

С. С. КАРАПЕТЯН, А. А. СИЛИН
**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ТРЕНИЯ
ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА В ВАКУУМЕ В ИНТЕРВАЛЕ
ОТ 300 ДО 80° К**

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 23 I 1976)

Влияние температуры на смазочные свойства MoS_2 относительно хорошо изучено только в области высоких температур. Показано, например, что в условиях вакуума с повышением температуры до 800° К коэффициент трения MoS_2 заметно снижается. При дальнейшем нагреве наблюдается резкий рост коэффициента трения, что связано со структурными изменениями в кристаллической решетке MoS_2 ⁽¹⁾.

Качественную теоретическую оценку влияния на смазочную способность MoS_2 сильного охлаждения можно сделать, исходя из особенностей строения этого вещества и роли примесей, в особенности микроскопических количеств воды ⁽²⁾.

MoS_2 обладает слоистой кристаллической структурой, для которой характерно сочетание сильных связей Mo-S и слабых, имеющих ван-дер-ваальсову природу связей S-S . В результате сильной ориентации MoS_2 в процессе трения взаимодействие контактных слоев этого вещества осуществляется лишь с помощью связей S-S . Поскольку энергия этих связей сравнима с энергией тепловых колебаний атомов в решетке, то потери на трение становятся аномально низкими ⁽³⁾. Необходимым условием такой совершенной ориентации MoS_2 является сильная очистка его поверхности от молекул воды и гидроксильных групп, осуществляемая, например, потоком короткопробежных частиц ⁽²⁾.

Можно ожидать, что по мере охлаждения хорошо ориентированного и очищенного таким образом MoS_2 его трение будет возрастать в результате ослабления тепловых колебаний. В какой-то степени этот рост должен компенсироваться сокращением площади фактического контакта, вызванным увеличением прочности охлажденного MoS_2 . Однако такая компенсация, по нашим оценкам, должна быть незначительной.

Ранее проведенные авторами опыты показали, что при охлаждении MoS_2 до 80° К в сверхвысоком вакууме его трение заметно возрастает, что, в общем, подтверждало высказанные выше соображения. Однако используемая методика не позволяла измерять трение в промежутке между 300 и 80°. В итоге характер изменения трения в указанном температурном интервале оставался неясным. Измененная методика, описанная ниже, давала возможность следить за изменением трения как при плавном охлаждении образца до 80°, так и при столь же постепенном восстановлении его температуры до комнатной.

Все исследования * проводились на установке ТНТ-2, подробно описанной в работе ⁽⁴⁾ и схематически изображенной на рис. 1. Установка выполнена в виде вакуумной камеры, с криостатом и узлом трения, расположенными внутри. Криостат состоит из экрана ⁽⁴⁾, заливаемого жидким азотом, и центрального сосуда ⁽³⁾, на котором могут крепиться сразу несколько неподвижных образцов ⁽²⁾, изготовленных в виде колец. При заливке в центральный сосуд жидкого азота или гелия образцы охлаждаются до соответствующих температур. По их наружной поверхности скользит сферическое контртело ⁽¹⁾, прижимаемое к образцу заданным усилием.

* В проведении опытов принимал участие В. В. Рубцов.

Переход с образца на образец или на новую дорожку трения осуществляется путем вертикального перемещения центрального сосуда.

Вакуум в рабочей камере создается с помощью безмасляной откачки, обеспечиваемой сорбционными и электроразрядными насосами НОРД-250.

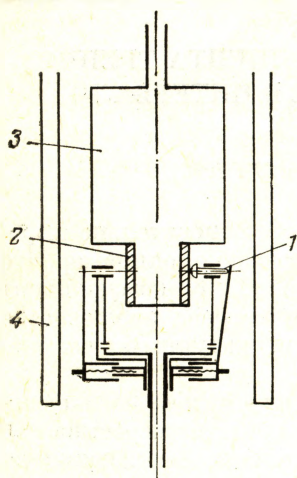


Рис. 1. Принципиальная схема установки

При заливке в криостат жидкого азота осуществляется дополнительная криогенная откачка камеры. Вакуум и спектр остаточных газов в камере измеряются датчиками ЛМ-2, ИМ-12, РМО-4С. Температура на поверхности образцов непрерывно контролируется медь-константановыми термопарами.

Согласно принятой методике, исследуемые образцы из чистого MoS_2 , синтезированного на поверхности молибденовой основы по специальной технологии ⁽¹⁾, предварительно промывались ацетоном и спиртом. После герметизации и достижения вакуума порядка 10^{-7} тор в наружный экран криостата (4) заливался жидкий азот. Затем с помощью омегатрона ИПДО-2 снимался масс-спектр фона вакуумной камеры (рис. 2). В этих условиях при постоянной нагрузке $N=200$ г и скорости $v=15$ см/сек осуществлялась приработка пары трения сталь 2Х13 — MoS_2 . Во время приработки коэффициент трения пары при комнатной температуре

постепенно уменьшался до стабильного значения $f=0,02$. Затем центральный сосуд медленно заливали жидким азотом. Это обеспечивало плавное снижение температуры образцов MoS_2 и контртел со средней скоростью 1° в 1 мин. Измерение коэффициента трения проводилось во всем исследованном температурном интервале, т. е. от 300 до 80° . Давление при максимальном охлаждении падало до $5 \cdot 10^{-8}$ тор.

Полученные результаты (рис. 3) показывают, что по мере снижения температуры коэффициент трения MoS_2 действительно растет. Однако это увеличение происходит не постепенно, а содержит резкий переход. На рис. 3 можно наблюдать несколько характерных участков. Так, в интервале температур от 300 до $240-210^\circ$ величина f остается почти неизменной. В интервале $240-190^\circ$ эта величина резко возрастает. При последующем охлаждении фрикционной пары до 80° коэффициент трения практически не меняется. Наблюдаемый разброс температуры в области скачкообразного изменения MoS_2 был обусловлен, в первую очередь, некоторым различием в исследованных образцах.

Вначале мы предполагали, что резкое изменение величины f у MoS_2 связано с какими-то неизвестными структурными переходами в этом веществе в результате его охлаждения. Однако специальное исследование, проведенное в нашей лаборатории на низкотемпературной рентгеновской установке КРН-190 *, не выявило никаких фазовых изменений в указанном диапазоне температур.

Поэтому было сделано предположение, что скачок коэффициента трения может быть связан с ростом энергии адгезионных связей, возникающих на фрикционном контакте, в результате охлаждения вещества тела трения ниже дебаевской температуры Θ_D . Отсюда определение Θ_D для MoS_2 представило значительный интерес.

В общем случае величину Θ_D можно определить из выражения ⁽⁵⁾

$$\Theta_D = \frac{h v_s}{k \frac{2a}{\lambda}},$$

где h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, v_s — скорость звука, a — постоянная кристаллической решетки. В MoS_2 , имеющем существ-

* Исследование было выполнено совместно с Н. И. Сарповым.

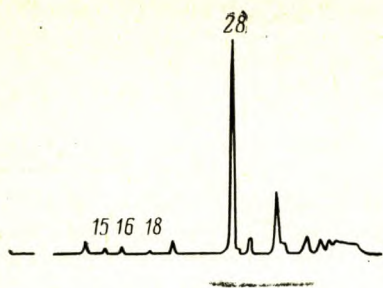


Рис. 2

Рис. 2. Масс-спектры остаточных газов в рабочей камере при вакууме $5 \cdot 10^{-8}$ тор и охлажденном до 77° К экране криостата

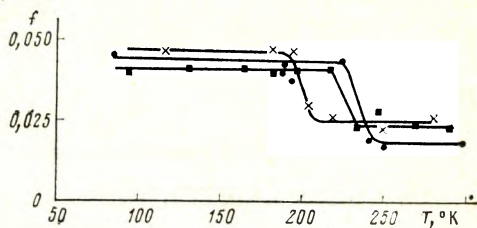


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента трения дисульфида молибдена в интервале от 300 до 80° К для трех различных образцов

венно анизотропную кристаллическую структуру, скорость распространения звука внутри элементарного слоя и между слоями будет различной. Вследствие этого для него должны существовать два значения температуры Дебая (⁶). Так как процесс трения ориентированного MoS_2 характеризуется в основном разрывом адгезионных связей S—S, то представляется целесообразным определение температуры Дебая именно в направлении этих связей.

Приняв $a = 3,7 \cdot 10^{-8}$ см и скорость звука $v_s = 1,18 \cdot 10^6$ см/сек (при модуле упругости $E = 5,9 \cdot 10^{11}$ дин/см² и плотности $\rho = 5,0$ г/см³), получаем согласно (¹) $\Theta_D = 220^\circ$. Рассчитанная таким методом величина температуры Дебая для MoS_2 находится в хорошем согласии со значением, полученным также расчетным методом в работе (⁷), и достаточно близка к наблюдаемой температуре скачка коэффициента трения.

Нами были проведены также измерения теплоемкости MoS_2 * в интервале температур, соответствующем отмеченному выше резкому изменению коэффициента трения. Оказалось, что при охлаждении от 250 до 230°, т. е. в том же интервале, где наблюдалось падение трения, теплоемкость этого вещества заметно уменьшается (от 0,55 до 0,38 дж/(г·град) при погрешности измерений $\pm 0,04$ дж/(г·град)).

На основании изложенного можно было бы предположить на первый взгляд, что наблюдаемые при охлаждении MoS_2 в высоком вакууме скачкообразный рост коэффициента трения и одновременное заметное уменьшение теплоемкости этого вещества действительно обусловлены тонкими эффектами, проявляющимися при температурах ниже дебаевской. Однако в этом случае следовало бы ожидать не только значительно более плавного, чем в экспериментах, но и монотонного изменения коэффициента трения MoS_2 после охлаждения его ниже Θ_D , чего также не наблюдалось. Обнаруженный эффект не имеет пока, на наш взгляд, убедительного объяснения.

Авторы благодарят проф. М. Х. Шоршорова, проф. Л. О. Атовмяна и чл.-корр. АН СССР В. Л. Тальрозе за полезные дискуссии.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
оптико-физических измерений

Поступило
23 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Духовской и др., Сб. Трение и изнашивание при высоких температурах, М., «Наука», 1973. ² Е. А. Духовской, А. Н. Пономарев и др., ДАН, т. 219, № 2 (1974). ³ В. И. Апарин, Е. А. Духовской и др., ДАН, т. 217, № 3 (1974). ⁴ С. С. Карапетян и др., ДАН, т. 192, № 5. 1022 (1970). ⁵ Д. Блейкмор, Физика твердого состояния, М., «Металлургия», 1972. ⁶ Н. Б. Брандт, С. М. Чудинов. Электронная структура металлов. Изд-во МГУ, 1973. ⁷ S. A. Salam, Proc. Math. and Phys. Soc. (U.A.R.), № 24, 41 (1960).

* Работа была выполнена совместно с сотрудниками Московского горного института Р. Г. Петроченковым и Н. И. Кругловым.