

摩擦学中的表面效应

戚震中

(中国科学院固体物理研究所)

在摩擦学的研究中,表面状态是一个核心问题.表面的几何形状、粗糙程度以及参与摩擦运动的材质对摩擦和磨损的影响属于宏观的范畴,本文不再涉及.这里讨论的是摩擦表面的原子本质,特别是接触过程中粘附的微观过程及表面状态对摩擦过程的影响.

由于超高真空系统及各种表面分析仪器的的发展,使有可能比较精确地描绘摩擦表面的特征和了解影响摩擦、磨损的微观因素.在摩擦表面上只要有一个单分子层的表面膜(甚至少

各种缺陷如弯结、台阶、表面杂质原子及刃位错、螺位错露头.这些缺陷对表面的化学特征、物理状态均有很大影响.

实际固体表面的组成往往不同于体内.造成这种不同的原因是:(1)体内第二元素在表面富集或贫化;(2)表面存在物理吸附物或化学吸附物;(3)为了某种需要,在表面制备了具有特殊性质的表面膜.

1. 表面偏析

在固体内存在两种以上元素时,第二元素在表面富集或贫化,都会改变表面特性.此外,加热和加载等外界环境的变化,也都会促进或抑制表面偏析,从而影响表面的摩擦特性.

Grabke 等人^[2]系统研究了碳在单晶铁(100)晶面上的等温偏析.测定了温度为 650°C, 700°C 及 800°C 时碳在表面的覆盖度.单晶铁的含碳量分别为 10, 30, 70 及 90ppm.从图 2 可以看出,铁内含碳量虽然仅为 30ppm,然而在 650°C 时,碳在表面的覆盖度却高达 75% 以上,这种碳的表面覆盖度足以强烈影响其摩擦特性.

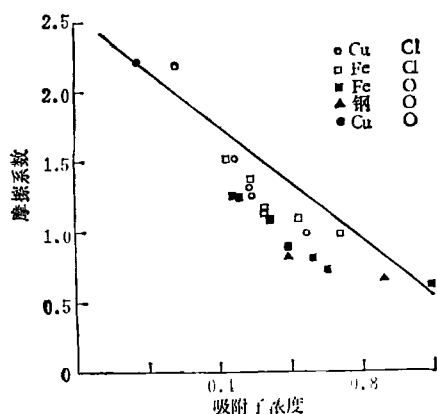


图 1 吸附浓度对静摩擦系数的影响^[1]

于一个单层)便会对两个固体表面的摩擦行为有很大的影响.图 1 示出了铜、铁与钢表面吸附了氯或氧后对其静摩擦系数的影响.当固体表面上氯或氧离子的覆盖度增加后,静摩擦系数呈直线下降,接触的粘附力下降.

一、摩擦表面的原子本质

真实固体表面不是完整无缺的,它包含有缺陷、无规则性及非完整性.在晶体表面存在物理

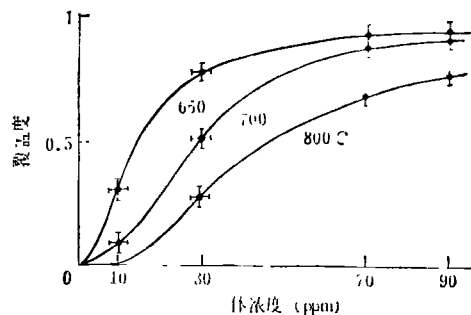


图 2 碳在铁(100)面上的等温偏析

在铁内掺入微量氮(150ppm 及 530ppm)

时,用俄歇能谱仪检验表面上氮的覆盖度,发现温度在 500°C 以下时,铁(100)面上完全被氮原子覆盖。温度高于 500°C 时,氮的覆盖度降低,表面的氮重新溶解到体内去。

厚度仅为几 μm 的耐磨表面膜(如 TiC 溅射膜)内的游离碳在加热时,也发现表面偏析现象¹⁾。用俄歇能谱仪检测 TiC 表面膜的表面含碳量及 Ti/C 值,得到: 在 340°C 以下,游离碳随温度升高表面富集度增加;在 340°C 以上,由于游离碳与游离钛形成键,表面含碳量降低。表面碳的富集对 TiC 表面膜的耐磨特性有明显影响。

2. 真实表面与环境的作用

Conner^[3] 用 XPS, AES 及 SIMS 综合研究洁净镍表面在氧气氛下暴露时,表面氧吸附的行为。如图 3 所示,氧的暴露量为 60L²⁾ 时,表面的化学吸附达到饱和量,化学吸附终止。氧暴露量继续增加,氧只能以物理吸附形式存在于表面。

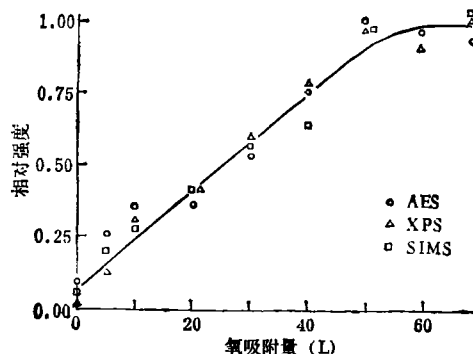


图 3 溅射洁净镍膜表面氧浓度与氧暴露量的关系

化学吸附后,化学吸附子可以与固体表面进行反应,生成化合物,例如铝的表面吸附氧后,在表面生成了 Al_2O_3 。根据俄歇峰形及峰位可以鉴别其氧化程度。

Niederhäuser^[4] 等人研究了抗湿二硫化钼复合润滑薄膜。相对湿度对二硫化钼膜与钢针间的摩擦系数有很大影响。在相对湿度小于 20% 的干燥空气中,摩擦系数为 0.02—0.04;而相对湿度为 50% 时,增加到 0.10—0.12。这是由于二硫化钼膜表面吸附水分所致。

二、接触过程中的粘附

两个固体表面接触时,在界面上形成粘附键。粘附键的实质与两个固体的本质及表面特征有关。粘附力是破坏粘附键所需的力,它是摩擦力(切向破坏粘附键)的另一种衡量。研究影响粘附键的因素,在摩擦学上有特殊意义。粘附键是两个固体表面悬键的结合,影响粘附的重要因素之一是固体的表面能,它可以近似地表达为(即 Gilman 公式)

$$\tau = (E/\gamma_0)(a_0/\pi)^2,$$

式中 a_0 为吸引力的作用距离, E 为弹性模量, γ_0 为垂直于表面的点阵晶格常数。表面能越高,意味着该固体自身的结合能越大,因而该固体自身接触时的粘附能越大。表 1 列出了三种不同表面能的材料,其中铂的表面能最高,铂与铂自身接触时的粘附系数也最大。

表 1 表面能与自粘附系数^[5]

金属	表面能 (700°C) (mJ/m ²)	粘附系数
Pt	3200	0.8
Cu	2200	0.7
Zn	740	0.2

在超高真空中用各种表面分析仪器研究固体表面在接触过程中的粘附现象,在航天事业中具有实际意义(外层空间均系超高真空的环境)。Muller^[6] 在六十年代就用场离子显微镜研究粘附现象。图 4 示出一台原位粘附研究装置^[7]。在超高真空系统(真空度为 10^{-9} Torr)内装有场离子发射针尖,它是粘附试验的试样之一。另一个平面试样固定在一根平衡杆上,在两个试样间用电磁法加载,并用光电池来控制加载的均匀性。当钨针尖与平面金试样接触时,场离子显微照片上钨的环状原子面发生了变化,因为金原子已转移到钨针尖表面上。钨表

1) 朱勇、赖永玲、戚震中, TiC 薄膜 AES 研究, 第三届全国表面与界面物理会议论文摘要集, (1984)。

2) 单位 Langmuir。

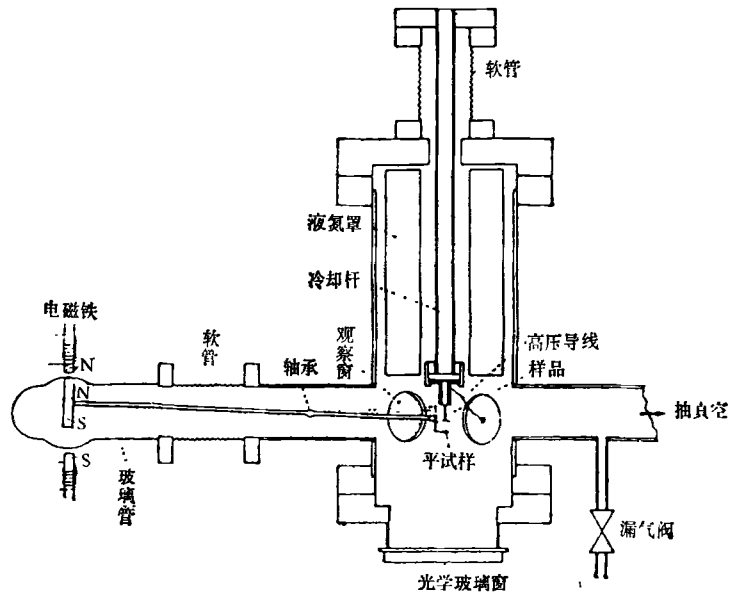


图4 原位粘附测定场离子显微镜

面粘附金后产生场蒸发的电压大于纯钨，由此可以计算粘附键的强度（图4中光学玻璃窗为涂磷的）。图5示出了5d过渡族金属与钨的粘附能。其中钨与钨自身间的粘附能最大。用场离子显微镜可以初步研究接触过程的粘附行为及质量迁移过程。

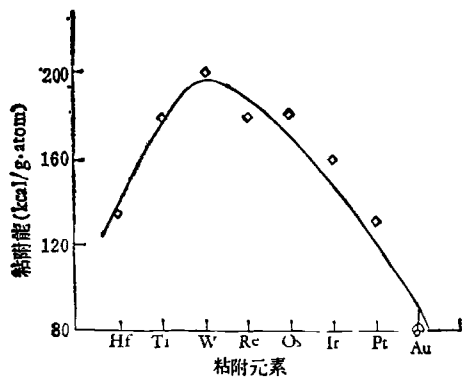


图5 5d过渡金属与钨的粘附能

Taylor^[8], Van Der Merwe^[9]都用低能电子衍射术(LEED)与俄歇能谱(AES)结合起来研究粘附过程中表面结构及化学组成的变化。他们采用圆柱形平头单晶试样，在它和另一固体试样表面接触前作LEED衍射图样，接触之后，作粘附试验。对比LEED衍射图样及俄歇能谱

物理

图在接触前、后的变化。有人曾用铜、银和金的试样与铁进行粘附试验，实验表明这三种金属在接触过程中均有原子转移到铁的表面，但在转移过程中铁原子并没有发生迁移，在表面没有发生重排。

表面的取向不同，表面能也不相同。铜(111)，(100)和(110)面上最邻近原子数分别为9，8和7。Buckley^[7]测定了金与不同取向面的铜间的粘附力。表2列出了其主要结果。

表2 Cu-Au接触过程的粘附力

Cu取向面	表面原子最近邻原子数	表面原子数(1/cm ²)	表面能	对Au的粘附力(mg)
(111)	9	1.7×10^{15}	2499	80
(100)	8	1.5×10^{15}	2892	185
(110)	7	1.1×10^{15}		390

(111)密排面上Cu原子最多，表面能最低，它与金间的粘附力最小。

三、摩擦过程中的表面效应

两固体接触时，界面有粘附力存在。静摩擦力就是破坏粘附键所必须的力，因此影响粘附的各种因素同样影响摩擦力及摩擦系数。

1. 结晶转变对摩擦的影响

不同的晶体结构对摩擦行为有较大的影响。有人曾在超高真空系统下研究锡及其合金摩擦系数的温度效应^[7]。纯锡在 13°C 有结晶转变，即从金刚石结构的灰锡转变为体心四方结构的白锡。在相变点附近其摩擦系数也有突变(图 6)，摩擦系数由 1.5 降低到 1.3。合金元素

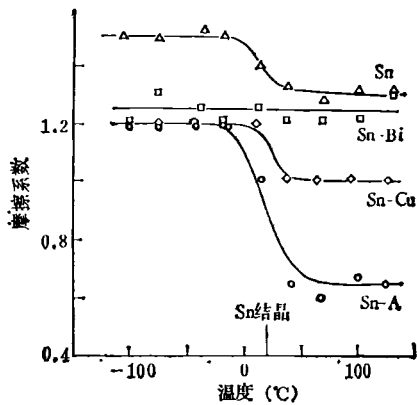


图 6 Sn 及 Sn 合金在不同温度下的摩擦系数
滑移速度为 0.7mm/min; 载荷为 10g; 真空度为 10^{-10} Torr

铜和铝等的存在改变了相变温度，同时摩擦系数的突变点也随之改变。Sn-Bi 合金在试验的温度范围内没有相变，因此摩擦系数保持不变。这种现象在钴与钴相对滑移时也存在^[10]，钴在 417°C 时从密排六方结构转变为面心立方结构，其摩擦系数从 0.36 升高到 1.5。结晶转变不仅影响摩擦系数的数值，也使磨痕的形貌改变，这是因为其变形的机制不同所致。

合金元素的存在对摩擦行为有较大的影响。Miyoshi 等人^[11]研究了合金元素作为溶质原

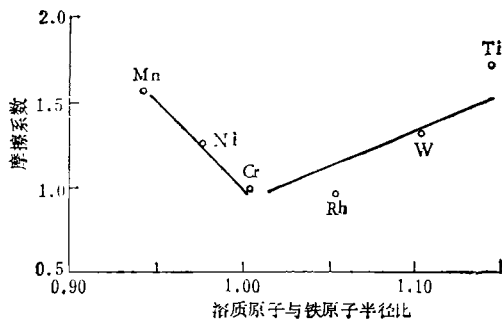


图 7 摩擦系数与 $R_{\text{溶质原子}}/R_{\text{Fe}}$ 的关系

子存在于铁中引起的摩擦系数的变化。溶质原子半径和铁原子半径的比值，与摩擦系数有关。由图 7 可知， $R_{\text{溶质原子}}/R_{\text{Fe}}$ 越接近于 1，摩擦系数越低。关于这种现象的理论解释尚不完整，但可以认为这与点阵内应力大小 ($R_{\text{溶质原子}}/R_{\text{Fe}}$ 为 1 时最小) 有关，同时与其表面上溶质原子的排列方式、聚集状态有关。

2. 表面化学特性对摩擦行为的影响

Miyoshi 与 Buckley^[12-13] 以过渡金属的金属键 d 价特征为参数，系统地研究了它对摩擦系数的影响。这些金属自身接触并滑移时，摩擦系数与 d 价特征的关系示于图 8，钛与钛间的摩擦系数高达 60。尽管没有 d 价特征与表面能之间关系的报道，但表面能必定是表面上能够参加化学反应的电子能量的函数。d 价特征就是这种电子能量的表征。d 价特征越低，意味着其化学反应时的亲和力越强，则表面上悬键与接触物表面形成的粘附键越强，进行滑移时必须克服的力也越大，因此摩擦系数就越高。这类金属与 SiC, Mn-Zn 铁氧体及多晶 BN 滑移时的摩擦行为与它们自身接触滑移时相似。

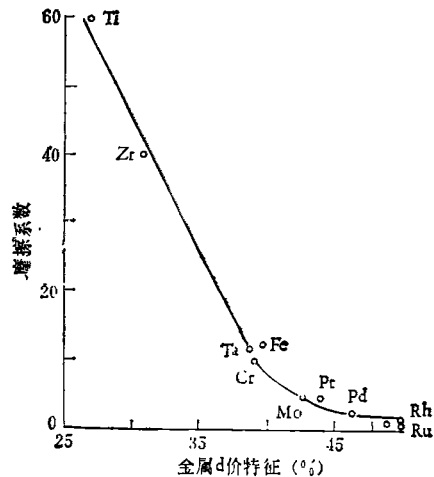


图 8 过渡金属自身滑移时，d 价特征与摩擦系数的关系
滑移速度：0.7mm/min; 载荷：1g; 真空度： 10^{-10} Torr

Miyoshi^[16] 用 XPS 研究了镍基上离子镀金膜，发现膜与基体间有较宽的过渡层。对金膜、过渡区及镍基体，分别测定其摩擦系数及硬度，

结果示于图9。碳化硅针与金膜间的摩擦系数较低,在过渡区摩擦系数升高,并观察到金向滑移表面的转移。过渡区摩擦系数高,是与其粘附增强有关。镍原子存在于金的点阵中,Peierls应力的增加使摩擦力增高。

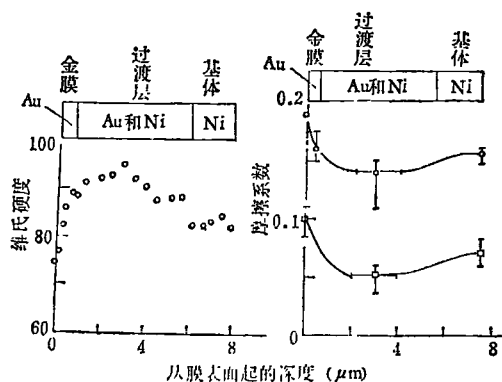


图9 硬度、摩擦系数的深度分布

综上所述,摩擦过程的表面效应是直接影响摩擦的重要因素。用微观工具研究表面的形貌、表面结构、化学组成及电子能态,可以进一步阐明摩擦过程的实质。

参 考 文 献

- [1] Wheeler, D. R., NASA TN D-7894, (1975).
- [2] H. J. Grabke et al, *Surface Sci.*, **63** (1977), 64.
- [3] G. R. Conner, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15-2** (1977), 1.
- [4] P. Niederhäuser et al, *Thin Solid Films*, **108** (1983), 209.
- [5] L. Sargent Jr, *ASLE Trans.*, **21-4** (1978), 285
- [6] E. W. Muller, D. A. Smith, *Field Ion Microscopy*, Elsevier Pub. Co. Inc. (1969)
- [7] D. H. Buckley, *Surface Effects in Adhesion, Friction, and Lubrication*, Elsevier Scientific Pub Co. (1981), 252; 268, 370.
- [8] N. J. Taylor, *Surface Sci.*, **4**(1966), 161.
- [9] I. H. Van Der Merwe, *Surface Sci.*, **31** (1972), 198.
- [10] D. H. Buckley, *Wear*, **11** (1968), 405
- [11] K. Miyoshi, D. H. Buckley, NASA TP-B94, (1979).
- [12] K. Miyoshi, D. H. Buckley, *Appl. Surf. Sci.*, **6** (1980), 161
- [13] K. Miyoshi, D. H. Buckley, *ASLE Trans.*, **22** (1979), 245
- [14] K. Miyoshi, D. H. Buckley, *Wear*, **66** (1981), 157.
- [15] K. Miyoshi, D. H. Buckley, *Wear*, **77** (1982), 253.
- [16] K. Miyoshi, T. Spalvins, *Thin Solid Films*, **108** (1983), 199.

1986年第3期《物理》内容预告

凝聚态物理中的维度性(孙鑫);关于矿物晶体中缺陷的X射线形貌研究(周衡南);磁光盘原理(胡仁元);电色显示及其进展(陈立泉等);等离子体科学技术应用梗概(洪明苑等);可听声与耳科疾病(吕如榆);非晶硅太阳能电池研究动向(徐温元);捕捉瞬变光现

象的利器——超高速变象管相机(周旋);TiN薄膜的应力测试(王英华等);X射线衍射复相定量分析中一种改进的K值法(杨传铮等);广义相对论的起源(刘生余);布朗运动(沈慧君)。