому здесь мы описываем только метод аperiодических весов с обратной электромагнитной связью (Б. В. Дерягин **) [36].

На рис. 340 изображена схема собственно весов (I), фотореле (II) и усилителя (III).

Коромысло MM_1 несет агатовую призму H , которая опирается на агатовую подушку T . Подлежащая измерению сила молекулярного притяжения возникает между пластиной P , прикрепленной к левому плечу коромысла M , и линзой L , имеющей независимую от весов опору и возможность плавного микрометрического перемещения; расстояние между линзой и пластиной, в функции которого исследуется молекулярное притяжение, измеряется интерферометрически (см. ниже). Правое плечо M_1 коромысла несет плоское зеркало S . С коромыслом жестко связана рамка $ABCD$ из 15—20 витков проволоки, частично находящаяся между полюсами постоянного магнита NS .

Для осуществления обратной связи через рамку $ABCD$ пропускается ток от высокочувствительного растрового фотоэлектрического датчика, «следящего» за поворотом коромысла. Ток подводится к рамке через волластоновы проволоки G диаметром 6—10 мк и длиной 30 мм. Для грубого уравнивания весов служит стеклянный волосок, свободно лежащий на коромысле (П-образного сечения) и перемещаемый наподобие рейтера.

Датчик поворота коромысла весов в направлении, обратном повороту его под действием молекулярных сил (датчик обратной связи), состоит из растрового фотореле (II) и однокаскадного усилителя (III).

Фотореле располагается над коромыслом таким образом, чтобы его оптическая ось T_1T_1 была параллельна оси T_2T_2 вращения коромысла. Существенной частью фотореле являются два типографских раstra в виде

*) Такие измерения производились еще Плато, Друде, Рукером, а также Квинке (метод измерения краевого угла смачивания клинообразного слоя вещества на поверхности стекла). Данные о более поздних работах в этой области приведены в гл. I.

**) Весы с обратной связью являются ценным расширением методики физических и физико-химических исследований; они с успехом могут быть использованы не только при решении сугубо специальных задач молекулярной физики, но также при измерениях и исследованиях во многих областях аналитической и физической химии.

стеклянных пластин с чередующимися прозрачными и непрозрачными полосами, имеющими линейную 60 линий. Источником света служит 50-ваттная лампа накаливания L_1 . Кроме нее, в оптическую систему

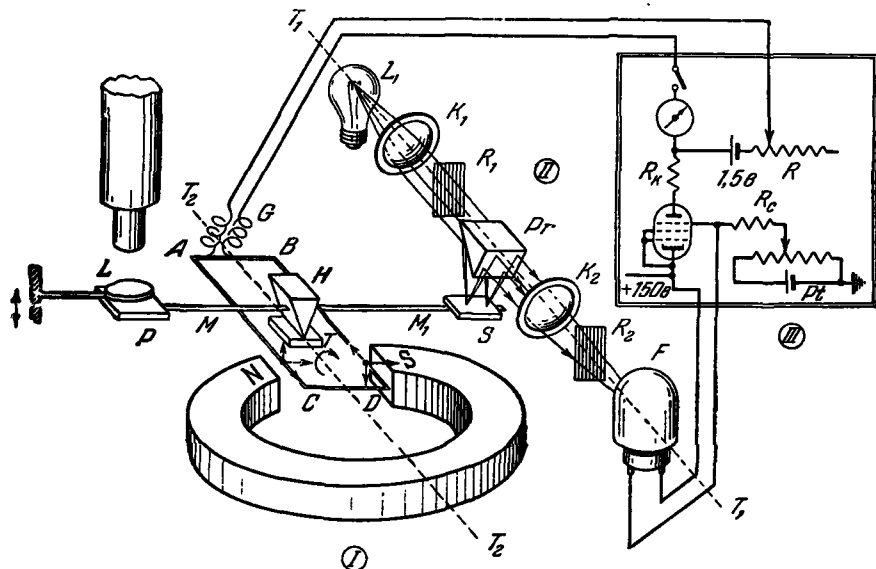


Рис. 340. Аперiodические весы с обратной электромагнитной связью для измерения сил взаимодействия между твердыми телами L и P .

фотореле входят: два тождественных конденсатора K_1 и K_2 с фокусными расстояниями 7,5 см, два раstra R_1 , R_2 , обратная призма Pr и сурмяно-пезиевый вакуумный фотозлемент F (СЦВ-3), управляющий сеткой усилительной лампы. Действительное и в точности равное по величине предмету изображение раstra R_1 получается в плоскости второго раstra R_2 . Штрихи растров параллельны друг другу и перпендикулярны как к оси вращения весов, так и к оси коромысла.

Допустим, что изображение непрозрачных промежутков первого раstra R_1 (рис. 341, штрихованные полосы) совмещено с прозрачными промежутками второго раstra R_2 ; фотозлемент, следовательно, не освещается, фототок равен нулю. Так как световые лучи от первого раstra благодаря их отклонению призмой Pr отражаются

от плоского зеркала S , связанного с коромыслом, то малейший поворот коромысла изменит положение изображения первого раstra относительно второго раstra, изображение не прозрачных промежутков раstra R_1 сместится и частично (пропорционально смещению) откроет путь лучам через прозрачные промежутки раstra R_2 , фотозлемент получит освещение, появится фототок.

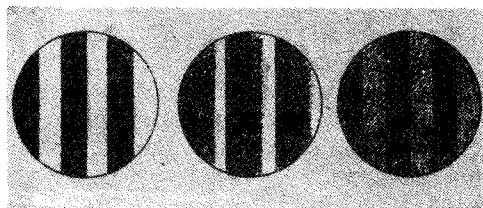


Рис. 341. Прозрачные промежутки второго раstra частично (средний рисунок) или полностью (рисунок справа) закрыты изображением непрозрачных промежутков первого раstra.

Схема усиления фототока приведена на рис. 340, III. На сетку электронной лампы накладывается отрицательный потенциал от потенциометра Pt ; сопротивление нагрузки $R_c = 11 \text{ Мом}$. Стабильность работы усилителя обеспечивается отрицательной обратной связью (сопротивление R_k). Анодный ток можно регулировать с помощью тока от сухой батареи в 1,5 в и магазина сопротивлений R . Таким образом, оставаясь на самом крутом участке характеристики усилительной лампы, можно удобно регулировать силу тока в рамке весов. Сила тока измеряется микроамперметром, включенным в анодную цепь.

Прибор работает следующим образом. Устанавливается нулевое положение коромысла, при котором ток в рамке равен нулю. Приближая к пластинке P выпуклую поверхность линзы, которая перемещается с помощью тонкого и точного механизма линейного перемещения, можно уменьшить кратчайшее расстояние между ними до величины H , при которой молекулярные силы притяжения делаются ощутимыми. Коромысло весов в этот момент отклоняется на малый угол α , что, как указывалось выше, изменяет величину светового потока, проходящего через второй растр; изменение освещения фотозлемента при этом создает ток $i = k_1 \alpha$; коэффициент пропорциональности k_1 — константа датчика.

Появление тока i в рамке весов обуславливает мгновенное возникновение вращающего электродинамического момента M , направленного, при надлежащем расположении полюсов магнита, обратно отклонению весов:

$$M = ki = kk_1 \alpha = l \alpha;$$

здесь k и l — константы, из которых k зависит только от числа и формы витков проволоки и от напряженности магнитного поля.

Обозначая искомую силу молекулярного взаимодействия через F , а ее плечо через r , получаем:

$$F = \frac{ki}{r}. \quad (\text{XI},15)$$

Сила тока i отсчитывается по микроамперметру (класса 0,1) с точностью до 0,1 мка.

Установление заданного и постоянного значения H порядка долей микрона и плавное его изменение составляют необходимое условие для получения экспериментальной кривой $F = f(H)$. Это может быть осуществлено с помощью нижеследующих манипуляций. Начальное равновесие весов достигается при некотором токе i_0 ; тогда микрометрическое перемещение раstra R_1 в направлении, перпендикулярном к штрихам (в ту или другую сторону), вызывает изменение режима освещения фотозлемента и появление некомпенсированного моментом силы тяжести электромагнитного момента M , который заставляет коромысло повернуться на некоторый угол, соответствующий новому положению равновесия. Ток i_0 в рамке при этом остается постоянным, пока приближение линзы L к пластинке P не вызовет появления молекулярных сил, по величине равных или больших предела чувствительности весов.

Последнее условие, а также справедливость формулы (XI,15) имеют место, лишь когда собственный направляющий момент весов (момент силы тяжести) весьма мал по сравнению с M . Как известно, момент силы тяжести весов равен нулю при равенстве нулю расстояния d от центра их тяжести до точки опоры. Именно это состояние безразличного равновесия и должно быть достигнуто при предварительной подготовке весов с обратной связью к измерениям. Практически для этого достаточно, чтобы d было

не больше 0,025 мм. Совмещение центра тяжести весов с ребром их опорной призмы, кроме того, существенно понижает их чувствительность к вибрациям, так как вибрации передаются главным образом через точку опоры и, следовательно, моменты соответственных мгновенных сил оказываются равными нулю.

Расстояние между линзой и пластиной измерялось методом колец Ньютона, которые наблюдались в монохроматическом свете с помощью

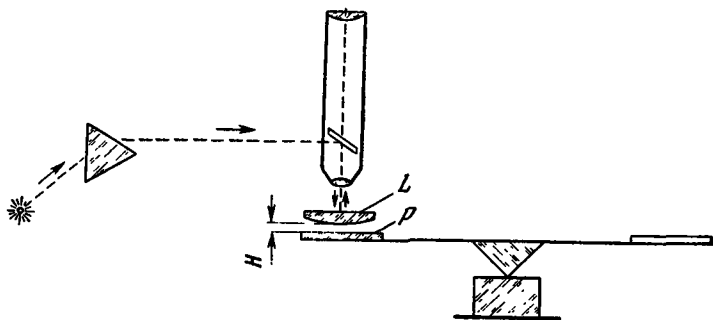


Рис. 342. Интерферометрическая схема, применявшаяся при измерении расстояния H между кварцевой линзой L и пластиной P .

микроскопа при нормальном к поверхности пластины падении световых лучей (рис. 342).

Величину H нетрудно рассчитать. Условие образования n -го кольца:

$$2\delta_n + 2H + \frac{\lambda}{2} = (2n + 1) \frac{\lambda}{2},$$

где δ_n — величина воздушного зазора при условии соприкосновения линзы с пластиной. Вводя диаметр кольца d_n и радиус кривизны линзы R , получим:

$$H = \frac{\lambda}{2} \left(n - \frac{d_n^2}{4R\lambda} \right).$$

Таким образом, зная n , d_n , λ и R , можно вычислить H . Диаметры колец d_n измеряются по окулярной шкале микроскопа, λ — из градуировки монохроматора, R доступен измерению различными методами, номер кольца n может быть найден отсчетом после уменьшения H до нуля.

Если, однако, не приводить линзу и пластину в соприкосновение (что нежелательно из-за возможной их электизации при контакте), то определение номера кольца требует особого метода. Абрикосова и Дерягин разработали остроумный способ, основанный на нахождении двух величин: 1) изменение диаметра кольца Δd_n при изменении номера n , но постоянных λ и H ; 2) изменение диаметра кольца Δd_λ при изменении длины волны, но постоянных n и H . Можно показать, что

$$n = \lambda \frac{(\Delta d_n)^2 \Delta n}{(\Delta d_\lambda)^2 \Delta \lambda}.$$

Все величины правой части этого выражения могут быть найдены экспериментально, следовательно, можно вычислить n .

Серьезным осложнением при работе с прибором столь высокой чувствительности, как весы с обратной связью, являются вибрации почвы, всегда имеющиеся в городских условиях. Перемещение подставки весов,

а следовательно, и зеркала на коромысле, вызванное такого рода «сейсмическим» толчком, имеет своим последствием смещение изображения первого растра относительно второго и появление тока в рамке.

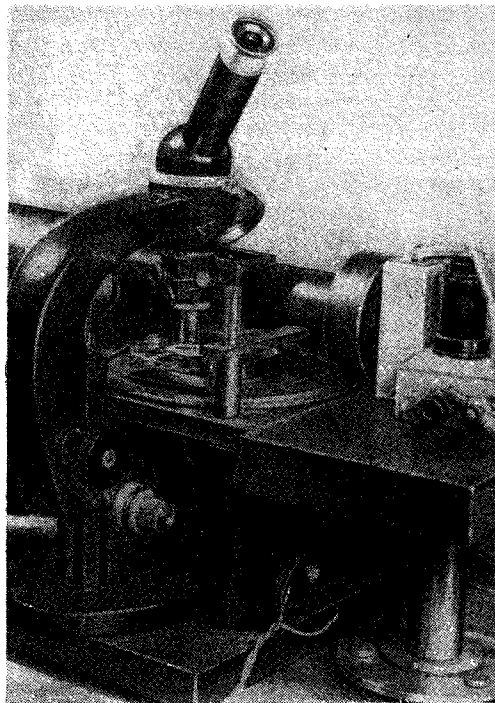


Рис. 343. Общий вид установки П. И. Абрикосовой и Б. В. Дерягина.

Именно эти вибрации в их неустранимой части и лимитируют точность измерений. Для уменьшения вибраций могут применяться весьма различные приемы: освобождение установки от связи со зданием и даже с его фундаментом; размещение всей установки на массивной плите специального стола (рис. 343), снабженного гидравлическим масляным демпфирующим устройством; передача луча от зеркала на коромысло в оптическую систему фотореле не непосредственно, а через второе зеркало, связанное с подставкой весов, что ставило величину фототока в зависимость *только* от вибраций зазора. Однако вся эта система мероприятий способна привести лишь к ослаблению, но не к ликвидации вибраций. Так, И. И. Абрикосовой удавалось в лучшем случае удерживать флуктуации тока в пределах $\pm 0,1$ мка, что по абсолютной величине тока соответствовало $\sim 0,2-2$ мка.

В связи с этим минимальная величина молекулярных сил, которая может быть измерена на весах с обратной связью, определяется величиной погрешности, вызываемой вибрациями; она равна $\pm 0,1\gamma \cong 0,13 \cdot 10^{-3}$ дн.

Таким образом, с помощью описанных выше весов с обратной связью возможно измерение силы взаимодействия между конденсированными (твердыми) телами в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ дн до 20 дн при относительно большой скорости ее изменения с расстоянием H . Например, возможно измерение этой силы с точностью 0,02 дн при градиенте $\frac{dF}{dH} = 10^6$ дн/см. Период колебаний коромысла при такой степени жесткости обратной связи (выход тока датчика ~ 500 а/радиан) приблизительно равен всего лишь $5 \cdot 10^{-3}$ сек.

§ 6. ИЗМЕРЕНИЕ МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЙ МЕТОДОМ ИХ АДДИТИВНОГО СЛОЖЕНИЯ (СТОПА ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ)

А. С. Ахматовым и Л. В. Кошмаковой (Пановой) на основе принципа мультипликации слабых физических эффектов разработан метод «стопа граничных слоев», позволивший впервые измерить упругие константы слоев [18], стр. 124). Этот метод, помимо измерений весьма малых дефор-

маций различного рода, характеризующих механические свойства граничных слоев (в том числе и предварительных смещений), может быть использован при измерениях весьма малых сил, развиваемых тонкими слоями жидкости, заключенными между твердыми поверхностями (расклинивающего действия), а также ряда электрических и оптических констант граничных слоев.

Метод «стопы тонких слоев» независимо от той частной задачи, для решения которой он применяется, характеризуется совокупностью общих приемов работы. Поэтому на примере измерения упругих констант граничных слоев мы приводим необходимые сведения по реализации этого метода, касающиеся технологии изготовления и контроля пластин, устранения некоторых источников ошибок, а также методики основных и вспомогательных измерений.

Изготовление пластин и их контроль. Наиболее ответственным и трудоемким при реализации метода стопы является изготовление металлических пластин, что связано с особыми, исключительно высокими требованиями к качеству обеих поверхностей, с малой толщиной пластин и большим их числом (100 штук).

Как показал ряд проб, наиболее подходящей для этой цели оказалась сталь ХО-5, выпускаемая в виде ленты для изготовления пружин в авиационном приборостроении; она имеет твердость 63—64 по Роквеллу и мелкозернистую структуру мартенсита (рис. 344 *).

Технологический процесс изготовления пластин, использованный Л. В. Кошлаковой, в основном был тем же, который принят на заводе «Калибр» при изготовлении концевых мер. Однако для получения поверхностей класса 14в (концевые меры обычно имеют класс не выше 12-го) необходима особенно тщательная доводка. Для этого, помимо строжайшей чистоты, стандартизации абразивов и химикалий, требуется соблюдение необходимого и постоянного термомеханического режима полировки. Соблюдение всех этих условий не дает гарантии получения во всех случаях желаемого результата. Поэтому целесообразно вести изготовление большого числа пластин и с помощью тщательного контроля качества поверхностей производить отбор пластин, удовлетворяющих заданным условиям. Таким путем удастся получить пластины предельно высокого класса чистоты с упомянутым выше «каньонообразным профилем» (рис. 222).

Контроль пластин ведется по отношению к макрогеометрическому профилю (изгибу), волнистости и клиновидности (непараллельности поверхностей), а также классу чистоты и конкретному виду микропрофиля.

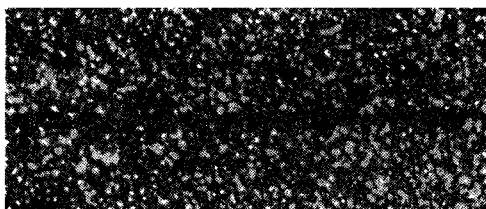


Рис. 344. Участок поперечного сечения стопы стальных листов. Микрофотография структуры ($\times 1000$). Темная линия — область контакта между двумя смежными листками. Мартенсит с включениями карбидов (светлые кристаллы).

*) Стопа может быть изготовлена также из тонких слюдяных лепестков, постоянство толщины которых может с большой точностью контролироваться методом интерференции поляризованных лучей.

Опыт показал, что в результате доводки и вследствие неравенства остаточных механических напряжений в противолежащих друг другу поверхностных слоях данной пластины часть пластин получает изгиб (мостовую форму) постоянной кривизны. Этот недостаток может быть устранен с помощью осторожной односторонней полировки, снимающей разность напряжений. Следует, впрочем, заметить, что макроскопическая кривизна стальных листов не вносит никаких погрешностей в измерения, осуществляемые методом стопы слоев, так как после сборки стопы ввиду крайне малой толщины листов (0,03 мм) уже при самых малых нагрузках искривление листов ликвидируется.

Получение профилограмм целесообразно вести с помощью индукционного профилографа-профилометра «Калибр-ВЭИ», обладающего, по-видимому, наиболее высокой разрешающей способностью (увеличение примерно в 10^6 раз при масштабе кривых 50 Å в 1 мм). На рис. 345 приведен пример профилограммы.

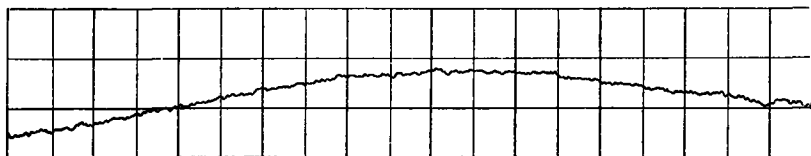


Рис. 345. Профилограмма поверхности одного из стальных листов стопы изогнутой (мостовой) формы. Масштаб по вертикали: 50 Å в 1 мм. Класс чистоты 14 Б.

Контроль на отступления от плоскопараллельности (волнистость и клиновидность) производился с помощью интерференционного компаратора Кестерса и интерферометра ПИУ-2 (точность до 0,01 мк). Эти измерения показали, что пластины в пределах точности измерений вообще не имели волнистости, а непараллельность их поверхностей не превышала значения $\operatorname{tg} \alpha = 0,0003$.

Нанесение слоев, сборка стопы и подготовка ее к измерениям (тренировка). Перед нанесением слоев пластины должны быть очищены от случайных загрязнений. Для этого можно воспользоваться любым методом (§ 1), не изменяющим свойств поверхности. Протирание пылью активированного угля удобнее вести в специальной оправке или на обезжиренной поверхности куска резины. При хорошем качестве угля проба на трение должна давать коэффициенты трения $\mu = 0,6-0,7$.

Для нанесения слоев могут быть использованы методы Блоджет — Ленгмюра, слива или титрованного раствора. На рис. 346 показана установка Л. В. Коплаковой. Она представляет собой обычную ванну Ленгмюра, находящуюся в герметическом ящике с застекленными стенками для защиты установки от случайных изменений температуры и от пыли. В дверцы передней его стенки вделаны резиновые перчатки, позволяющие вести манипуляции внутри ящика, не открывая дверок.

Для сокращения времени довольно длительной операции нанесения мультимолекулярных слоев на большое число пластин*), что должно производиться с постоянной и малой скоростью, применялось одновре-

*) Для раздельного нанесения, например, 100 молекулярных рядов на 100 пластин требуется несколько тысяч операций погружения и поднятия пластин.

менное «купание» нескольких пластин и простое кулачковое приспособление для автоматизации этого процесса. При этом пластины подвешивались на стеклянной игле с помощью специальных миниатюрных зажимов.

Следует иметь в виду, что общая поверхность мультимолекулярных слоев на большом числе пластин довольно велика (например, при величине пластины $0,7 \text{ см}^2$ общая площадь слоев в 100 молекулярных рядов на 100 пластинах составляет $2 \cdot 0,7 \cdot 100 \cdot 100 = 1,4 \text{ м}^2$). Поэтому полезная площадь ванны Ленгмюра, занятая мономолекулярным слоем, при обычных ее размерах ($50 \text{ см} \times 30 \text{ см}$) совершенно недостаточна для нанесения многорядных слоев на большое число пластин. При нанесении слоев по мере расходования вещества можно, конечно, вносить на поверхность новые его порции. Однако при этом часто нарушается блокировка слоя (летучим растворителем), что вынуждает производить заново трудоемкие операции по очищению и парафинированию кюветы. Поэтому Л. В. Кошлякова, например, применяла ванну Ленгмюра, в которой полезная площадь, занятая слоем, равнялась $\sim 1,5 \text{ м}^2$.

Сборку стопы пластин необходимо вести в специальной оправке, так как малейший их наклон вызывает соскальзывание пластин. Здесь невольно вспоминаются эксперименты В. Гарди, утверждавшего, что при достаточной длине углеродной цепи жирных кислот коэффициент трения настолько мал, что получается впечатление «самопроизвольного» скольжения ползуна.

По окончании сборки стопы надлежит позаботиться о стабилизации структуры слоя. Результаты, наиболее близкие к естественным, дает метод механической тренировки слоя. Для этого достаточно в течение 5—10 мин под небольшим давлением подвергнуть слой с помощью того или иного устройства механическим вибрациям низкой частоты; при этом желательно, чтобы ползун совершал возвратно-поступательные перемещения весьма малой амплитуды.

Измерения деформаций и давления. Хранение пластин. Измерительная установка состоит из гидравлического пресса (рис. 347), развивающего давление до трех тонн, градуированного манометра (точность измерений 0,2%) и специального устройства, смонтированного на станине интерферометра ПИУ-2 и предназначенного для подачи давления на стопу пластин. Измерение деформаций производилось интерферометрически с точностью до $0,05 \text{ мк}$. Измеряемая величина λ складывалась из деформаций деталей и контактов узла подачи давления на стопу (λ'), деформации пластин стопы ($\lambda_{\text{м}}$) и граничных слоев ($\lambda_{\text{г}}$): $\lambda = \lambda' + \lambda_{\text{м}} + \lambda_{\text{г}}$. В ряде предварительных градуировочных экспериментов измеряются кривые $\lambda' = f(P)$ и $\lambda_{\text{м}} = f_1(P)$; после соответственной пригонки деталей узла эти кривые получаются полностью воспроизводимыми

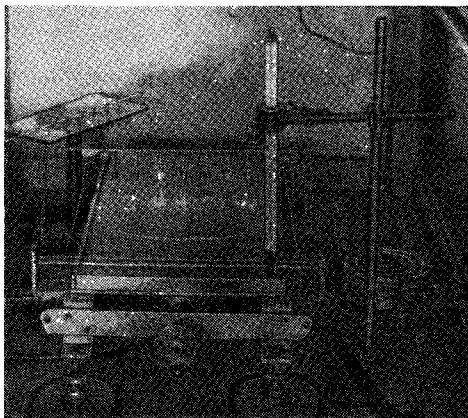


Рис. 346. Общий вид установки для нанесения слоев, одновременно на семь листов.

и строго линейными, что дает возможность вычисления «чистой» деформации граничных слоев.

Повторение эксперимента требует тщательного очищения поверхностей пластин от нанесенных на них слоев органического вещества. Для этого лучше всего пользоваться порошком активированного угля*). Эта операция довольно щепетильна ввиду малой толщины и малых размеров пластин. Таким образом, даже однократный эксперимент с получением

упругой диаграммы граничного смазочного слоя, связанный с очищением пластин, нанесением слоев, сборкой и тренировкой стопы, а также измерениями, весьма трудоемок.

В свежеперегретом безводном бензоле и в сосуде (бюксе) с притертой крышкой удается хранить пластины произвольно долгое время без всяких следов коррозии.

Главнейшие источники ошибок. К их числу относятся: 1) наличие металлических контактов между пластинами, 2) деформации узлов измерительной установки и 3) присутствие пылинок на поверхностях пластин. Все эти три фактора вместе и по отдельности способны искажать результаты измерений, имитируя упругость граничных слоев.

Пути к заведомому и полному устранению первых двух категорий ошибок были рассмотрены выше.

Мероприятия по устранению пыли обязательны и заключаются в том, что все операции по очищению пластин, нанесению на них граничных слоев и по сборке стопы производятся в герметически закрытой камере, предварительно тщательно очищенной и продутой профильтрованным воздухом. Очище-

Рис. 347. Схема гидравлической установки, поясняющая подачу давления на стопу пластин. На четырех колонках находятся три массивные плиты: нижняя 1 и верхняя 6 жестко закреплены, средняя 5 способна перемещаться. Масло нагревается в камере нижней плиты. Давление через мембрану 2, поршень 3 и шток, в углублении верхнего конца которого свободно лежит стальной шарик 4, передается подвижной плите. Стопа пластин находится между двумя стальными столами 7 и 8, имеющими поверхности высокого класса чистоты и впрыснутыми в плиты 5 и 6. В отверстие 9 вводится измерительный наконечник.

ние воздуха от пыли может производиться различными методами механической, термической, электрической, магнитной и конденсационной очистки. Опыт показывает, что тщательная механическая очистка воздуха с помощью фильтров уже дает вполне удовлетворительные результаты.

Подозрение о наличии пылинок между взаимодействующими твердыми поверхностями является той «ахиллесовой пятой», которая сопутствует большинству точных экспериментов по исследованию поверхностных явлений. При этом несомненно, что во многих случаях вся эта «проблема» приобретает скорее психологическое, нежели реальное физическое

*) Применение силикагеля или тлеющего разряда недопустимо, так как первый царапает поверхность, а второй вызывает образование слоев окислов.

содержание. В связи с этим весьма важно, приняв необходимые меры к устранению пыли, вести эксперимент таким образом, чтобы самая его постановка заведомо исключала всякое влияние случайно попавших на поверхности взаимодействия пылинок на результаты измерений.

В применении к экспериментам по получению упругих диаграмм граничных смазочных слоев эта их постановка, в частности, может заключаться в получении при однократном эксперименте на одном и том же объекте (стопе слоев) диаграмм сжатия и растяжения. При этом, если считать, что воображаемые пылинки оказали некое влияние на ход кривой сжатия, то они не могли иметь никакого влияния на кривую растяжения. Могут быть указаны и другие методы постановки экспериментов, исключающие влияние пыли на результаты измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Всесоюзная конференция по трению и износу в машинах, т. I. Доклады, Изд. АН СССР, 1939.
2. Всесоюзная конференция по трению и износу в машинах, т. II. Доклады, выступления и резолюция, Изд. АН СССР, 1940.
3. Труды Второй всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, т. I. Доклады, Изд. АН СССР, 1947.
4. Труды Второй всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, т. II. Доклады, Изд. АН СССР, 1948.
5. Труды Второй всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, т. III. Доклады, Изд. АН СССР, 1949.
6. Труды Второй всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, т. IV. Доклады, выступления и резолюция, Изд. АН СССР, 1951.
7. Труды Третьей всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, т. I. Износ и износостойкость. Антифрикционные материалы, Изд. АН СССР, 1960.
8. Труды Третьей всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, т. II. Сухое и граничное трение. Фрикционные материалы, Изд. АН СССР, 1960.
9. W. B. Hardy, Collected Scientific Papers, Cambridge, 1936.
10. P. Debye, Phys. Z. 21, 178 (1920); 22, 302 (1921); Proc. Amst. 15, 240, 256, 417, 643 (1913).
11. W. Keesom, Phys. Z. 22, 128 (1921); 23, 225 (1922).
12. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 1923.
13. Я. И. Френкель, Электрическая теория материи, 1924.
14. F. London, W. Heitler, Z. Phys. 44, 455 (1927).
15. H. Falkenhagen, Phys. Z. 23, 87 (1922).
16. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, М., 1946.
17. М. В. Волькепштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955.
18. R. Eischenshits, F. London, Z. Phys. 60, 491 (1930).
19. F. London, Z. Phys. 63, 245 (1930).
20. Y. C. Slater, C. C. Kirkwood, Phys. Rev. 37, 682 (1931).
21. H. B. C. Casimir, D. Polder, Phys. Rev. 73, 360 (1948).
22. H. B. C. Casimir, J. chim. phys. 46, 407 (1949).
23. Дж. В. Мак-Бен, Сорбция газов и паров твердыми телами, ОНТИ, 1934.
24. Б. В. Ильин с соавторами, Молекулярные силы и их электрическая природа, ГИЗ, 1929.
25. Б. В. Ильин, Природа адсорбционных сил, Гостехиздат, 1952.
26. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 38, 2221 (1916); 40, 1361 (1918); 54, 2798 (1932).
27. H. C. Hamaker, Physica 4, 1059 (1937).
28. H. R. Kruyt, J. Colloid Sci. Amsterdam 7, 1 (1952).
29. H. B. C. Casimir, Proc. Ned. Acad. Wetensch. 51, 793 (1948).
30. П. Н. Лебедев, Избранные сочинения, Гостехиздат, 1949, стр. 84.
31. Е. М. Лифшиц, ДАН 97, № 4, 643 (1954).
32. С. М. Рытов, Теория электрических флуктуаций и теплового излучения, Изд. АН СССР, 1953.
33. Е. М. Лифшиц, ДАН 100, № 5, 879 (1955).
34. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 37, № 1, 7 (1959).
35. Y. Th. Overbeek, M. J. Sparmnaay, Proc. Ned. Acad. Wetensch. 54, 387 (1951); J. Colloid Sci. Amsterdam 7, 343 (1952). Кроме того, этими авторами был сделан доклад на тему: «Ван-дер-ваальсово притяжение между макроскопическими объектами» во время дискуссии, организованной Фарадеевским обществом по коагуляции и флокуляции в Шеффилде 15—17 сентября 1954 г.

36. И. И. Абрикосова, Исследование сил молекулярного притяжения между твердыми телами. Кандидатская диссертация, Ин-т физической химии АН СССР, 1955.
37. И. И. Абрикосова, Б. В. Дерягин, ЖЭТФ 21, № 8, 945 (1951).
38. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лифшиц, УФН 64, № 3, 493 (1958).
39. Б. В. Дерягин, ДАН 61, 275 (1948).
40. Б. В. Дерягин, ЖФХ 6, 10, 1306 (1935).
41. Б. В. Дерягин, Дискуссия, организованная Фарадеевским обществом по коагуляции и флокуляции в Шеффилде 15—17 сентября 1954 г. Коллоидн. журнал 17, № 2, 151 (1955).
42. Ф. Зейтц, Физика металлов, Гостехиздат, 1947.
43. В. Юм-Розери, Электроны и металлы, Металлургиздат, 1950. Книга написана в своеобразной форме разговора между пожилым металлургом и молодым физиком-теоретиком.
44. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, изд. 2-е, Гостехиздат, 1950. Книга представляет собой курс лекций, читанных автором на металлургическом факультете Ленинградского политехнического института, и является примером отличного изложения теории металлов для инженеров.
45. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
46. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, тт. I—VI, Томск, 1937—1947.
47. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.
48. W. Shockley, Appl. Phys. 10, 543 (1939).
49. E. Armbruster, Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf der Spannungsverlauf u. Schwingungsfestigkeit (Ein Beitrag zur Kenntnis der Kerbwirkung), Berlin, 1931.
50. Р. П. Озеров, Изучение ранних стадий деформаций стальных образцов с помощью электронного микроскопа. Дипломная работа, Моск. инженерно-физический ин-т, 1950.
51. Я. Б. Фридман, Механические свойства металлов, Оборонгиз, 1952, стр. 440.
52. H. G. I. Moseley, C. G. Darwin, Phil. Mag. 26, 210 (1913).
53. C. G. Darwin, Phil. Mag. 27, 315, 675 (1914).
54. W. Z. Bragg, R. W. James, C. G. Darwin, Phil. Mag. 1, 897 (1926).
55. C. G. Darwin, Phil. Mag. 43, 800 (1922).
56. H. Mark, Naturwiss. 13, 1042 (1925).
57. J. E. Lenard-Jones, B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. (London) A 121, 247 (1928); Trans. Faraday Soc. 24, 92 (1928); 28, 333 (1932).
58. F. Zwick, Proc. Nat. Acad. Amer. 15, 253, 816 (1929); Helv. Phys. Acta 3, 269 (1930); см. также Z. Kristallogr. A 89, 193 (1934) — «Ideal u. Realkristalle» (спец. выпуск под ред. Ниггли).
59. H. Geiger, K. Scheel, Handbuch d. Physik, Bd. XXIV/2, Berlin, 1933.
60. M. J. Bueger, Z. Kristallogr. A 89, 242 (1934).
61. Г. Бакли, Рост кристаллов, ИЛ, 1954, стр. 167.
62. E. Orowan, Z. Phys. 79, 573 (1932).
63. M. Straumanis, Z. Kristallogr. 83, 29 (1932).
64. A. Goetz, Proc. Nat. Acad. Amer. 16, 99 (1930).
65. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
66. W. Z. Schottky, Electroch. 45, 33 (1939).
67. R. Fricke, Handbuch d. Katalyse 4, 1 (1943).
68. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1946.
69. А. Риз, Химия кристаллов с дефектами, М., 1956.
70. A. Edner, Z. Phys. 73, 629 (1932).
71. В. И. Саркин, Новые приборы и методы исследования чистоты поверхности. «Прогрессивная технология приборостроения», сборник 3 («Проектирование технологических процессов»), 1951, стр. 146.
72. В. Е. Лошкарёв, А. С. Чабан, Phys. Z. Sow. Union 8, 235 (1935).
73. M. Ardenne, Tabellen zur angewandten Physik, Bd. I, Berlin, 1962.
74. G. Schmalz, Technische Oberflächenkunde (Feingestalt und Eigenschaften von Grenzflächen technischer Körper, insbesondere der Maschinenteile), Berlin, 1936.
75. П. Е. Дьяченко, В. Э. Вайнштейн, Б. С. Розенбаум, Количественная оценка шероховатости обработанных поверхностей, Изд. АН СССР, 1952.
76. А. И. Исаяев, Процесс образования поверхностного слоя при обработке металлов резанием, Труды ЦНИИТМАШ, кн. 33, Машгиз, 1950.
77. А. А. Моталин, Шероховатость поверхности деталей в приборостроении, Машгиз, 1949.
78. D. Scott, Optical Microscopy in Wear Studies. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 57.

79. S. Tolansky, Multiple Beam Interference of Surfaces and Films, Oxford, 1946.
80. R. Rühle, Z. techn. Phys. 24, 221 (1943).
81. Я. С. Уманский, Физическое металловедение, Металлургиздат, 1958.
82. В. Юм-Розери, Г. В. Рейнар, Структура металлов и сплавов, Металлургиздат, 1959.
83. Б. В. Старк, И. Л. Миркин, А. Н. Романский, Сборник трудов Моск. ин-та стали, вып. 7, 1935.
84. Н. Ф. Болховитинов, Величина зерна и свойства стали, Металлургиздат, 1943.
85. G. T. Beilby, Aggregation and Flow of Solids, London, 1921.
86. Spring, Bull. l'Acad. Roy. Belg., 1033 (1903).
87. G. Finch, Nature (London) 137, 516 (1936).
88. R. C. French, Proc. Roy. Soc. (London) 140, 637 (1933).
89. F. Kirchner, Nature 129, 545 (1932); Ergebn. exakten Naturwiss. 11 (1932).
90. L. H. Germer, Phys. Rev. 43, 724 (1933).
91. W. Boas, E. Schmid, Naturwiss. 20 (1932); Metallwirtsch. 10, 917 (1931).
92. А. С. Ахматов, Труды Моск. станкоинструментального ин-та 9, 61 (1940).
93. Качество поверхности деталей машин (Труды семинара по качеству поверхности), сборник 3, Изд. АН СССР, 1957, стр. 46.
94. L. Grunberg, K. H. R. Wright, New method for studying freshly deformed surfaces. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 67.
95. И. А. Шишаков, В. В. Андреева, Н. К. Андрущенко, Строение и механизм образования оксидных пленок на металлах, Изд. АН СССР, 1959.
96. «Инженерный журнал», СПб., январь — март 1883 г.
97. Сборник «Гидродинамическая теория смазки», Изд. АН СССР, 1948.
98. Лу Чао-Цзен, А. С. Ахматов, Измерительная техника, № 10, 21 (1960).
99. Лу Чао-Цзен, Исследование явлений прилипания и трения плоских стальных поверхностей. Кандидатская диссертация. Физическая лаборатория Моск. станкоинструментального ин-та, 1960.
100. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. S. Pimental, Selected Values of Physical and Thermodynamical Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburg, Pennsylvania (USA), 1953.
101. А. И. Китайгородский, ДАН СССР 137, 116 (1961).
102. E. Lederer, Fettchemische Umschau, № 1, 2 (1933).
103. А. А. Зиновьев, Химия жиров, Пищепромиздат, 1939.
104. С. С. Уразовский, Молекулярный полиморфизм, Изд. АН УССР, 1956.
105. А. В. Шубников, Симметрия, Изд. АН СССР, 1940, стр. 81.
106. H. Staudinger, Die Hochmoleculare organische Verbindungen, Berlin, 1932; Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, Л., 1935.
107. И. Х. Вант-Гофф, Расположение атомов в пространстве, М., 1911.
108. S. Bresler, J. Frenkel, Acta phys.-chim. URSS 11, 485 (1939).
109. L. Treloar, The physics of Rubber Elasticity, Oxford, 1949; Л. Трелоар, Физика упругости каучука, ИЛ, 1953, стр. 49.
110. S. Mizushima, Structure of molecules and internal rotation, New York, 1954; С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, 1957, стр. 130.
111. И. И. Новак, Применение инфракрасной спектроскопии для изучения некоторых видов межмолекулярных взаимодействий. Докторская диссертация, Ленинградский физико-технический ин-т АН СССР, 1956.
112. Е. Н. Покровский, Спектрометрические исследования углеводов. Докторская диссертация, Ин-т высокомолекулярных соединений АН СССР, 1954.
113. K. W. K. Kohlausch, Z. phys. Chem. 18, 161 (1952).
114. S. Mizushima, T. Shimanouchi and others, J. Chem. Phys. 19, 1477 (1951).
115. В. Н. Никитин, Т. В. Яковлева, ЖФХ 29, 697 (1954).
116. H. I. Bernstein, J. Chem. Phys. 17, 258 (1949).
117. М. В. Волькенштейн, В. Н. Бревдо, ЖФХ 28, 1313 (1954).
118. L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1367 (1931).
119. Van Vleck, J. Chem. Phys. 1, 177, 219 (1933).
120. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, т. I, Leipzig, 1935.
121. T. Shimanouchi, S. Mizushima, Sci. Pap. Inst. Chem. Res. (Tokyo) 40, 467 (1943).
122. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955.
123. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, тт. I и II, Гостехиздат, 1949.

124. W. Kauzmann, H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1320 (1949).
125. М. В. Волькенштейн, ДАН 78, 879 (1951); ЖФХ 26, 1072 (1952).
126. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959, стр. 364.
127. Г. Ландсберг, С. Ухолин, ДАН 16, 391, 403 (1937).
128. F. Hund, Z. Phys. 34, 849 (1925).
129. M. de Broglie, E. Friedel, Compt. rend. 176, 738 (1923).
130. A. Müller, G. Scheafer, Trans. Chem. Soc. 123, 3156 (1923).
131. A. Müller, Trans. Chem. Soc. 123, 2043 (1923).
132. Б. К. Вайнштейн, Структурная электронография, Изд. АН СССР, 1956, стр. 20.
133. У. Л. Брагг, Кристаллическое состояние, т. I, ОНТИ, 1938, стр. 163.
134. А. И. Китайгородский, Кристаллография 2, № 4, 456 (1957).
135. E. von Sydow, Acta Crystallographica 7, № 8—9, 529; № 12, 823 (1954); 8, № 12, 557, 810 (1955).
136. S. Abrahamsson, E. von Sydow, Acta Crystallographica 7, № 8—9, 591 (1954).
137. А. И. Китайгородский, Кристаллография 2, № 5, 646 (1957).
138. Ф. Вильмейстер, Введение в химию и технологию полимеров, ИЛ, 1958.
139. E. Stenham, E. von Sydow, Arkiv Kemi 6, № 29, 309 (1953) (Stockholm).
140. L. D. Bernal, Nature (London) 129, 870 (1932); Z. Krystallogr. 83, 153 (1932).
141. Landolt—Börnstein Zahlenwerte und Functionen, Berlin, т. I, ч. 4, 1955, стр. 534.
142. A. Müller, Proc. Roy. Soc. A 114, 542 (1927). (Исследования кристаллических структур ряда соединений с длинными цепями.)
143. A. Müller, Proc. Roy. Soc. A 120, 437 (1928). (Дальнейшие рентгенографические исследования длинноцепочечных соединений — нормальных углеводов.)
144. A. Müller, Proc. Roy. Soc. A 154, 624 (1936). (Потенциал Ван-дер-Ваальса и энергия решетки транс-изомерных молекулярных цепей в кристаллах парафинов.)
145. A. Müller, Proc. Roy. Soc. A 178, 227 (1941). (Дальнейшие исследования твердых парафинов. Потенциал отталкивания и сжимаемость.)
146. E. S. Kirkwood, Phys. Z. 33, 57 (1952).
147. O. Steiger, Ber. deutsch. chem. Ges. 1381 (1921).
148. B. Cabrerá, Z. Phys. 89, 682 (1934).
149. W. Garner, J. Chem. Soc. 1533 (1931).
150. А. И. Китайгородский, ДАН СССР 113, 604 (1957).
151. Ю. В. Мнух, Исследование структуры нормальных парафинов и их твердых растворов. Кандидатская диссертация, Ин-т кристаллографии АН СССР, 1959.
152. V. Vieweg, J. Kluge, Arch. Eisenhüttenwesen 2, 805 (1929).
153. W. Hardy, J. Birkmshay, Proc. Roy. Soc. A 108, 1 (1925).
154. Б. Дерягин, З. М. Зорин, ДАН СССР 98, 93 (1954); М. М. Кузнецов, Л. И. Мекеницкая, Доклады международной нефтяной конференции в Риме, Изд. АН СССР, 1955.
155. В. Д. Кузнецов, Поверхностная энергия твердых тел, М., 1954.
156. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947.
157. G. N. Antonow, J. Chem. Phys. 5, 372 (1907); Kolloid-Z. 64, 336 (1933); Г. Н. Антонов, ЖРФХО 39, 342 (1907).
158. W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. 43, 35 (1921).
159. W. D. Harkins, H. Dahlstrom, Industr. and Engng Chem. 22, 897 (1930).
160. E. A. Anderson, E. R. Washburn, J. Phys. Chem. 50, 401 (1946).
161. Д. Л. Талмуд, С. Е. Бреслер, Поверхностные явления, ГТТИ, 1934.
162. E. J. Clayfield, J. B. Matthews, T. V. Whittam, The Importance of Oil-Metals Adhesion in Lubrication. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 1.
163. А. Марселен, Поверхностные растворы, М., 1936.
164. Э. К. Райдил, Химия поверхностных явлений, Л., 1936.
165. Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London 47, 364 (1890); 48, 127 (1890); Phil. Mag. (5) 30, 386 (1890).
166. A. Pokels, Nature (London) 43, 437 (1890); 46, 418 (1892); 48, 152 (1893); 50, 223 (1894); Wiedemann's Ann. 67, 668 (1899); Naturwiss. 5, 137, 149 (1917).
167. M. N. Labrouste, Ann. physique 14, 614 (1920).
168. I. Langmuir, Chem. metallurg. Eng. 15, 468 (1916); J. Amer. Chem. Soc. 39, 1848 (1917).
169. A. Marcelin, Compt. rend. 1, 38 (1921).
170. N. K. Adam, G. Jessop, Proc. Roy. Soc. A 110, 423 (1926).
171. I. Langmuir, V. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2400 (1937).
172. А. С. Ахматов, ЖФХ 8, 805 (1936); Kolloid-Z. 77, 20 (1936).
173. E. Gorter, J. Gen. Physiol. 18, 427 (1935).

174. N. K. A d a m, Proc. Roy. Soc. A 101, 516 (1922).
175. N. K. A d a m, G. J e s s o p, Proc. Roy. Soc. A 112, 362 (1926).
176. I. L a n g m u i r, 3-rd Kolloid Symposium Monograph, 1925, стр. 71.
177. A. E. A l e x a n d e r, Kolloid Chemistry 1, 525 (1926).
178. П. А. Р е б и н д е р, Изв. ОМАН АН СССР, сер. хим. № 5, 639 (1936); он же и А. А. Т р а п е з н и к о в, ДАН СССР 18, 185, 421, 425 (1938); ЖФХ 12, 173 (1938); Acta phys.-chim. URSS 9, 257 (1938); А. А. Т р а п е з н и к о в, ЖФХ 12, 583 (1938); 13, 406 (1939); Acta phys.-chim. URSS 9, 263 (1938).
- 178а. А. С. А х м а т о в, ЖФХ 13, 1646 (1939); Acta phys.-chim. URSS 12, 253 (1940); он же и Е. П а в л о в а, ЖФХ 13, 1657 (1939).
179. А. А. Т р а п е з н и к о в, Механические свойства поверхностных слоев на границе раздела вода — воздух и их температурная зависимость в связи с фазовыми превращениями в поверхностных слоях и объемных кристаллах органических веществ, т. I и II. Докторская диссертация, Ин-т физической химии АН СССР, М., 1955.
180. N. K. A d a m, Proc. Roy. Soc. A 119, 635 (1918); 126, 533 (1930).
181. S. A. M o s s, E. R i d e a l, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1529 (1933).
182. J. G u a s t a l l a, Compt. rend. 189, 241 (1929).
183. R. K. S c h o f i e l d, E. R i d e a l, Proc. Roy. Soc. A 109, 57 (1925); A 110, 167 (1926).
184. W. B. H a r d y, J. K. H a r d y, Phil. Mag. 38, 32 (1919).
185. P. W o o g, Contribution à l'étude de graissage. Onctuosité. Influences moléculaires. Paris, 1926.
186. F. P. B o w d e n, D. T a b o r, Friction and Lubrication of Solids, Oxford, 1954.
187. J. J. T r i l l a t, J. phys. et radium 10, 32 (1929); I. T r i b a u t, J. J. T r i l l a t, Z. Phys. 61, 816 (1930).
188. П. С. Т а р т а к о в с к и й, ДАН СССР, № 20, 14 (1928).
189. E. R u p p, Ann. Phys. (5) 5, 453 (1930).
190. A. B ü h l, E. R u p p, Z. Phys. 67, 572 (1931); Ergebn. exakt. Naturwiss. 9, 80 (1930); Kolloid-Z. 69, 369 (1934).
191. П. Н. Д а н к о в, Д. В. И г н а т о в, Н. А. Ш и ш а к о в, Электронографические исследования оксидных и гидроксидных пленок на металле, Изд. АН СССР, 1953.
192. J. J. T r i l l a t, Kolloid-Z. 69, 378 (1934).
193. C. A. M u r i s o n, Phil. Mag. 17, 201 (1934).
194. F. B. K e n r i c k, Z. phys. Chem. 19, 625 (1896).
195. A. F r u m k i n, Z. phys. Chem. 109, 34 (1924).
196. M. I. G u y o t, Effect Volta métal-electrolyt et conches monomoléculaires. Thèse, № 1821, Paris, 1924; Ann. physique (10) 2, 501 (1924).
197. J. W i l l i a m s, Phys. Z. 29, 683 (1928).
198. Г. Ф р е у н д л и х, Ориентация молекул на границе фаз, УФН 14, 742 (1934).
199. V. V i e w e g, Techn. Monatl. Beih. zur. VDI-Z. 1, 101 (1930); Instrumentkunde 51, № 5, (1931).
200. C. B o u e t, Compt. rend. 188, 59 (1929); 189, 43 (1929).
- 200а. А. Е. С а л о м о н о в и ч, Сухое трение и электрический контакт при малых смещениях. Кандидатская диссертация, ФИАН, 1948.
201. А. С. А х м а т о в, ДАН СССР 24, 869 (1939).
202. А. С. А х м а т о в, ДАН СССР 30, 119 (1941).
203. С. А. С у х о в, Физическое исследование закономерностей сухого и граничного трения шероховатых поверхностей металлов. Кандидатская диссертация, Физическая лаборатория Ин-та инженеров морского флота, Одесса, 1949.
204. Трение и износ в машинах. Сборник II, Ин-т машиноведения АН СССР, 1946, стр. 130.
205. См. Труды Женевской конференции по применению атомной энергии в мирных целях. Доклады иностранных ученых, т. I—V, 1959; Доклады советских ученых, т. I—V, Атомиздат, 1959.
206. L. C l a r k, S. G. G a l l e, B. H. L i n c o l n, J. Appl. Phys. 14, 428 (1943).
207. Г. В. В и н о г р а д о в, М. М. К у с а к о в и др., Вестник АН СССР 9, 35 (1955); ЖПХ 32, 1136 (1959).
208. V. N. B o r s o f f, C. D. W a g n e r, Lubric. Eng. 13, 91 (1957).
209. М. М. К у с а к о в, Э. А. Р а з у м о в с к а я, А. П. Д е к о р т о в, ЖПХ 33, 2466 (1960).
210. В. И. С п и ц ы н, П. Н. К о д о г и ч е в и др., Методы работы с применением радиоактивных индикаторов, Изд. АН СССР, 1955.
211. «Применение метода меченых атомов в физике и технике». Сборник статей, ИЛ 1955.

212. E. Rabinoviez, D. Tabor, Proc. Roy. Soc. A 208, 455 (1951).
213. A. C. Moore, Brit. J. Appl. Phys., Suppl. № 1, 54—58 (1951).
214. F. P. Bowden, L. Leben, Proc. Roy. Soc. A 169, 371 (1939).
215. Р. М. Матвеевский, Температурный метод оценки предельной смазочной способности машинных масел, Изд. АН СССР, 1956.
216. Брунауер, Адсорбция газов и паров, М., 1948.
217. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.
218. J. J. Trillat, Compt. rend. 181, 1838 (1925); 182, 843 (1926).
219. J. J. Trillat, Ann. physique 10, 5 (1926).
220. J. J. Trillat, Sci. Ind. 138 (1927); 169 (1928).
221. J. J. Trillat, J. physique 38 (1933).
222. J. J. Trillat, Compt. rend. 200, 1299, 1466 (1935).
223. J. J. Trillat, H. Motz, Ann. physique 4, 281 (1935); Z. Krystallogr. 91, 248 (1935).
224. J. J. Trillat, Metallwirtsch. 7, 106 (1928).
225. M. Aubry, J. chim. phys. 35, 152 (1938).
226. J. J. Trillat, R. Fritz, J. chim. phys. 34, 136 (1937).
227. R. F. Deacon, J. F. Goodman, Orientation a Frictional Behavior of Lamellar solids on Metals. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 17.
228. J. J. Trillat, J. chim. phys. 33, 242 (1936).
229. W. Hardy, Kolloid-Z. 51, 6 (1930).
230. M. Bühl, E. Rupp, Z. Phys. 67, 572 (1931).
231. R. v. Meibom, E. Rupp, Z. Phys. 82, 690 (1932).
232. L. T. Andrew, Trans. Faraday Soc. 32, 607 (1936).
233. K. G. Brummage, Proc. Roy. Soc. A 188, 144 (1946). (Тонкие пленки нормальных парафинов); 191, 243 (1947) (Плавление граничных слоев).
234. R. Dubrisay, Compt. rend. 210, 533 (1940). (Влияние температуры на ориентацию ряда гомологов карбоновых кислот.)
235. K. Tanaka, Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ. 22 A, 377 (1938); 23 A, 195 (1941).
236. I. W. Menter, I. V. Sanders, J. Sci. Instr. 27, 335 (1950). (Граничные слои жирных кислот.)
237. I. Menter, D. Tabor, Proc. Roy. Soc. A 204, 514 (1950).
238. I. W. Menter, Brit. J. Appl. Phys. 52, 68 (1951). (Краткое резюме работ.)
239. I. V. Sanders, Research 2, 586 (1949).
240. I. V. Sanders, D. Tabor, Proc. Roy. Soc. A 204, 525 (1950). (Граничные слои спиртов и эфиров.)
241. П. И. Лукирский, А. В. Ечевистова-Иоффе, ЖФХ 1, 354 (1930).
242. K. Wilson, V. Wenzke, J. Chem. Phys. 2, 546 (1934).
243. П. В. Денисов, Исследование явлений прилипания (адгезии) плоских стальных поверхностей. Кандидатская диссертация, Физическая лаборатория Моск. станкоинструментального ин-та, 1954.
244. J. J. Trillat, H. Motz, Compt. rend. 200, 1299 (1935). Авторы пользовались сусальным золотом, толщина листов которого была доведена растворением в растворе KCN до 50—80 мк.
245. L. H. Germer, K. H. Storks, J. Chem. Phys. 6, 280 (1938).
246. G. L. Clark, P. W. Leppa, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2199 (1936).
247. I. Holley, Phys. Rev. 53, 534 (1938).
248. G. Knott, A. T. Wells, I. H. Schumann, Proc. Roy. Soc. A 176, 534 (1940).
249. J. J. Trillat, Les applications des rayons X, Paris, 1927; УФН 11, 493 (1931).
250. G. Briegleb, Z. phys. Chem. B 10, 205 (1930). Эти идеи высказывались в докладе 20/VI 1936 съезду германской Ассоциации физиков в Геттингене.
251. M. Volmer, Z. phys. Chem. 102, 267 (1922).
252. I. M. Stransky, Z. phys. Chem. 136, 259 (1928).
253. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 16, 39 (1946).
254. F. C. Frank, Phil. Mag. 41, 200 (1950); Advans Phys. 1, 91 (1952); Phys. Rev. 77, 722 (1950).
255. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. 243, 299 (1951).
256. Е. Д. Дук ова, Исследование спирального роста кристаллов из газовой фазы. Кандидатская диссертация, Ин-т кристаллография АН СССР, 1957.
257. I. M. Dawson, V. V and, Proc. Roy. Soc. A 206, 555 (1951).
258. H. Brugelmann, Z. Annual. Chem. 29, 123 (1890).
259. O. Mügg e, Centralblatt Miner., Geol. u. Paleont. (Stuttgart), 355 (1902); Neues Jahrb. Miner., Geol. u. Paleont. (Stuttgart), 335 (1903).
260. O. Wallerant, Bull. de la Soc. franc. de mineral., Paris, 1902, p. 180.
261. H. M. Wells, I. E. Southcombe, J. Soc. Chem. Ind. 39, 51 (1920).

262. K a r p l u s, Petroleum 25, 375 (1929).
263. М. С. Белецкий, Рентгенографическое и электронографическое исследование структур пленок поверхностно-активных веществ, адсорбированных поверхностью деформированного алюминия. Докторская диссертация, Всесоюзный алюминиево-магнийевый ин-т, Л., 1954.
264. R. F. M i l l e r, Trans. AIME 111, 135 (1934).
265. R. G. L a r s e n, G. L. P e r r y, Trans. ASME 67, 45 (1945).
266. O. L e h m a n n, Die neue Welt der flüssige Kristalle, Leipzig, 1911.
267. Я. И. Френкель, Z. Phys. 26, 117 (1924).
268. M. V o l m e r, K. E s t e r m a n n, Z. Phys. 7, 13 (1921).
269. O. S t e r n, Z. phys. Chem. 106, 390 (1923).
270. M. V o l m e r, Z. Phys. 9, 193 (1922).
271. J. D. C o c k r o f t, Proc. Roy. Soc. A 119, 50 (1928).
272. J. A. B e c k e r, Trans. Amer. Electroch. Soc. 55, 153 (1929).
273. G. V. H e v e s y, A. O b r u t s c h e v a, Nature 115, 674 (1925).
274. I. L a n g m u i r, J. Amer. Chem. Soc. 38, 2250 (1916).
275. A. C a r y, E. R i d e a l, Proc. Roy. Soc. A 109, 301 (1925).
276. M. V o l m e r, P. M a h n e r t, Z. phys. Chem. 115, 239 (1925).
277. M. V o l m e r, L. L a n d t, Z. phys. Chem. 122, 398 (1926).
278. M. V o l m e r, G. A d h i k a r i, Z. Phys. 35, 170 (1925).
279. F. M o l l, Z. phys. Chem. 136, 183 (1928).
280. R. M a r c e l i n, Ann. physique 10, 185, 189 (1938).
281. A. M a r c e l i n, J. chim. phys. 28, 605 (1931).
282. L. K o w a r s k i, J. chim. phys. 32, 303, 469 (1935).
283. R. M é r i g o u x, Recherches sur quelques effets mécaniques et physiques de certains couches minces, Thèse, Paris, 1938.
284. H. D e w a u x, J. physique (6) 4, 293 (1923).
285. T. I. B a k e r, Phil. Mag. 44, 752 (1922).
286. I. S t r o n g, Rev. Sci. Instr., avril 1935.
287. К. Терцаги, Строительная механика грунта на основе его физических свойств, Госстройиздат, 1933, стр. 53.
288. А. С. Ахматов, Труды Моск. станкоинструментального ин-та 9, 90 (1940).
289. А. С. Ахматов, Acta phys.-chim. URSS 8, № 3, 8 (1938).
290. R. M é r i g o u x, Revue d'optique 16, 281 (1937).
291. J. E. L e n n a r - J o n e s, Trans. Faraday Soc. 28, 333 (1928); Proc. Roy. Soc. A 158, 242 (1937).
292. P. W. B r i d g m e n, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. 72, 277 (1938).
293. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, 1948.
294. I. B o y d, B. P. R o b e r t s o n, Trans. Amer. Soc. Met. Eng. 67, 51 (1945).
295. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, 1959.
296. Д. М. Толстой, Скольжение жидкостей и дисперсных систем по твердым поверхностям. Докторская диссертация, Физич. лаборатория Станкина, 1953.
297. I. I. F r e w i n g, Proc. Roy. Soc. A 181, 23 (1942).
298. I. I. F r e w i n g, Proc. Roy. Soc. 182, 270 (1944).
299. В. П. Лазарев, Экспериментальное обоснование двучленного закона трения. Кандидатская диссертация, Коллоидно-электрохимический ин-т АН СССР, 1940.
300. F. B i r c h, J. Appl. Phys. 8, 129 (1937); 9, 279 (1938); F. B i r c h, D. B a n c r o f t, J. Geol. 46, 113 (1938); 48, 752 (1940).
301. P. W. B r i d g m e n, Rev. Mod. Phys. 18, 146 (1946); Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. 71, 387 (1937).
302. Г. М. Бартнев, В. А. Лепетов, В. И. Новиков, ДАН СССР 93, 15 (1954).
303. М. М. Кусаков, Л. Коновалова, ДАН СССР 106, 862 (1956).
304. М. М. Кусаков, Труды Ин-та нефти АН СССР 12, 339 (1958).
305. E. O g m o n d y, Engineer 143, 362 393 (1927).
306. Г. И. Фукс, Заводская практика, № 12, 1955 (1955); Сборник «Часовые механизмы. Теория, расчет и материалы», Машгиз, 1955, стр. 186.
307. M c. V a i n, I. L e e, Proc. Roy. Soc. A 113, 606 (1927).
308. Н. М. Чулков, Успехи химии 10, 79 (1941). (Обзор.)
309. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия, Изд. АН СССР, 1949.
310. Н. А. де-Бройн, Р. Гувинг, Адгезия. Клеи, цементы и припои, ИЛ, 1954.
311. M c. V a i n, J. Phys. Chem. 31, 1676 (1927).
312. I. B i k e r m a n, J. Soc. Chem. Ind. 60, 23 (1941).
313. П. Кобеко, Физико-химические свойства диэлектриков, ОНТИ, 1934.
314. R. I. B u c l e y, Research Nat. Bur. Standarts 6, 89 (1931).

315. W. Hardy, Proc. Roy. Soc. A 86, 25 (1911).
316. Д. Л. Талмуд, Природа, № 7, 1932 (1933).
317. В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН СССР 88, 777 (1953).
318. В. П. Смилга, Электронная теория адгезии. Кандидатская диссертация, Ин-т физической химии АН СССР, 1962.
319. Б. В. Дерягин, С. Б. Ратнер, М. Ф. Футран, ДАН СССР 92, 1137 (1958).
320. W. Hardy, M. E. Nottage, Proc. Roy. Soc. A 112, 62 (1926); 118, 209 (1928).
321. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, Б. В. Лосиков, Химия минеральных масел, Изд-во нефт. и горно-топл. пром., изд. 2-е, 1959, стр. 9.
322. Л. Н. Курбатов, Исследование адсорбции паров и газов аэрогелем кремнезема при помощи физических методов. Докторская диссертация, ЛГУ, 1954.
323. A. Einstein, Ann. Phys. (4) 19, 289 (1906); Kolloid-Z. 27, 137 (1920).
324. Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, т. I, ИЛ, 1955, стр. 488.
325. H. Staudinger, R. Nodzu, Ber. deuts. chem. Ges. 62, 721 (1930).
326. H. Staudinger, E. Ochiai, Z. phys. Chem. A 158, 35 (1931).
327. H. Staudinger, Z. phys. Chem. 126, 435 (1927); Z. angew. Chem. 42, 71 (1929).
328. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 38, 97 (1945).
329. С. Бреслер, Д. Талмуд, Phys. Z. Sow. Union 4, 864 (1933).
330. M. Joly, D. Dervichian, J. phys. et radium 8, 471 (1937); 9, 345 (1938); Kolloid-Z. 89, 26 (1939); Nature 141, 975 (1938); Compt. rend. 204, 1318 (1937).
331. W. D. Harkins и др., J. Chem. Phys. 5, 601 (1937); 6, 53 (1938).
332. В. В. Шулейкин, Физика моря, Изд. АН СССР, 1941, стр. 652.
333. В. Г. Левич, ЖЭТФ 10, 1929 (1940); 11, 340 (1941).
334. М. М. Кусakov, Acta phys.-chim. URSS 20, 47 (1945); ЖЭТФ 16, 451 (1946).
335. М. М. Кусakov, Применение двухмерных методов в реологии (обзор), Инж.-физ. журнал 3, 132 (1960).
336. Б. В. Дерягин, В. В. Карасев, ДАН СССР 12, 762 (1948); Коллоидн. журнал 15, 366 (1953).
337. Г. Л. Михневич, Исследование явлений кристаллизации органических жидкостей. Докторская диссертация, Белорусский государственный университет, 1960.
338. I. Traube, Siang-Hong-Wang, Z. phys. Chem. A 138, 102 (1928); L. I. Weber, H. Neugebauer, там же, стр. 161.
339. Г. И. Сканава, Физика диэлектриков, т. I, Физматгиз, 1958, стр. 266, 303, 332.
340. К. Д. Золотов, Механические и электрические свойства жидких пленок. Кандидатская диссертация, М., 1952.
341. B. Lunn, VDI-Berichte 20 (1957).
342. C. T. Zahn, Phys. Rev. 37, 1516 (1931).
343. O. Fuchs, H. Z. Donle, Z. phys. Chem. B 22, 1 (1933); W. Herold, там же 21, 265 (1932).
344. R. Onsaeger, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 (1936).
345. I. Rowling, H. Bernstein, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1815 (1951).
346. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, 1959.
347. Г. В. Виноградов, Смазочные действия углеводородных синтетических жидкостей и твердых полимеров. Доклад на расширенном заседании Ин-та нефтехимического синтеза АН СССР 12.12.1961, Стеклографич. изд. ИНХС, 1962, стр. 9.
348. Conference on Lubrication and Wear, Institut of Mechanical Engineers, London, 1957.
349. Развитие теории трения и изнашивания (Труды совещания по вопросам теории трения и изнашивания 15—17 ноября 1954), Изд. АН СССР, 1957.
350. И. В. Крагельский, В. С. Щедров, Развитие науки о трении, Изд. АН СССР, 1956, стр. 197.
351. Friction and Wear, Edited by R. Davies, Elsevier Comp., 1959.
352. Б. В. Дерягин, Что такое трение? Изд. АН СССР, 1952.
353. Трение и граничная смазка. Сборник статей, ИЛ, 1953.
354. Ф. П. Боуден, Д. Тейбор, Трение и смазка, Машгиз, 1960.
355. Сухое трение (Труды совещания по вопросам сухого трения), Изд. АН Латв. ССР, 1961.
356. Исследования в области поверхностных сил. Сборник докладов на конференции по поверхностным силам, апрель 1960 г. Изд. АН СССР, 1961.
357. И. В. Крагельский, Трение и износ, Машгиз, 1962, стр. 236.
358. W. Hardy, I. Doubleday, Proc. Roy. Soc. A 100, 550 (1922).
359. Н. Б. Демкин, Фактическая площадь касания твердых поверхностей, Изд. АН СССР, 1962.
360. I. V. Kragelsky, N. B. Demkin, Wear 3, 170 (1960) (Amsterdam).
361. W. G. Bear, F. P. Bowden, Phil. Trans. A 234, 322 (1934).

362. M. Brillouin, Ann. chim. phys. (7) 16, 456 (1899).
363. J. Frenkel, Z. Phys. 37, 572 (1926).
364. Б. В. Дерягин, ЖФХ 5, № 9 (1934).
365. П. В. Денисов, А. С. Ахматов, Приборы и стенды для исследования тепловых, молекулярных и атомных явлений. (Тема № 4). № ПС-55-422, Ин-т техн. экон. информации, 1955, стр. 9.
366. E. Adigovich, D. Blokhinzev, J. Phys. USSR 7, № 1, 29 (1943).
367. L. G ü m b e l, Reibung u. Schmierung im Maschinenbau, Berlin, 1925.
368. F. Bowden, T. Hughes, Proc. Amer. Soc. Mech. Eng., Oktober 1939.
369. Г. И. Епифанов, Н. И. Минаев, Известия высших учебных заведений, Физика, № 1 (1959).
370. Сборник «Исследования по физике твердого тела», Изд. АН СССР, 1957, стр. 60.
371. G. A. Tomlinson, Phil. Mag. (7), 905 (1929).
372. Г. В. Баргенов, ДАН СССР 96, 1161 (1954).
373. Г. В. Баргенов, Коллоидн. журнал 18, 249, 626 (1956); 19, № 3 (1957); ДАН СССР 103, 1017 (1955).
374. В. И. Егоров, Трение металлических опор часовых механизмов. Кандидатская диссертация, Лаборатория точных технич. камней НИИЧАСПРОМа, М., 1949—1951, стр. 124.
375. Т. А. Кокторова, УФН 18, 346 (1947).
376. А. Самегон, Amer. Soc. Lubr. Engineers, Preprint № 59 AM 4A2 (1959).
377. А. Самегон, Amer. Soc. Lubr. Engineers 2, № 2, 195 (1960).
378. А. Самегон, A note on «A Theorie of Boundary Friction», Стеклографическое издание (1962).
379. Д. М. Толстой, Пань Бинь-яо, ДАН СССР 114, 1231 (1957).
380. F. P. Bowden, T. P. Hughes, Proc. Roy. Soc. A 172, 263 (1939).
381. F. P. Bowden, E. M. Freitag, Nature 176, 947 (1955).
382. Г. Шмальц, Качество поверхности, М., 1941, стр. 148.
383. В. А. Семенова, Известия вузов, Машиностроение № 10, 16 (1961); № 2, 38 (1962).
384. М. М. Хрущев, М. А. Бабичев, Исследование износостойкости металлов, гл. 18, Изд. АН СССР, 1960.
385. Saint-Venant, J. matemat. (Lionville) (2), 12 (1867).
386. J. W. Rayleigh, Phil. Mag. 11, 280 (1926).
387. В. В. Райковский, Исследование коэффициента восстановления. Кандидатская диссертация, МВТУ им. Баумана, 1953.
388. J. A. Greenwood, D. Tabor, The Properties of Model Friction Junctions. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 92.
389. D. D. Fuller, Theorie und Praxis der Schmierung, Berlin — Stuttgart, 1961, стр. 316.
390. W. Hardy, Phil. Trans. A 230, 1 (1931).
391. W. Hardy, J. Chem. Soc. 127, 1207 (1925).
392. W. Hardy, Phil. Mag. 40, 201 (1920).
393. I. Sameshima, H. Akamatsu, T. Isewaga, Rev. Phys. Chem. Japan 14, 55 (1940).
394. М. Л. Смолянский, Трибометрический метод измерения адсорбции и его применение к изучению граничного трения. Кандидатская диссертация, Ин-т физической химии АН СССР, 1946.
395. G. W. Rowe, Vapour Lubrication and the Friction of clean Surfaces. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 5.
396. I. N. Gregory, CSIR (Australia), Tribophys. Divis. Rep. A 74, 1943.
397. F. P. Bowden, I. N. Gregory, D. Tabor, Nature 156, 97 (1945).
398. «Прикладная механика и машиностроение», Сборник переводов, № 3, 1952, стр. 67.
399. M. C. Shaw, J. Appl. Mech. 15, 37 (1948).
400. P. A. Thiessen, Z. phys. Chem. A 156, 435 (1931).
401. A. A. Milne, W. L. Cooke, On The Influence of Grease Structure on Boundary Lubrication. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 62.
402. R. G. Larsen, G. L. Perry, ASME 67, 45 (1945).
403. O. Beek, I. W. Givens, A. E. Smith, E. C. Williams, Proc. Roy. Soc. A 177, 90 (1940).
404. O. Beek, J. Appl. Phys. 12, 512 (1941).
405. F. P. Hughes, Trans. Faraday Soc. 38, 9 (1942).
406. М. Л. Барабаш, Г. И. Вальчук, Э. М. Натансон, Сборник трудов Ин-та строительной механики АН УССР, № 22, 100 (1956); М. Л. Барабаш, Киевский автодорожный институт, Информационные сообщения, № 13, январь 1957.

407. V. W. David, R. Irving, Effects of Nuclear Radiation on Hydrocarbon Oils, Greases and Some Synthetic Fluids. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 70.
408. W. Hardy, Proc. Roy. Soc. A 104, 25 (1923).
409. C. B. Davies, A Review of Boundary Lubrication. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957.
410. G. I. Finch, Proc. Phys. Soc. (London) A 63, 785 (1950).
411. Г. В. Виноградов, М. М. Кусakov и др., ЖПХ 32, 1136 (1959); Химия и технология топлив 6, 74 (1956).
412. R. B. Campbell, Sulfur as an Extreme Pressure Lubricant. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 61.
413. F. P. Bowden, Ann. N. Y. Acad. Sci. 53, 805 (1950).
414. G. L. Simard, H. W. Russel, H. R. Nelson, Industr. and Engng Chem. 33, 1352 (1941).
415. C. G. Williams, Proc. Roy. Soc. A 212, 512 (1952).
416. O. Beek, I. W. Giwens, E. C. Williams, Proc. Roy. Soc. A 177, 91 (1940).
417. E. B. Greenhill, J. Inst. Petrol. 34, 659 (1948).
418. E. E. Bisson, R. L. Johnson, W. I. Anderson, Friction a. Lubric. with solid lubricant at temperature to 1000° F with particular reference to graphite. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 23.
419. R. F. Deacon, J. F. Goodman, Orientation and Frictional Behaviour of Lamellar Solids on Metals. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957, Paper № 17.
420. В. В. Коршак, Химия высокополимерных соединений, изд. АН СССР, 1950; Общие методы синтеза высокополимерных соединений, Изд. АН СССР, 1953.
421. С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, М., 1960.
422. Пластмассы как антифрикционные материалы. Сборник под ред. М. М. Хрущева, Изд. АН СССР, 1961.
423. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957.
Paper № 101: D. C. Mitchell, G. Pratt, Friction, Wear a. Physical Properties of Some filled P. T. F. E. Bearing.
Paper № 74: D. C. Mitchell, The Wear of P. T. F. E. Impregnated Metal Bearing Materials.
Paper № 19: B. R. Atkins, D. P. Griffiths, Electrical sliding contacts and their behavior at high altitudes.
424. П. А. Хохряков, Кремний-органические соединения (силиконы), Гостоптехиздат, 1947 (приведен список литературы); К. А. Андрианов, О. Грибова, ЖОХ 8, № 6, 552 (1938).
425. Трение и износ в машинах. Сборник XIV, Изд. АН СССР, 1950, стр. 185.
426. П. А. Ребиндер, Значение физико-химических процессов при механическом разрушении и обработке твердых тел в технике, Вестник АН СССР, вып. 8/9 (1940); Новые проблемы физико-химической механики. Краткое содержание доклада 26 января 1956 г. на совместном заседании с Моск. коллоидным коллоквиумом в Ин-те физической химии АН СССР, 1956; С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, Действие смазок при обработке металлов давлением, Изд. АН СССР, 1960.
427. W. Klinkenberg, K. Lücke, G. Masing, Z. Metallkunde 44, 362 (1953).
428. A. Pfützenreuter, G. Masing, Z. Metallkunde 42, 361 (1951).
429. Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов, Коллоидн. журнал 1, 385 (1935); Acta phys. chim. URSS 5, 1 (1936).
430. Б. В. Дерягин, М. М. Кусakov, Коллоидн. журнал 17, № 3, 207 (1955).
431. R. E. Wilson, D. P. Barnard, J. Soc. Automotive Engineers (New York) 11, 143 (1922); Industr. and Engng Chem. (New York) 14, 692 (1922).
432. Г. П. Вовк, Экспериментальное исследование целевых уплотнений. Кандидатская диссертация, Моск. станкоинструментальный ин-т, 1946; Т. М. Башта, Самолетные и гидравлические приводы и агрегаты, Оборонгиз, 1951.
433. И. Н. Кичин, Экспериментальное исследование методов регулирования малых расходов рабочей жидкости и борьба с облитерацией в гидроавтоматике. Кандидатская диссертация, Ин-т автоматки и телемеханики АН СССР, М., 1957.
434. Ф. Г. Погодаев, Исследование торцовых (механических) уплотнений самолетных гидравлических агрегатов. Кандидатская диссертация, Киевский ин-т инженеров гражданского воздушного флота, 1962.
435. M. M. usat, Flow of Homogeneous Fluids, New York, 1937, стр. 55.
436. Conference on Lubrication a. Wear, London, 1957; Paper № 89: V. T. Morgan, A. Cameron, Mechanisme of Lubric. in Porous Metal Bearings; Paper № 88: V. T. Morgan, Study of Design Criteria of Porous Metal Bearings.

437. А. А. Поляков, Исследования антифрикционных свойств хромовых покрытий цилиндров двигателей. Кандидатская диссертация, Киевский ин-т инженеров гражданского воздушного флота, 1962.
438. T. I. Baker, Phil. Mag. **44**, 752 (1922).
439. Rayleigh (J. W. Strutt), Scientific Papers **6**, 26, 127 (1920), Cambridge.
440. Д. Стронг, Техника физического эксперимента, ИЛ, 1948, стр. 170.
441. I. Langmuir, D. S. Villars, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 486 (1931).
442. I. R. Roberts, Proc. Roy. Soc. A **152**, 445 (1935).
443. A. B. Van-Cleave, Trans. Faraday Soc. **34**, 1174 (1938).
444. А. С. Ахматов, ЖФХ **9**, 645, 758 (1938); Acta phys.-chim. URSS **9**, 51, 69 (1938).
445. Сборник «Исследования в области машиностроения», изд. АН СССР, 1944, стр. 122.
446. A. C. Pollard, The Making of Reflecting Surfaces, London, 1920.
447. I. Strong, Rev. Sci. Instruments **6**, 97 (1935).
448. I. Langmuir, H. Mott-Smith, General Electr. Rev. **27**, 449, 762 (1924).
449. П. Б. Демкин, Фактическая площадь касания твердых поверхностей, Изд. АН СССР, 1962 (приведен весьма полный список литературы).
450. R. Delaplace, J. physique **9**, № 3 (1927).
451. I. K. Smith, Ann. Rep. of the Progress of Chemistry for 1938, London, 1938, стр. 251.
452. L. E. O. de-Visser, Rec. Trav. Chem. **17**, 182 (1898).
453. L. Assetre, Chem. Rev. **20**, 259 (1937).
454. E. Stenhausen, Trans. Faraday Soc., 1328 (1938).
455. K. B. Bldgett, J. Amer. Chem. Soc. **495** (1934), 1007 (1935); I. Langmuir, Proc. Roy. Soc. A **170** (1939) (Pilgrim Trust Lecture); Schullman, Ann. Rep. Chem. Soc., 103 (1940).
456. I. I. Bickermann, Proc. Roy. Soc. A **170**, 130 (1939).
457. C. Holley, S. Bernstein, Phys. Rev. **52**, 525 (1937).
458. K. B. Bldgett, I. Langmuir, Phys. Rev. **51**, 946 (1937).
459. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 135, 1190 (1938).
460. E. F. Porter, I. Wymann, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2746 (1937).
461. I. Langmuir, V. I. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 284 (1936).
462. Л. Д. Ландау, В. Г. Левич, Acta phys.-chim. URSS **17**, 42 (1942).
463. Б. В. Дерягин, ДАН СССР **39**, 11 (1943).
464. Research Staff of General Electric Co Ltd, Phil. Mag. **44**, 1002 (1922).
465. Б. В. Дерягин, С. Титневская, ДАН СССР **50**, 307 (1945).
466. В. С. Бондаренко, Труды Грозненского нефтяного ин-та, 1948.
467. П. Л. Капица, ЖЭТФ **18**, 3 (1948).
468. П. Л. Капица, С. П. Капица, ЖЭТФ **19**, 105 (1949).
469. F. H. Rolft, H. Barrell, Proc. Roy. Soc. A **116**, 401 (1927).
470. S. Methfessel, Dünne Schichten (Ihre Herstellung u. Messung), Halle, 1953.
471. Д. И. Менделеев, Опытное исследование колебаний весов и возобновление прототипа образцовой русской меры массы в 1893—1898 гг. Главная палата мер и весов, № 86, Ленинград, 1931, стр. 88, 120.
472. А. Н. Крылов, О некоторых дифференциальных уравнениях математической физики, Изд. АН СССР, 1932.
473. Г. С. Горелик, Колебания и волны, Гостехиздат, 1950.
474. А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин, Теория колебаний, изд. 2-е, Гостехиздат, 1959.
475. W. H. o r t, Technische Schwingungslehre, Berlin, 1944, стр. 44.
476. L. S. Jacobsen, Forced Vibrations with Combined Coulomb and Viscous Friction, Trans. ASME, 1931, Paper APM 53-9.
477. З. М. Аксельрот, Часовые механизмы, М., 1947, стр. 129, табл. 13.
478. Д. П. Конвисаров, Труды Сибирского физ.-техн. ин-та при Томском гос. университете им. Куйбышева, вып. 28, 1949, стр. 224.
479. В. А. Семенов, Исследование трения методом вынужденных колебаний. Кандидатская диссертация, Физическая лаборатория Моск. станкоинструментального ин-та, 1963.
480. А. В. Степанов, ЖТФ **20**, 1194, 1443 (1950); Изв. АН СССР, сер. физ. **14**, 122 (1950); **17**, 27 (1953); Изв. АН СССР, отд. техн. наук № 9 (1954); В. М. Гольдфарб, О некоторых механических свойствах слоистых неоднородных сред. Кандидатская диссертация, Латв. гос. университет, 1958 г.
481. D. G. Dervichian, Thèse, Université de Paris, 1936.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица I

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ [100]

Парафин $C_nH_{(2n+2)}$	Число ато- мов угле- рода	Молеку- лярный вес 1)	Плот- ность 2) при 20° С, г/см ³	Молеку- лярный объем при 20° С, см ³ /моль	Точка кипения при 760 мм Нг, °С	Точка замерзания в воздухе при 1 атм, °С
Метан	1	16,042	—	—	—161,49	—182,48 5)
Этан	2	30,068	—	—	— 88,63	—183,27 5)
Пропан	3	44,094	0,5005 3)	88,10 3)	— 42,07	—187,69 5)
н-Бутан	4	58,120	0,5788 3)	100,41 3)	— 0,50	—138,350
н-Пентан	5	72,146	0,62624	115,205	+ 36,074	—129,721
н-Гексан	6	86,172	0,65937	130,688	68,740	— 95,348
н-Гептан	7	100,198	0,68376	146,540	98,427	— 90,610
н-Октан	8	114,224	0,70252	162,592	125,655	— 56,795
н-Нопан	9	128,250	0,71763	178,713	150,798	— 53,519
п-Декан	10	142,276	0,73005	194,885	174,123	— 29,661
н-Ундекан	11	156,302	0,74017	211,170	195,890	— 25,594
н-Додекан	12	170,328	0,74869	227,501	216,278	— 9,587
н-Тридекан	13	184,354	0,7564	243,73	235,44	— 5,392
н-Тетрадекан	14	198,380	0,7628	260,05	253,57	+ 5,863
н-Пентадекан	15	212,406	0,7685	276,39	270,63	9,926
н-Гексадекан	16	226,432	0,77344	292,760	286,793	18,165
н-Гептадекан	17	240,458	0,7780 4)	309,09 5)	301,82	21,980
н-Октадекан	18	254,484	0,7819 4)	325,45 5)	316,12	28,180
н-Нонадекан	19	268,510	0,7855 4)	341,82 5)	329,7	32,1
н-Эйкозан	20	282,536	0,7887 4)	358,23 5)	342,7	36,8
н-Генейкозан	21	296,562	0,7917 3)	374,59 3)	355,1	40,5
п-Доказан	22	310,588	0,7944 3)	390,98 3)	367,0	44,4
п-Трикозан	23	324,614	0,7969 3)	407,36 3)	378,3	47,6
н-Тетракозан	24	338,640	0,7991 3)	423,75 3)	389,2	50,9
н-Пентакозан	25	352,666	0,8012 3)	440,15 3)	399,7	53,7
н-Гексакозан	26	366,692	0,8032 3)	456,54 3)	409,7	56,4
н-Гептакозан	27	380,718	0,8050 3)	472,94 3)	419,4	59,0
н-Октакозан	28	394,744	0,8067 3)	489,34 3)	428,7	61,4
п-Нонакозан	29	408,770	0,8083 3)	505,7 3)	437,7	63,7
н-Триакопан	30	422,796	0,8097 3)	522,1 3)	446,4	65,8
н-Гентриакопан	31	436,822	0,8111 3)	538,5 3)	455	67,9
н-Дотриакопан	32	450,848	0,8124 3)	554,9 3)	463	69,7
н-Тритриакопан	33	464,874	0,8136 3)	571,4 3)	471	71,4
н-Тетратриакопан	34	478,900	0,8148 3)	587,8 3)	478	73,1
н-Пентатриакопан	35	492,926	0,8159 3)	604,2 3)	486	74,7
н-Гексатриакопан	36	506,952	0,8169 3)	620,6 3)	493	76,2
н-Гептатриакопан	37	520,978	0,8179 3)	637,0 3)	500	77,7
н-Октатриакопан	38	535,004	0,8188 3)	653,4 3)	507	79,0
н-Нонатриакопан	39	549,030	0,8197 3)	669,8 3)	513	80,3
н-Тетракопан	40	563,056	0,8205 3)	686,2 3)	520	81,5

1) Атомный вес углерода 12,010, водорода — 1,0080.

2) Плотность приведена для жидкого состояния при 1 атм на границе с воздухом.

3) При давлении насыщения.

4) Для переохлажденных жидкостей ниже температуры замерзания.

5) Тройная точка.

Продолжение табл. I

Парафин $C_nH(2n+2)$	Число угле- род- ных атомов	Критичес- кая тем- пература, °C	Кри- тичес- кое давле- ние, атм.	Кри- стиче- ский объем, л/моль	Теплота испарения при тем- пературе кипения и 1 атм., ккал/г	Теплота плавления, ккал/моль	Показа- тель пре- ломле- ния n_D при 20° C	Удельная дисперсия $104(n_F - n_C)$ при 20° C	Поверхностное натя- жение σ , дин/см	Абсолютная вязкость η , сантипуазы
Метан	1	-82,5	45,80	0,099	121,87	0,225	—	—	13,7 при -160° C ²⁾	0,115 при -160° C ²⁾
Этан	2	+32,27	48,20	0,148	116,97	0,6834	—	—	16,31 при -90° C ²⁾	0,162 при -85° C ²⁾
Пропан	3	96,81	42,01	0,200	101,76	0,8422	—	—	15,15 при -40° C ²⁾	0,205 при -40° C ²⁾
н-Бутан	4	152,01	37,47	0,255	92,09	1,114	1,3326	98,1	14,84 при 0° C ²⁾	0,210 при 0° C ²⁾
н-Пентан	5	196,62	33,31	0,311	85,38	2,006	1,35748	98,1	16,00 при +20° C	0,235 при +20° C
н-Гексан	6	234,7	29,92	0,368	80,03	3,114	1,37486	98,1	18,42 при +20° C	0,3126 при +20° C
н-Гептан	7	267,01	27,01	0,426	75,60	3,354	1,38764	98,8	20,30 при +20° C	0,4181 при +20° C
н-Октан	8	296,2	24,64	0,486	71,91	4,957	1,39743	97,1	21,76 при +20° C	0,5466 при +20° C
н-Нонан	9	322	22,5	0,543	68,8	3,697	1,40542	98,1	22,92 при +20° C	0,7160 при +20° C
н-Декан	10	346	20,8	0,602	66,0	6,863	1,41189	97,4	23,92 при +20° C	0,9284 при +20° C
н-Ундекан	11	367	19,2	0,660	63,5	5,304	1,41746	98,1	24,74 при +20° C	1,189 при +20° C
н-Додекан	12	386	17,9	0,718	61,3	8,803	1,42160	98,1	25,44 при +20° C	1,508 при +20° C
н-Тридекан	13	404	17	0,78	59,1	6,814	1,4256	98,1	26,1 при +20° C	1,886 при +20° C
н-Тетрадекан	14	422	16	0,83	57,5	10,772	1,4289	98	26,6 при +20° C	2,342 при +20° C
н-Пентадекан	15	437	15	0,89	55,6	8,267	1,4319	98	27,1 при +20° C	2,872 при +20° C
н-Гексадекан	16	452	14	0,95	54,3	12,750	1,43453	98	27,6 при +20° C	3,484 при +20° C
н-Гептадекан	17	462	13	1,0	52,8	9,676	1,4369	98	28,0 при +20° C ²⁾	4,209 при +20° C
н-Октадекан	18	477	13	1,1	51,5	14,815	1,4390	98	28,4 при +20° C ²⁾	3,458 при +35° C
н-Нонадекан	19	487	12	1,1	50,3	12,0	1,4409	98	28,7 при +20° C ²⁾	4,033 при +35° C
н-Эйкозан	20	502	11	1,2	48,8	16,8	1,4426	98	29,0 при +20° C ²⁾	4,699 при +35° C ²⁾

1) Показатель преломления дан для спектральной линии натрия D, длина волны которой 5892,6 Å, что соответствует среднему между длинами волн D_1 и D_2 .

2) При давлении насыщенного пара.

Таблица II

СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Кислота $C_nH_{2n}O_2$	Число атомов угле- рода	Моле- куляр- ный вес	Точка плав- ления, °C	Точка кипе- ния при 760 мм Hg, °C	Точка кипения при х мм Hg	Кис- лот- ное число	Вещество, со- держащее дан- ную кислоту
Муравьиная . .	1	46	+8	101		1219	
Уксусная . . .	2	60	17	118		934	
Пропионовая . .	3	74	—22	141		758	
Масляная . . .	4	88	—6	162	63° C	637	Коровье масло
Валериановая .	5	102	—35	186	при 12 мм Hg 86—88° C	549	
Капроновая . .	6	116	—4	208	при 15 мм Hg 102° C	483	Коровье и ко- косовое масло
Энантовая . . .	7	130	—10	223	при 15 мм Hg 114—115° C	431	
Каприловая . .	8	144	+16	237	при 13 мм Hg 124° C	389	
Пеларгоновая .	9	158	12	253—	при 10 мм Hg 140—142° C	355	
Каприновая . .	10	172	31	254 268	при 12 мм Hg 148—151° C	326	
Ундекановая . .	11	186	30	280	при 10 мм Hg 173—174° C	301	
Лауриновая . .	12	200	44		при 11 мм Hg 176° C	280	Лавровое мас- ло, кокосо- вый жир
Тридекановая .	13	214	42		при 15 мм Hg 200° C	262	
Миристиновая .	14	226	54		при 24 мм Hg 199° C	246	Масло мускат- ного ореха, кокосовый жир
Пентадекановая	15	242	52		при 16 мм Hg		
Пальмитиновая	16	256	64		193—195° C при 13 мм Hg 215° C	232 219	Пальмовое масло
Маргариновая .	17	270	62		при 15 мм Hg	208	
Стеариновая . .	18	284	70		232° C	197	Сало
Нонадекановая	19	298	69		при 15 мм Hg	188	
Арахидовая . .	20	312	75		240—250° C при 18 мм Hg	180	Масло земля- ных орехов
Генейкозановая	21	326	75		262° C	172	
Бегеновая . . .	22	340	80		при 15 мм Hg	165	Бегеновое мас- ло
Трикозановая	23	354	80—78			158	
Тетракозановая (лигноцерино- вая)	24	363	84			152	Масло земля- ных орехов
Пентакозановая	25	382	83			147	
Гексакозановая (церотиновая)	26	396	88			142	Пчелиный и карнаубский воск
Гептакозановая	27	410	87			137	
Октакозановая (монтаговая)	28	424	86—88			132	Монтаговый воск

Продолжение табл. II

Кислота $C_nH_{2n}O_2$	Число атомов угле- рода	Моле- куляр- ный вес	Точка плав- ления, °C	Точка кипе- ния при 760 мм Hg, °C	Точка кипения при х мм Hg	Кис- лот- ное число	Вещество, со- держашее дан- ную кислоту
Нонакозановая	29	438	89			128	Пчелиный воск
Триактановая (мирициновая)	30	452	94			124	
Гентриаконтано- вая (мелисси- новая)	31	467				120	
Дотриаконтано- вая	32	481	96			117	
Тритриаконтано- вая	33	495				114	
Тетратриаконтано- вая	34	509	98			111	

Таблица III
СВОЙСТВА ПЕРВИЧНЫХ НОРМАЛЬНЫХ СПИРТОВ

Спирт $C_nH_{(2n+1)OH}$	Число ато- мов угле- рода	Моле- куляр- ный вес	Точка плав- ления, °C	Точка кипения при 760 мм Hg, °C	Точка кипения при х мм Hg	Вещество, содер- жащее данный спирт
Метанол	1	32	— 97	65		Спермацет
Этанол	2	46	—112	78		
Пропанол	3	60	—127	97	16° C при 10 мм Hg	
Бутанол	4	74	—90	118	40° C при 12 мм Hg	
Амиловый алкоголь	5	83	—78	138	49—50° C при 13 мм Hg	
Гексанол	6	102	—46	157	71—72° C при 12 мм Hg	
Гептанол	7	116	—34	177	89—90° C при 10 мм Hg	
Октанол	8	130	—16	194	98—101° C при 12 мм Hg	
Ноналол	9	144	—5	213	116—119° C при 10 мм Hg	
Деканол	10	158	+7	231	131° C при 15 мм Hg	
Ундеканол	11	172	14			
Лауриновый алко- голь	12	186	24	255—259	135—137° C при 10 мм Hg	
Тридеканол	13	200	30		155° C при 13 мм Hg	
Миристиновый ал- коголь	14	214	38	286	159—161° C при 10 мм Hg	
Пентадеканол	15	228	44			
Цетиловый алкоголь	16	242	49	340	178—182° C при 12 мм Hg	

Продолжение табл. III

Спирт $C_nH_{(2n+1)}OH$	Число атомов углерода	Молекулярный вес	Точка плавления, °C	Точка кипения при 760 мм Нг, °C	Точка кипения при х.м.м Нг	Вещество, содержащее данный спирт
Гептадеканол	17	256	54			Спермацет
Октадециловый (стеариловый) алкоголь	18	270	58	202		
Попадеканол	19	284	62	166—167		
Арахисовый алкоголь	20	298	66	243—250		
Генейкозанол	21	312	69			
Докозанол	22	326	71	180		
Трикозанол	23	340	74	191—193		Шерстяной воск
Тетракозанол (карнаубовый) алкоголь	24	354	77	210		
Пентакозанол	25	368	79	214—216		
Цериловый алкоголь	26	382	79—81			
Гептакозанол	27	396	81			Китайский, шерстяной и карнаубский воск
Октакозанол	28	410	83			
Нонакозанол	29	424	84			
Мирициловый алкоголь	30	438	87			
Мелисиповый алкоголь	31	452	87			
						Пчелиный и карнаубский воск

Таблица IV
ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ

Название углеводорода	Формула	$\mu \cdot 10^{18}$ CGSE
Муравьиная кислота	$HC(=O)OH$	1,5—2,1
Уксусная »	$C_2H_4O_2$	1,73
Пропионовая »	$C_3H_6O_2$	2,08
Димер масляной кислоты	$C_4H_8O_2$	0,93
» изовалериановой кислоты	$C_5H_{10}O_2$	0,89
» гептановой »	$C_7H_{14}O_2$	0,88
» миристиновой »	$C_{14}H_{28}O_2$	0,76
» пальмитиновой »	$C_{16}H_{32}O_2$	0,72
Стеариновая кислота	$C_{18}H_{36}O_2$	1,74
Метилловый спирт	CH_3OH	1,67
Этиловый »	C_2H_5O	1,70
Пропиловый »	C_3H_7O	1,66
Нониловый »	$C_9H_{20}O$	1,60
Цетиловый »	$C_{16}H_{34}O$	1,66
Метилловый эфир уксусной кислоты	$C_2H_4O_2$	1,67
Этиловый эфир уксусной кислоты	$C_4H_8O_2$	1,81

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абрикосова И. И. 26—33, 438—442
 Адам Н. К. 143, 150, 154, 158, 162, 164—167, 172, 292
 Адикари (Adhikari G.) 233
 Адирович Э. И. 326, 347—350
 Айнбиндер С. Б. 262, 313, 342, 346
 Александер (Alexander A. E.) 167
 Андерсон В. (Anderson W. I.) 395
 Андерсон Е. (Anderson E. A.) 152
 Андраде (Andrade E. N.) 403
 Андреева В. В. 67
 Андрианов К. А. 399
 Андроппов А. А. 432
 Андрущенко Н. К. 67
 Антонов Г. Н. 150
 Арденне (Ardenne M.) 56, 219
 Армбрустер (Armbruster E.) 43
 Арнет (Arnett R. L.) 71
 Архипов И. Г. 65, 382
 Аткинс (Atkins B. R.) 399
 Ахматов А. С. 45, 65, 70, 92, 147, 163, 183, 187, 188, 192, 193, 210, 228, 237, 244, 247, 251, 252, 261—269, 283, 308—310, 313, 323—326, 337, 343—347, 353, 355, 370, 373, 381—384, 387, 404, 409—414, 432—436, 442
 Бабичев М. А. 349
 Бакли Г. (Buckley H. E.) 49
 Бакли Р. (Buckley R. I.) 278
 Барабаш М. Л. 391
 Барнард (Barnard D. P.) 404
 Бартенев Г. М. 214, 254, 328
 Бартон (Burton W. K.) 219
 Барэлл (Barell H.) 430
 Башта Т. М. 404
 Бейльби (Beilby G. T.) 64
 Бекер Дж. (Becker J. A.) 233
 Бекер Т. (Baker T. J.) 234, 408
 Белецкий М. С. 65, 132, 226
 Бенкрофт (Bancroft D.) 253
 Бернал (Bernal Z. D.) 118
 Бернштейн Г. (Bernstein H. I.) 87, 309
 Бернштейн С. (Bernstein S.) 423
 Берч (Birch F.) 253
 Бик (Beek O.) 388, 394
 Бикерман (Bikermann I. I.) 421, 278, 279
 Бильмейстер Ф. 115, 396
 Бир (Bear W. G.) 321, 342
 Биркешоу (Birkumshow I.) 147
 Биссон (Bisson E. E.) 395
 Блоджет (Blodgett K. B.) 420—425
 Блохинцев Д. И. 326, 347, 350
 Боас (Boas W.) 64
 Бойд (Boyd I.) 244, 254, 256—258, 289
 Болховитинов Н. Ф. 61
 Бондаренко В. С. 428
 Борн (Born M.) 11
 Борсоф (Borsoff V. N.) 189
 Боуден (Bowden F. P.) 65, 179, 193, 244, 313, 321, 327, 328, 335, 342, 352, 358, 359, 374—379, 394, 410
 Браун (Braun B. M.) 71
 Бревдо В. Н. 87
 Бреслер С. (Bresler S.) 82, 83, 298, 303
 Бриглеб (Briegleb G.) 211
 Бриджмен (Bridgman P.) 34, 65, 134, 244, 253, 289, 335
 Бриллюэн (Brillouin Marcel) 322, 328
 Бродер 337
 Бругельманн (Brugelmann H.) 222
 Брунауэр 195
 Брэгг У. (Bragg W. Z.) 38, 39, 47, 52, 104, 106
 Брэмж (Brummage K. G.) 199
 Бургер (Buerger M. I.) 48, 49
 Бучия М. Н. 411—413
 Буэ (Bouet C.) 184
 Бюль (Bühl A.) 181
 Вагнер (Wagner C. D.) 189
 Вайнштейн В. Э. 57, 103, 181
 Валлеран (Wallerant O.) 222
 Вальчук Г. И. 391
 Ван-Баттем (Van-Battem) 337
 Ванг (Siar-Hong-Whang) 302
 Ванд (Vand V.) 220
 Ван-Клив (Van-Cleave A. B.) 410
 Вант-Гофф II. X. 80
 Вашберн (Washburn E. R.) 152
 Вебер (Weber L. I.) 302
 Вейлер С. Я. 255, 391
 Венцке (Wenzke V.) 201
 Вилларс (Villars D. S.) 410
 Виллиамс Дж. (Williams J.) 182, 201
 Виллиамс Е. (Williams E. C.) 388, 394
 Виллиамс К. (Williams C. G.) 394
 Вильсон К. (Wilson K.) 201
 Вильсон Р. (Wilson R. E.) 404
 Виноградов Г. В. 311, 394
 Витт А. А. 432
 Влек (Væn Vleck) 88
 Вовк Г. П. 404

- Волькенштейн М. В. 15, 87, 92, 96, 98, 101, 103, 396
 Воюцкий С. С. 396
 Вуг (Woog P.) 179, 223, 233, 292, 313, 322, 328, 333
 Галего Н. Л. 342, 352
 Галле (Galle S. G.) 189
 Гамакер (Hamaker H. C.) 20
 Гарди В. (Hardy W.) 114, 147, 178, 179, 198, 210, 214, 223, 243, 279, 281, 288, 313, 319—322, 356—358, 366—368, 373, 393, 403, 410, 416
 Гарди Дж. (Hardy J. K.) 178
 Гаркинс (Harkins W. D.) 151, 152, 298
 Гарнер (Garner W.) 124
 Гейгер (Geiger H.) 49
 Генгстенбергер (Hengstenberger J.) 102
 Гермер (Germer Z. H.) 64, 207
 Герцфельд (Herzfeld) 66
 Гивенс (Givens I. W.) 388, 394
 Гольдфарб В. М. 232
 Горелик Г. С. 432
 Гортер (Gorter E.) 163
 Грасси (Grassi N.) 310
 Грегори (Gregory I. N.) 374
 Грйбова О. 399
 Гринвуд (Greenwood J. A.) 352
 Гринхилл (Greenhill E. B.) 395
 Гринштейн А. М. 262
 Гриффитс А. (Griffith A. A.) 42
 Гриффитс Д. (Griffiths D. P.) 399
 Грюнберг (Grunberg L.) 66
 Гувинг Р. 277, 278
 Гудмен (Goodman J. F.) 197, 396
 Гэц (Goetz A.) 51
 Гуасталла (Guastalla J.) 173
 Гуйо (Guyot M. J.) 181
 Гюмбель (Gümbel L.) 327
 Дабрисей (Dabrisay R.) 199
 Давидепков Н. И. 41
 Дакков П. Н. 181
 Дарвин (Darwin C. G.) 47
 Даусон (Dawson I. M.) 220
 Дебай (Debay P.) 11
 Де-Бройль (De Broglie M.) 102, 180, 251
 Де-Бройн 277, 278
 Де-Виссер (De Visser L. E. O.) 418
 Дево (Devaux H.) 156, 157, 178, 234
 Дейвис (Davies R.) 313
 Декортов А. П. 189
 Делаплас (Delaplace R.) 417
 Демкин Н. Б. 318, 417
 Денисов П. В. 202, 277, 279, 281, 303, 323—325, 419
 Дервизиан (Dervichian D. G.) 169, 183
 Дерягин Б. В. 26—33, 65, 146, 148, 149, 158, 179, 184, 207, 210, 214, 232, 243, 253, 264, 277, 280, 281, 293, 298—303, 313, 322, 326, 328—333, 337, 368, 371, 403, 414, 427, 428, 432, 438—442
 Джемс (James H. W.) 47
 Джонсон (Johnson R. L.) 395
 Дисн (Deacon R. F.) 197, 396
 Донле (Donle H. Z.) 308
 Дубинин М. М. 195
 Дубледей (Doubleday J.) 393
 Дужова Е. Д. 220, 233
 Дьяченко А. Е. 57, 64, 436
 Дэвид (David V. W.) 392
 Дэвис (Davies C. B.) 393
 Дяткина М. Е. 15, 98
 Егоров В. И. 332
 Ельяшевич М. А. 72, 92, 98
 Епифанов Г. И. 327, 332, 333—335, 352, 370, 371, 402
 Ечистова-Иоффе А. В. 183, 200, 216
 Жоли (Joly M.) 292, 330
 Зейтц Ф. 34
 Зиновьев А. А. 76, 77, 208, 385
 Золтоев К. Д. 304
 Зорин З. М. 149
 Игнатов Д. В. 181
 Ильин Б. В. 20, 195
 Иоффе А. Ф. 39, 40, 70, 401
 Ирвинг (Irving R.) 392
 Исаев А. Н. 57
 Кабрера Б. (Cabrera B.) 122, 125, 126
 Кабрера Н. (Cabrera N.) 219
 Казимир (Casimir H. B. C.) 19, 22, 24
 Калинина В. Ф. 234, 406
 Камерон (Cameron A.) 123, 339, 340, 406
 Капица П. Л. 428
 Каплан Р. Л. 341, 354
 Карасев В. В. 280, 298, 301
 Карплус (Karplus) 223
 Кауцман (Kauzmann W.) 93
 Кeesом (Keesom W.) 11
 Кенрик (Kenrick F. B.) 181
 Кирквуд (Kirkwood C. C.) 17, 120
 Кирхнер (Kirchner F.) 64
 Китайгородский А. И. 73, 77, 91, 103, 104, 106—109, 113, 134
 Кичин И. Н. 404
 Клайфильд (Clayfield E. I.) 153
 Классен М. В. 41
 Кларк Дж. (Clark G. L.) 207
 Кларк Л. (Clark L.) 189
 Клинкенберг (Klinkenberg W.) 402
 Клокова Э. Ф. 346
 Клуге (Kluge I.) 147, 204, 223, 303
 Кнот (Knott G.) 207
 Кобеко П. 278
 Коварский (Kowarski L.) 233
 Кокрофт (Cockroft J. D.) 233
 Кольрауш (Kohlrusch K. W. K.) 87
 Конвиссаров Д. П. 436
 Коновалова Л. 255
 Конгорова Т. А. 39, 332
 Коршак В. В. 396
 Костецкий Б. И. 342
 Кошлакова (Панова) Л. В. 92, 261—269, 283, 339, 379, 389, 442
 Крагельский И. В. 313, 318, 320, 327, 334, 342, 349, 352, 353, 355, 371, 401

- Крейн С. Э. 291
 Кройт (Kruyt H. R.) 21, 295
 Кротова Н. А. 277, 280, 328
 Крылов А. Н. 248, 432
 Кудинов В. А. 327, 347, 355
 Кузнецов В. Д. 34, 41, 150, 328, 332, 346, 402, 432
 Кук (Cooke W. L.) 380
 Курбатов Л. Н. 294
 Курочкина А. 323
 Кусаков М. М. 189, 255, 299, 392, 394, 428
 Кэмпбелл (Cambell R. B.) 394
 Кэри (Cary A.) 233
- Лабруст (Labrute M. N.) 156, 158, 159, 250
 Лазарев В. П. 243, 253, 322, 323
 Лазарев П. П. 322
 Ландау Л. Д. 427
 Ландольт—Бернштейн 118
 Ландсберг Г. С. 100
 Ландт (Landt L.) 233
 Ларсен (Larsen R. G.) 228, 387
 Лассетр (Lassetre) 418
 Лебедев А. А. 67
 Лебедев П. Н. 22, 23, 98
 Лебен (Leben L.) 193
 Левич В. Г. 246, 298, 427
 Ледерер (Lederer E.) 76
 Леман (Lehman O.) 232
 Ленард—Джонс (Lenard-Jones J. E.) 48, 241
 Ленгмюр (Langmuir I.) 20, 160, 161, 163, 167, 210, 233, 410, 414, 420—426
 Лепетов В. А. 277, 278
 Лесли (Leslie) 147, 320, 403
 Ли (Lee I.) 277, 278
 Линкольн (Lincoln B. H.) 189
 Лисовский Л. П. 185
 Лифшиц Е. М. 23—26, 98
 Лихтман В. И. 255, 391
 Ломакин Г. Д. 347
 Лондон (London F.) 11, 15
 Лосиков Б. В. 291
 Лошкарев В. Е. 55
 Лукирский П. И. 183, 200, 216
 Лунн (Lunn B.) 305—307
 Лу Чао-Цзен 70, 279, 281, 325, 391, 431
 Люке (Lücke K.) 402
- Мазинг (Masing G.) 402
 Мак-Бен (Mc. Bain I. W.) 19, 67, 277, 278—280
 Мандельштам Л. И. 185
 Манерт (Mahnert P.) 233
 Марк (Mark H.) 47
 Марселен А. (Marcelin André) 154, 158, 162, 174, 183, 233
 Марселен Р. (Marcelin René) 233
 Матвеевский Р. М. 193, 200, 231, 250
 Мацкевич С. А. 400
 Менделеев Д. И. 432
 Ментер (Menter I.) 199
 Мервин (Merwin H. E.) 102
 Меригу (Merigoux R.) 234—236, 240, 408, 426
 Метфесель (Methfessel S.) 432
 Ми (Mie G.) 52
- Мидзусима (san-ichiro-Midzushima) 83, 85, 87, 91, 94, 131
 Миллер (Miller R. F.) 227
 Мильн (Milne A. A.) 380
 Минаев Н. И. 327, 334
 Миркин Н. М. 59
 Митчелл (Mitchell D. C.) 399
 Михайлюк А. М. 332
 Михневич Г. Л. 301
 Мюхс Ю. В. 134
 Мозли (Moseley H. G. I.) 47
 Моль (Moll F.) 233
 Морган (Morgon V. T.) 406
 Моргенау (Morgenau H.) 33
 Москат (Muscat) 406
 Мосс (Moss S. A.) 173
 Моталин А. А. 59
 Мотт-Смит (Mott-Smith H.) 414
 Моц (Motz H.) 196, 207
 Мрочковская Н. Н. 189, 252, 436
 Мур (Moore A. C.) 191
 Муризон (Murison C. A.) 181, 198
 Мэтью (Matthems I. B.) 153
 Мюгге (Mügge O.) 222
 Мюллер (Müller A.) 102, 104, 119, 121—131, 135, 251
- Натаисон Э. М. 391
 Нельсон (Nelson H. R.) 394
 Неугебауер (Neugebauer H.) 302
 Никитин В. Н. 87
 Новак И. И. 86, 87
 Новиков В. И. 255
 Нодзу (Nodzu R.) 296
 Ноттедж (Nottage M. E.) 288
- Обреимов П. В. 41
 Обри (Aubry M.) 197
 Обручева А. (Obrutschieva A.) 233
 Овербек (Overbeek Y. Th.) 27, 32, 33
 Озеров Р. П. 45
 Онзагер (Onsager R.) 309
 Ормонди (Ormondy E.) 274
 Орован (Orowan E.) 49
 Охиаи (Ochiai E.) 296
- Пайерлс Р. 34
 Панова Л. В. (см. Кошлякова)
 Паулинг И. (Powling I.) 309
 Паулинг Л. (Pauling L.) 88, 100
 Петров Н. П. 69, 247, 319, 340, 391
 Пименталь (Pimental G. S.) 71
 Пипер (Piper S. D.) 102
 Пипер (Piper S. H.) 102
 Пирри (Perry G. S.) 288, 387
 Питцер (Pitzer K. S.) 71
 Пласскев В. К. 183, 202, 382
 Погодаев Ф. Г. 404
 Покельс (Pokels Agnesse) 154, 155
 Покровский Е. А. 87
 Поллард (Pollard A. C.) 414
 Польдер (Polder D.) 19
 Поляков Л. А. 406
 Портер (Porter E. F.) 424
 Прайт (Pratt G.) 399
 Пфютценрейтер (Pfütenreuter A.) 402

- Рабинович (Rabinoviez E.) 191
 Разумовская Э. А. 189
 Райдл Э. К. 154, 172, 176, 233
 Райковский В. В. 351
 Райт (Wright K. H. R.) 66
 Ратнер С. Б. 281
 Ребиндер П. А. 20, 41, 42, 65, 70, 139, 169, 179, 194, 207, 229, 244, 255, 292, 342, 371, 391, 402, 403, 413, 421, 432
 Рейнар Г. В. 59
 Риз А. 51
 Робертс (Roberts I. R.) 410
 Робертсон (Robertson B. R.) 244, 254, 256—258, 289
 Робинзон (Robinson R.) 102
 Рогинский С. З. 51, 194, 195
 Розенбаум Б. С. 57
 Розенберг А. М. 402
 Ролт (Rolt F. H.) 430
 Романский А. Н. 59
 Россини (Rossini F. D.) 71
 Роу (Rowe G. W.) 366, 394
 Рупп (Rupp E.) 181, 198
 Руссель (Russel H. W.) 394
 Рэлей (Дж. В. Стратт) 154—156, 184, 351, 408
 Рюле (Rühle R.) 58
- Саломонович А. Е. 185, 193, 436
 Самешима (Sameshima I.) 359
 Саркин В. И. 54, 61, 98
 Семенов А. П. 342, 346
 Семенов Н. Н. 183
 Семенова В. А. 187, 340, 436—438
 Семенченко В. К. 20
 Сен-Венан 351
 Сидоу (Von Sydow E.) 104, 112, 113, 116, 135
 Симард (Simard G. L.) 394
 Сисман 288, 359
 Скапави Г. И. 303
 Скотт (Scott D.) 57
 Слетер (Slater I. C.) 17, 129, 130
 Слуцкий А. Я. 436
 Смекал (Smekal A.) 40, 139
 Снилга В. П. 280, 328
 Смит А. (Smith A. E.) 388
 Смит И. (Smith I. K.) 418
 Смолянский М. Л. 366
 Соколов С. Я. 62
 Сомин Б. Х. 400
 Соускомб (Southcomb) 393
 Спарнай (Sparnay M. I.) 27, 32, 33, 49
 Спицын В. И. 189
 Старк В. В. 59
 Стенгаген (Stenhagen E.) 116, 419
 Степанов А. В. 41, 262
 Степанов Б. И. 92, 98
 Стокс (Stoks K. H.) 207
 Странский (Stransky I. N.) 219
 Стронг (Strong I.) 234, 410, 414
 Сухов С. А. 189, 345, 436
 Сущинский М. М. 72
 Сыркин Я. К. 15, 98
 Сэндерс (Sanders I. V.) 199
- Талмуд Д. Л. 152, 280, 298, 303
 Тамман 134
 Танака (Tanaka K.) 199
 Тарасов В. В. 20
 Тартаковский П. С. 181
 Таубман А. Б. 292
 Тейбор (Tabor D.) 179, 199, 313, 327, 352, 374
 Теренин А. Н. 209
 Терминасов 44
 Терцаги К. 237
 Тиссен (Thiessen P. A.) 380
 Толанский (Tolansky S.) 58, 221, 429
 Толстой Д. М. 247, 252, 341, 347, 354
 Томлинсон (Tomlinson G. A.) 327
 Трапезников А. А. 169, 260, 292, 298
 Траубе (Traube I.) 302
 Трелоар (Treloar L.) 83
 Трибо (Tribaut I.) 179, 191
 Трия (Trillat I. I.) 102, 179, 181, 196—198, 200, 207, 208
- Уайман (Wyman I.) 424
 Уитэм (Whittam T. V.) 153
 Уманский Я. С. 59
 Уразовский С. С. 76, 82, 210
 Усток Х. З. 254, 325
 Ухолин С. 100
 Учуваткин Г. Н. 254, 325
 Уэльс (Wells A. T.) 207
- Фалькенхаген (Falkenhagen H.) 15
 Фивег (Vieweg V.) 147, 183, 204—206, 223, 303
 Финч (Finch G.) 64, 394
 Фокин Н. Ф. 255, 346
 Фольмер (Volmer M.) 219, 233
 Франк (Frank F. C.) 219
 Фрейтаг (Freitag E. M.) 343
 Френкель Я. И. 11, 34, 38, 39, 65, 74, 76, 82, 83, 87, 93—96, 154, 173, 175, 219, 220, 233, 290, 309, 322
 Френч (French R. C.) 64
 Фреундlich (Freundlich H.) 183
 Фривинг (Frewing I. I.) 137, 250, 278, 377—378
 Фридель (Friedel E.) 102, 251
 Фридман Я. Б. 47
 Фрике (Fricke R.) 51
 Фриц (Fritz R.) 197
 Фрумкин А. Н. 181, 194
 Фукс Г. И. 244, 274—276, 364
 Фукс (Fuchs O.) 308, 364
 Фуллер (Fuller D. D.) 355
 Футран М. Ф. 281
- Хайкин С. Э. 185—186, 193, 432, 436
 Харитон Ю. Б. 173
 Хвольсон О. Д. 259
 Хевеси (Hevesy G. V.) 233
 Холли И. (Holley I.) 207
 Холли К. (Holley C.) 423
 Хорт (Hort W.) 248, 434
 Хохряков П. А. 399
 Хрущев М. М. 193, 200, 231, 342, 349, 396

- Хунд (Hund F.) 101
 Хюкель (Hükel W.) 88, 90
 Цан (Zahn C. T.) 307
 Цвикки (Zwicky F.) 41, 48—49
 Чабан А. С. 55
 Черножуков Н. И. 291
 Чулков Н. М. 277
 Шеель (Scheel K.) 49
 Шефер (Schaefer V.) 163, 424, 426
 Шиманоучи (Shimanouchi T.) 85, 87, 91, 94, 131
 Ширер (Schearer G.) 102, 251
 Шипаков Н. А. 67, 181
 Шмальц (Schmaltz G.) 57, 64, 344
 Шмид (Schmid E.) 64
 Шокли (Shokley W.) 37
 Шотки (Schottky W. Z.) 51
 Шоу (Shaw M. C.) 376
 Шофилд (Schofield R. K.) 176
 Шпринг (Spring) 64
 Шрайбер Д. С. 45
 Штаудингер (Staudinger H.) 74, 79, 296, 297
 Штейгер (Steiger O.) 122, 125, 126
 Штерн (Stern O.) 233
 Штрауманис (Straumanis M.) 50, 209
 Штрибек 315, 389
 Шубников А. В. 41, 78, 79, 202
 Шулейкин В. В. 298
 Щедров В. С. 320
 Эднер (Edner A.) 52
 Эйзеншитц (Eisenschitz R.) 15, 121
 Эйнштейн (Einstein A.) 295
 Эйринг (Eyring H.) 93, 94
 Эндрю (Andrew L. T.) 199
 Эстерман (Esterman K.) 233
 Юз Т. (Hughes T. P.) 327, 342, 410
 Юз Ф. (Hughes F. P.) 388
 Юм-Розери В. 34, 59
 Якобсен (Jacobsen L. S.) 434
 Яковлева Т. В. 87

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адаптация молекул 209
 Адгезия граничных слоев 276—280
 — конденсированных фаз 150
 Аддитивность дисперсионных сил 18
 Адсорбционный метод очистки поверхностей 410
 Адсорбция 19, 193
 — света в кристаллах 53
 — физическая 98, 194
 — химическая 98, 194
 Аквадаг 197
 Аккомодация контактная молекул 210
 Аккумуляция полярных молекул на поверхности трения 228
 Активированный уголь 413
 Алифатические углеводороды 71, 107
 Алмаза структура 73
 Амонтона—Кулона закон 319
 Анализ изомерный 85
 — капиллярно-химический 161
 Антонова Г. Н. правило 150
 Асимметрические молекулы 195
 Ассоциация молекул 217, 294
 Бензол, модель молекулы 106
 Броуновское движение 295
 Ванна Рэлея — Покейлс 155
 «Весы» Адама 162
 — Ахматова 163
 — Гортера 163
 — Ленгмюра 160
 — Марселена 162
 — с обратной связью 27, 438
 Взаимодействие гамакер-лондоновское 20
 — дисперсионное 15—18
 Взаимодействие изолированных частиц 11
 — индукционное 14
 — конденсированных фаз 19
 — ориентационное 14
 — CH_3 -групп 270
 Вициаль 219
 Водородная связь 98—101
 Восприимчивость диамагнитная 17
 — — атомных групп CH , CH_2 , CH_3 121
 Вытеснение смазочного слоя 273
 Вязкость граничная 295—303
 — структурная 295
 Газ вырожденный 36
 — двумерный 171, 221
 Гаркина коэффициент растекания 152
 Гексадекан, спектр комбинационного рассеяния 86
 Граничная система двухфазная 227
 — — трехфазная 227
 Граничный слой на твердой поверхности 178—242
 — — — —, анизотропия 288
 — — — —, атомно-молекулярные взаимодействия 228
 — — — —, взаимодействие двух слоев 137
 — — — —, всестороннее сжатие 268, 269
 — — — —, выпрямляющее действие 183
 — — — —, газовое состояние 231
 — — — —, димерные листки 114, 230
 — — — —, история исследований 178, 179, 243, 244

- Граничный слой на твердой поверхности, как термодинамическая фаза 146
 — — — —, критическая толщина 246
 — — — —, методы исследования 179—193
 — — — —, механические свойства 243—291
 — — — —, миграция молекул 231, 232—242
 — — — —, модели деформаций 284—287
 — — — —, модель 134
 — — — —, модуль Юнга 267, 268
 — — — —, молекулярный механизм сжатия 269—273
 — — — —, мономолекулярный насыщенный 215
 — — — —, образование из поворотных изомеров 87
 — — — —, одноосное сжатие 261, 264—269, 283
 — — — —, определение толщины 428—432
 — — — —, ориентация молекул 195
 — — — —, поликристаллическая зона 224, 225
 — — — —, предел текучести 251—255
 — — — —, пьезоэлектрические явления 370
 — — — —, свойства, структура 110, 131—134, 222
 — — — —, сдвиг 258, 282
 — — — —, скачкообразная деформация 267
 — — — —, старение 199, 267
 — — — —, термодинамическое равновесие 149
 — — — —, упругие константы 267
 — — — —, упругий гистерезис 265
 — — — —, упругость формы 231, 250
 — — — —, физическое состояние 231
 — — — —, формирование 211
 — — — —, электрические свойства 303
 — — — —, электропроводность 263, 303
 — — — —, энергия решетки 134, 136
 Граничных слоев энергия взаимодействия 137
 Графит 197
 Гросс-Маллера принцип 202
 Давление линейное (двумерное) 159, 171, 174
 — —, методы измерения 161—163
 — молекулярное 139—143
 — центробежное молекул монослоя 173
 Десорбция 194
 Дефекты строения твердых тел 41—53
 Димер карбоновой кислоты (строение, энергия связи) 98, 99, 211, 216
 Димерный листок 114
 Диполь жесткий (постоянный) 14
 — наведенный 14
 Дислокации 39, 220
 Дихлорэтан (изомерия, торможение вращения) 84
 Дюпре уравнение 151
 Жидкие кристаллы 232, 380
 Жирные кислоты, когезия молекул 380
 — —, растворимость в воде 240
 — —, строение мыл 380
 — —, структуры кристаллов 110—114
 — —, — молекул 76, 77
 — —, теплота адсорбции 378
 Запаздывание электромагнитное 19, 20
 Запотевание твердой поверхности 234
 Затухания колебаний законы 248
 «Зацепления» молекул граничных слоев 272
 Зернистость поверхности металла 60, 226
 Зоны энергетические 37
 Изомеры поворотные 80
 — этиленгликоля 82
 Карбоксил ($-\text{COOH}$) 162, 308
 Кислота линолевая 76
 — малеиновая 210
 — монооксидеиновая 76
 — n-пентадекановая 112
 — олеиновая 77, 237
 — рицинолеиновая 76
 — стеариновая 76
 — ундекановая 113
 — фумаровая 210
 — палеиновая (α - и β -форма кристаллов) 115
 — α - и β -олеостеариновая 76
 Кислоты нафтенновые 292
 Клаузиуса — Мосотти формула 122
 Когезия граничных слоев 278, 281
 — жидкости 151
 Конденсатор атомный 181
 Контакт металлов (модель элементарного акта схватывания) 352
 Коэффициент адгезии 280
 — пристенного скольжения жидкости 246, 247
 — Пуассона граничных слоев 267, 268
 Кристалл абсолютно чистый 40
 — идеальный 38, 40
 —, инородные включения 51
 —, методы окрашивания 52
 —, мозаичное строение 47—49
 —, паутиная структура 48
 —, реальный 38—41
 —, слоистая структура 50
 Кристаллы молекулярные (слоистые структуры) 114
 — парафинов (атомная структура, ее параметры) 101—110
 —, поверхностное натяжение 150
 —, подвижность молекул 116
 — углеводородов 97
 Латентный период адгезии 280
 — — трения 210, 366—371

- Лежащая ориентация молекул 206, 292
 Лондона — Кирквуда формула 121
- Масла минеральные 291
 Маслянистость 198
 Маятник Максвелл 188
 — наклонный 187—189, 433
 — циклоидальный 187
 Металло-керамика 69, 399, 405
 Метиленовая цепь, водородная оболочка 117
 — —, валентные углы 73
 — —, вращение звеньев 93
 — —, деформации 79
 — —, длина 73
 — —, изомерия 76
 — —, меандрированная структура 72, 75
 — —, механизм движения 93
 — —, модель 72
 — —, модуль Юнга 90, 131
 — —, осевая упругость 128, 130
 — —, осевое натяжение 93
 — —, симметрия 78
 — —, структура 72, 105
 — —, углеродный скелет 92
 — —, упаковка в кристаллах 107
 — —, цис-, транс-изомеры 76
 — —, электрический момент 230, 307
 — —, эффективная длина изомера 85
- Метод маятников 187, 432
 — нанесения тонких слоев Ленгмюра — Блоджетт 420
 — — — Рэля — Покельс 416
 — радиометрический 189
 — резонансных кривых 184, 436
 — сдвигания 298
 — скользящего луча 180
 — сливания растворов 426
 — стоны слоев 192, 261, 442
 — фигур запотевания 234
 — Фрумкина измерения межфазного потенциала 181
- Миграция молекул по твердой поверхности 116
 Микроскин-эффект 47
 Микростереометрия твердых поверхностей 61, 62
 Микротрещины 42—47
 Молекулярная цепь абсолютно гибкая 80
 Молекулярный «лак» 158
 Момент дипольный 307
 — квадрупольный 15
 Моментов сложение 308
 Монослой на поверхности жидкости газобразный 171
 — — —, диаграмма состояния 165
 — — —, доказательства существования 154
 — — —, изотерма 164
 — — —, испарение 165, 176
 — — —, кинетическая теория 170
 — — —, конденсированный 166
 — — —, механические свойства 169
 — — —, растянутый 167
 — — —, фазовые превращения 164
- Неймана треугольник 152
- Облитерация капиллярных щелей 403
 Обработка холодная твердых тел 402
 Оксикислоты 228
 Ориентация диполей в поле 212
 — полярных молекул при адсорбции 160, 195, 212
 Ортотропизм 202, 222
 «Особые» места на поверхности кристалла 220
 Очистка твердой поверхности в газовом разряде (механизм процесса) 415
 Очищение поверхности 210, 407—415
- Пакеты молекул 217
 Парафины, вращение молекул в кристаллах 117
 —, сжимаемость 127
 —, структура кристаллов 101
 —, теплота плавления 124
 —, упаковка молекул в кристаллах 108
 —, элементарная ячейка 109
 Переориентация молекул 210
 Пластификация поверхностных слоев металла 255, 391
 Пленки на поверхности жидкости 164
 — скелетные 424
 Плоскость легкого скольжения 229
 Поверхности качество 55
 — техническая чистота 55
 — физическая чистота 65
 Поверхностное натяжение 139
 Поверхность внутренняя металла 44, 55, 68—70
 — молекулярного действия 140, 297
 —, не отражающая свет 426
 — фазовая реального металла 54
 — ювенильная 55
 Подвижность адсорбированных молекул 213
 Поле квадруполя 114
 — молекулярное 21
 — остаточное твердой фазы 221, 361
 — поверхности твердой фазы 66
 — потенциальное поверхности Al 55
 — реактивное 309
 — флуктуационное 23
 Полимеры в качестве смазок 396
 Полиморфизм молекул 210
 Политетрафторэтилен (ПТФЭ) 398
 Полиэтилен (политен) 397
 Поляризации коэффициент 15, 17
 Поляризуемость (CH_3 -, CH_2 -, CH_3 -групп) 121
 Пористость металлов 69, 391
 Потенциал вращения 82—84
 — ионизационный 17
 — полный взаимодействия CH_2 -групп в кристаллах 129
 — Слетера 129
 — торможения молекулярного вращения 82—84
 Потенциальная энергия двух частиц 12
 — яма 13, 15

- Проницаемость диэлектрическая 24
Прочность 401
- Работа образования дефекта решетки 50
Радиус молекулярного действия 140
Раздавливание смазочного слоя 273
Расклинивающее действие тонких слоев жидкости 403
Распределение Больцмана 194
— Максвелла 35
— Ферми 35
Растворы твердые 37
Растекание жидкости 150
— масла по металлической поверхности 233, 234
Расширение тепловое монослоя 158
Реакция топохимическая 196
— трибо-химическая 311, 394
Решетка гетеродесмическая 101
— ионная 36
— координационная 101
— кристаллическая 38
— молекулярная 101
— слоистая 101
Решетки граничного слоя, энергия 136
— дефекты 49
— искажения 52, 65
— модель 38
— постоянные 13
Рост кристаллов 219
- Салол 202
Свойства структурно-чувствительные 40
Силикагель 413
Силы адсорбционные 98
— Ван-дер-Ваальса 14
— взаимодействия в металлах 37
— зеркальные 98
— когезионные 98
— Лондона 15—18
— молекулярные, измерения 27—33, 438
— —, природа 22
— обменные 15, 22
— отталкивания и притяжения 12
— пондеромоторные 22
Скольжение граничных слоев 258
— жидкости по твердой поверхности 247
—, нематический механизм 384
— по схеме «колоды карт» 216, 233
Слои адсорбционные, основные виды 67
— Бейльби 61, 64
— Блуджет — Ленгмюра 423
Слой адсорбционный воды 237
— бимолекулярный 201, 216
— конденсированный 166, 175
— мономолекулярный 154
— мультимолекулярный 58, 206, 216—228
— переходный фазы 139, 149
— растянутый 167
Смазка, действие радиоактивных излучений 392
— для высоких температур и давлений 393
— консистентная 381
—, основные виды и общие свойства 391
— пленкой карбинола 400
- Смазка, рациональная рецептура 392
Смазки серо- и фосфорсодержащие 394
— силиконовые 399
— твердые ламеллярные 395
Смачивание твердых тел 150
Смачивания гистерезис 421
— угол 151
Сметические тела 232
Сольватация 294
Состояние граничное вещества 7, 243
— мезоморфное 232
— металлическое 34
— физическое поверхностных слоев 63
Спиральная дислокация 219, 220
Стеариновая кислота, адсорбция на Al 228
—, антифрикционные свойства 255
—, В-форма 112
—, дипольный момент 201
—, модель деформации молекулы 89
—, предел текучести 261
—, строение молекулы 76
Стереoeлектронные снимки твердой поверхности 63
Стерический фактор упругости 260
Строение твердой поверхности геометрическое 47, 55—59
— — кристаллическое 59
Структура ламеллярная 222
— ретикулярная 115, 222
Структурная механика молекул 71
- Текстуры роста кристаллов 203
Теории трения 326
Теория Борна взаимодействия частиц 11
— зонная 34
— изомерная линейных макромолекул Волькенштейна 96
— кинетическая монослоя 170—177
— Лифшица взаимодействия конденсированных фаз 23—26
— молекулярного приона 280
— пластичности 39
— плотнейшей упаковки молекул Китайгородского 106
— твердого тела 34—38
— упругости линейных макромолекул Френкеля 94
— электрическая адгезии 280
— электромагнитная молекулярных сил 22
— электронного резонанса 100
Террасообразное строение поверхности 219, 220
Тетрациклومتален (структура) 89
Тетраэдрический угол, деформация 88
Тлеющий разряд 414, 415
Торможение 401
— внутримолекулярного вращения 82
Трение, адгезионные явления 323
—, аддитивность элементарных сил 316
—, анализ характеристик 355
—, вибрация ползуна 347
—, влияние микрогеометрии поверхности 343
— граничное 313, 371
—, зависимость от скорости 342, 353

- Трение, зависимость от структуры молекул смазки 355—360
 — квазигидродинамическое 387
 —, молекулярный механизм 371—374
 —, нематический механизм 384
 —, образование металлических мыл 375
 —, — свободных радикалов 311
 — при ультразвуковых скоростях 354
 —, рубежные режимы 365, 387
 — смешанное 314
 —, статистика контактирования 346, 351
 —, теория Адировича и Блохинцева 347
 —, — Боудена 327, 374
 —, — Гарди 373
 —, — Дерягина 329
 —, — Камерона 333
 —, — Крагельского 327
 —, трехчленный закон 381
 —, характеристики 341, 354, 355
 Трещины Цвикки 48
 Трибо-химические реакции 311
- Углеводороды ароматические 291
 —, диэлектрическая постоянная 303
 —, макромолекулы 74, 81
 —, нафеновые 291
 —, неполярные 291
 —, окисление 385
 —, полиморфизм кристаллов 115
 —, спектры комбинационного рассеяния 91
 —, теплота горения 90
 —, циклические 78, 89, 291
 Угол краевой 151
 —, натекания 421
 —, оттекания 421
 —, тетраэдрический 73
 Удар (возникновение упругих волн и рассеяние энергии) 351
 Упругость слоистых систем 262
- Фаза граничная 146, 147
 — термодинамическая 146
- Формула Н. П. Петрова 247
 — Стефана — Рейнольдса 274
- Цикл идеальный изменения состояний поверхности 144
 Циклопарафины 78, 89
- Шкала зернистости 60
- Эквипотенциальные уровни твердой поверхности 241
 Электризация при контакте и трении 30
 Электрический момент углеродной цепи 308
 Электронография 180
 Электропроводность масляных пленок 304
 Энергия взаимодействия $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ и $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ -групп 123, 127
 — кристаллической решетки 118
 — нулевая 16, 23, 35
 — полная ван-дер-ваальсового взаимодействия 17
 — — поверхности 144
 — свободная поверхности 143
 — связанная поверхности 144
 — связи 99
 Эстолиды 228, 384
 Эфир винилбутиловый 300
 — себацино-амиловый 300
 — фталеводибутиловый 300
 Эффект вымораживания изомеров 86
 — Иоффе 39
 — ориентации молекул Фивега 204
 — Ребиндера 402
 — Тиндаля в кристаллах 52, 53
 — Толанского 58, 221, 224, 429
 — экранирования поля твердой фазы 228, 278
- Явления линейные 152
 — «скользкости» 389
 — удара в процессах трения 350