

**Б. В. ДЕРЯГИН  
Н. А. КРОТОВА  
В. П. СМИЛГА**

**АДГЕЗИЯ  
ТВЕРДЫХ  
ТЕЛ**

**АКАДЕМИЯ НАУК СССР**  
**ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ**  
**ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Б. В. ДЕРЯГИН  
Н. А. КРОТОВА  
В. П. СМИЛГА

---

# АДГЕЗИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА 1977

**Адгезия твердых тел.** Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. М., «Наука», 1977, стр. 280.

Монография, написанная известными специалистами по адгезии, отражает современное состояние этой важной области поверхностных явлений. Физико-химия адгезионных явлений привлекает все большее внимание ученых и практиков в связи с тем, что адгезия играет важную роль во многих технологических процессах. В настоящее время трудно указать такую область промышленности, где бы не фигурировали процессы склеивания и прилипания.

В монографии наряду с изложением теории адгезионных явлений и экспериментального материала, относящегося к различным классам твердых тел — полупроводников, металлов, диэлектриков,— авторы дают широкие обобщения адгезионных явлений..

Книга предназначена для научных работников, инженеров, преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Таблиц 38. Иллюстраций 163. Библ. 339 назв.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Технологические процессы склеивания, окраски, лакирования, проклеивания различных материалов известны с давних пор. Однако еще недавно научно-технической проблемы адгезии не существовало. В дальнейшем благодаря работам отечественных и зарубежных ученых были развернуты широкие исследования в области адгезии. Эти исследования диктовались самой жизнью и бурным развитием современной техники.

В настоящее время трудно указать такую область промышленности, где процессы склеивания и прилипания не фигурировали бы в том или ином виде.

Громадное число разнообразных клеевых материалов находит применение в машиностроительной, судостроительной, строительной, а также легкой промышленности (например, в производстве обуви, нетканых текстильных материалов). Наконец, в последнее десятилетие значительно возрос интерес к вопросам адгезии со стороны специалистов в области производства полупроводниковых приборов в связи с проблемой стабилизации поверхности и микроминиатюризации.

В лаборатории поверхностных сил (ныне Отдел поверхностных явлений) Института физической химии АН СССР была развита теория адгезии, имеющая своих последователей как в Советском Союзе, так и за рубежом. Выдвинутая в 40-х годах, эта теория адгезии основывалась в первую очередь на общем положении Гельмгольца о возникновении двойного электрического слоя на границе раздела фаз.

Дальнейшим развитием этой проблемы явилась электронная теория адгезии, трактуя в основном процессы формирования двойного слоя при образовании адгезионной связи и его вклад в прочность последней.

В соответствии с теоретическими исследованиями развивались и экспериментальные работы, которые подтверждали развитую теорию адгезии и дали начало новой области исследования, которая может быть обозначена как область электроадгезионных явлений. Под этим термином подразумеваются электрические явления, неразрывно связанные как с процессами образования, так и с процессами нарушения адгезионного контакта. Одновременно выяснилась связь электроадгезионных явлений с явлениями трибоэлектричества и трибoluminesценции. Обнаруженная в 1952 г. (В. В. Карапасев, Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова) эмиссия быстрых электронов при нарушении адгезионного контакта в вакууме была позднее поставлена в связь с проблемами механохимии.

Исследования газоразрядных явлений в адгезии ясно показали, что по интенсивности газового разряда при нарушении адгезионного контакта можно судить о прочности адгезионной связи.

Благодаря исследованию ИК-спектров удалось установить, какие функциональные группы полимера ответственны за несимметричное распределение электронной плотности в зоне контакта, а следовательно, за высокую адгезию. Благодаря использованию в качестве объекта исследования монокристаллов полупроводников оказалось возможным привлечь для исследования электроадгезионных явлений такие методы, как метод эффекта поля,

определение стационарной фотопроводимости, методы исследования быстрых и медленных состояний и кинетики перехода носителей на эти состояния. Это позволило в конечном счете подтвердить электронную теорию адгезии и произвести расчеты электрической слагающей работы адгезии для случая контакта полупроводника и полимера, сравнив полученные результаты с работой адгезии, определенной механическим путем.

Теоретические представления о роли донорно-акцепторных взаимодействий в явлениях адгезии были также проверены экспериментальным путем.

При этом оказалось возможным на основании экспериментальных данных расположить функциональные группы в ряд по донорно-акцепторным свойствам, совпадающий с известным рядом этих групп, расположенных по степени электроотрицательности. Прямыми следствием этих работ явилась возможность рационального подбора материала адгезива и подкладки, а также сознательного поверхностного модифицирования инертных поверхностей с целью сообщения им адгезионных свойств.

Особой областью, имеющей важное научное и практическое значение, например в ксерографии, следует считать область электроадгезионных явлений в порошкообразных телах, исследованию которых посвящен ряд работ авторов и их сотрудников.

Наконец, в работах, проведенных совместно с другими институтами, были выяснены условия долговечности клеевых соединений в агрессивных жидких средах, а также осуществлен эксперимент, в котором можно было как образовать адгезионное соединение, так и нарушить его путем наложения внешнего электрического поля.

На сегодняшний день можно сказать, что широкая область электроадгезионных явлений достаточно подробно изучена экспериментально и в общих чертах ясна с теоретической точки зрения. В этой связи хотелось бы сразу подчеркнуть, что совершенно неправомерно какое-либо противопоставление электронной теории адгезии так называемым «химическим» теориям адгезии. Точно так же не следует полагать, что во всех реальных системах адгезионная связь непременно обусловлена электрическими силами. Хотя, как надеются авторы, их позиция достаточно ясно представлена в данной работе, однако ввиду того, что, по-видимому, до сих пор в этом пункте у ряда исследователей в области адгезии нет достаточной ясности, мы позволим себе уже здесь сформулировать нашу точку зрения. В самом общем теоретическом аспекте вся проблема весьма проста. Адгезия в с е г да есть результат межмолекулярного взаимодействия поверхностей, различных по своей природе. Отвлекаясь от условий, при которых может быть осуществлен достаточно полный контакт поверхностей (это важнейший, но в итоге технологический вопрос), мы приходим к очевидному выводу, что адгезионная связь всегда обусловлена либо силами химической связи, либо так называемыми ван-дер-ваальсовыми силами.

Поскольку энергия химической связи в расчете на одну молекулу много больше энергии ван-дер-ваальсовых сил связи, очевидно, что при прочих равных условиях наиболее значительная адгезия будет осуществляться в том случае, когда при соединении тел на их поверхностях проходит химическая реакция. Если вспомнить теперь, что при большинстве химических реакций электронная плотность образованвшейся молекулы распределена асимметрично (возникает дипольный момент у образовавшегося соединения), то очевидно, что в интересующем нас случае, когда реагирующие молекулы (или функциональные группы) расположены на поверхностях, как правило, химическая реакция приводит к появлению двойного электрического слоя, образованного системой диполей, ориентированных перпендикулярно к поверхности контакта.

Чем более четко выражен донорно-акцепторный характер связи, тем соответственно сильнее проявляется в макроскопическом масштабе электростатическая компонента адгезионной связи.

Напротив, если химическая связь, обусловливающая адгезию, близка к ковалентной (гомеополярной), то электроадгезионные явления малосущественны при изучении проблемы. Таким образом, при оценке роли электроадгезионных явлений в каждом случае необходим конкретный анализ.

Однако просто из того факта, что химическая связь, сопровождающаяся существенным перераспределением заряда, более часто встречается в природе, чем гомеополярная, очевидно, что область электроадгезионных явлений чрезвычайно важна.

Поскольку кристаллическое тело с принципиальных позиций можно считать просто гигантской молекулой, образование контактных двойных электрических слоев можно рассматривать как частный случай проявления донорно-акцепторной связи.

Таким образом, электронная теория адгезии — это просто полуфеноменологический метод исследования роли донорно-акцепторной химической связи при контакте двух поверхностей.

О некоторых преимуществах донорно-акцепторной связи<sup>1</sup> для технологических аспектов явления адгезии подробно говорится в этой книге. Заметим здесь же, что исследование роли диффузионных явлений (например при контакте полимеров) связано с совершенно отличным аспектом проблемы адгезии, а именно: в конечном счете роль взаимной диффузии полимерных цепей сводится к размытию поверхности раздела разнородных тел. В результате прочность связи теряет адгезионную и приобретает когезионную природу, аналогично диффузионной и другим случаям сварки.

В настоящей книге использованы результаты экспериментальных работ сотрудников Отдела поверхностных явлений Института физической химии АН СССР, а также сотрудников других институтов, работавших под руководством авторов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность всем, помогавшим в оформлении монографии, в особенности И. Н. Алейниковой, Н. Н. Стефанович, В. И. Анисимовой, Т. Н. Владыкиной, Т. Н. Луниной, В. В. Полушкину.

*Б. В. Дерягин  
Н. А. Кротова  
В. П. Смилга*

---

<sup>1</sup> Ввиду того, что в литературе имеется известный терминологический произвол при определении химических связей, заметим во избежание недоразумений, что в дальнейшем мы будем использовать термин «донорно-акцепторная связь» для обозначения реакций, сопровождающихся возникновением существенной асимметрии в электронной плотности.

# Г л а в а I

## ВВЕДЕНИЕ

Существует немного явлений, которые были бы столь многообразны, как явления, объединяемые термином «прилипание». Их различия зависят как от природы обоих тел, так и от природы среды. Помимо этого, резко влияет на характер явлений форма обоих тел, внешние условия и сила, определяющая процесс сближения или разъединения тел. Наконец, особо следует подчеркнуть обычно не отмечаемую двойственность термина «прилипание». С одной стороны, под прилипанием понимают процесс, ведущий к сближению и установлению между двумя телами связи, разрыв которой требует приложения внешней силы или же совершается под влиянием теплового движения. В этом смысле термин прилипание, как правило, применяется в коллоидных исследованиях коагуляционных явлений. Соответствующие исследования [1] привели, как известно, к установлению того, что для прилипания частиц по большей части необходимо преодоление некоторого барьера за счет внешней силы или же тепловой энергии.

С другой стороны, рассматривают процесс нарушения связи между телами, находящимися в контакте, и за количественную меру интенсивности прилипания берут силу или энергию, необходимые для разъединения обоих тел. В первом случае интерес представляют условия и кинетика сближения тел, во втором — процесс разъединения. Второй аспект явления прилипания преимущественно имеется в виду тогда, когда рассматривается прилипание малых частиц к металлам и диэлектрикам в газах, поскольку в этих случаях отсутствуют факторы, препятствующие установлению контакта и молекулярной связи.

На интенсивность прилипания влияет не только процесс сближения тел, но и процессы на молекулярном уровне в зоне непосредственного контакта. В этом случае процесс прилипания представляет особый интерес, так как от его развития зависит сопротивление нарушению контакта, т. е. количественная мера прилипания. В то же время без изучения второго аспекта прилипания, позволяющего количественно характеризовать его уровень, крайне затруднительно изучать первый аспект. Именно поэтому разработка методов оценки прочности прилипания без нарушения контакта [2] относится до сих пор к числу нерешенных проблем.

Для устранения двусмысленности было бы целесообразно термин «прилипание» относить к процессам установления и прогрессивного роста со временем молекулярной связи между двумя телами, термин же «адгезия» применять для обозначения достигнутой прочности этой связи. Таким образом, прилипание в согласии с этимологической основой слова должно обозначать процесс, а адгезия — количественную меру его результата. При этом следует подчеркнуть две задачи общей теории «явлений прилипания». Развитие теории процесса прилипания и развитие теории процессов нарушения «адгезионного контакта», без которой нельзя научно обоснованно измерять адгезию и интерпретировать результаты таких измерений.

Природу и общие закономерности действия сил адгезии легче исследовать в условиях протяженного контакта, образующегося при нанесении на твердые поверхности пленок растворов, превращающихся после испа-

рения или химических превращений в эластичные пленки, так как в этом случае, с одной стороны, площадь контакта вполне определена и, с другой стороны, при определенных механических свойствах пленки легко оценивать адгезию по работе отрыва пленки от субстрата на единицу площади. В случае весьма малых частиц, наоборот, измерение силы, необходимой для их отрыва от твердой подложки, представляет трудноразрешимую задачу, а истолкование результатов осложнено недостаточной известностью площади контакта.

В результате анализа полученных результатов выявляется фундаментальная роль электрических сил в адгезии пленок к подкладкам. Электрические явления не только сопровождают отслаивание пленок, что было известно и ранее, но и в целом ряде случаев являются важнейшим фактором, определяющим сопротивление пленок отрыву как в том случае, когда отслаивание носит либо чисто адгезионный характер (т. е. когда поверхность отрыва лежит между подкладкой и пленкой и никакая часть последней не остается на подложке), так и в том, когда отрыв имеет смешанный, не чисто когезионный характер (т. е. когда плоскость отрыва проходит в зоне объемного заряда двойного слоя).

Ввиду такой фундаментальной роли «электроадгезионных» явлений им посвящаются главы II и III. Допускается, что при чисто адгезионном (или смешанном) отрыве происходит разделение разноименных обкладок двойного электрического слоя, что сопровождается затратой работы на преодоление сил электростатического притяжения. Если механические свойства отслаиваемой пленки и ее толщина удовлетворяют определенным условиям, то работа, затрачиваемая на отслаивание пленки, в основном идет на преодоление притяжения разноименных обкладок двойного слоя. Исходя из этого и учитывая процессы разряда обкладок двойного слоя в процессе их разделения при отслаивании пленки, можно количественно объяснить наблюдаемую зависимость работы отслаивания от скорости, давления и природы окружающего газа.

Одновременно сопоставление с опытом позволяет определить основную характеристику двойного слоя — плотность зарядов обкладок двойного слоя, разделяемых при отрыве пленки. Привлекая к рассмотрению механизм и закономерности разряда обкладок через газовый промежуток, можно рассчитать максимальную разность потенциалов в процессе отрыва [3]. Проверка получающихся значений разрядного потенциала оказалась возможной благодаря открытию В. В. Каравесым, Н. А. Кротовой и Б. В. Дерягиным нового явления — эмиссии быстрых электронов при отслаивании пленок в вакууме. Определение максимальных энергий эмитируемых электронов позволило подтвердить правильность значений разрядного потенциала, соответствующего пробою вакуума, а следовательно, и плотности зарядов двойного слоя, вычисленных на основании допущения об электрической природе сил адгезии, преодолеваемых при отслаивании. Одновременно оказывается, что не только молекулярные силы, но и силы гомеополярной химической связи в большинстве случаев дают относительно малый непосредственный вклад в работу отслаивания пленок.

Противоположный результат должен был бы получиться, как следует из термодинамического рассмотрения, если бы процесс отслаивания происходил равновесно, что может в действительности наблюдаться при весьма малых скоростях отслаивания некоторых пленок. Наблюдающаяся большая величина удельной работы отслаивания обусловлена его неравновесным протеканием, связанным с возрастанием разности потенциалов между разделяемыми обкладками двойного слоя от равновесного значения порядка вольта до многих тысяч вольт. Это «перенапряжение», обусловленное задержкой разряда двойного слоя, и есть причина высоких, неравновесных значений работы отслаивания. В то же время работа против сил молекулярного притяжения и химического сродства сохраняет низкие значения.

Далее возникает вопрос о том, какова относительная роль электрических и других сил и эффектов в тех случаях, когда разрушение адгезионного контакта происходит одновременно по всей его площади и вследствие этого мерой адгезионной прочности вместо удельной работы отслаивания становится сила, необходимая для отрыва на единицу его площади. В этом случае можно применить к теории адгезионной прочности подход, развитый ранее в применении к когезионной прочности твердых тел [4].

Как известно, опыт дает значения прочности на разрывы, которые на несколько порядков меньше теоретических значений. Причина заключается в дефектах структуры и трещинах, которые предопределяют и положение плоскости разрыва. Адгезионный контакт, представляя собой в общем случае плоскость соприкосновения тел существенно различной структуры, является, как правило, двухмерно-протяженным дефектом структуры, ее естественным слабым местом. Это объясняет, почему часто наблюдается адгезионный тип отрыва или отслаивания, несмотря на то, что при этом за счет действия неравновесных электростатических сил работа отрыва может быть больше, чем при когезионном отрыве. В то же время существование противоположных случаев когезионного отрыва требует ответа на вопрос, какие факторы способны упрочнить адгезионный контакт так, что он перестает быть слабым местом? Таких факторов два.

1. Упрочнение места контакта разнородных тел может происходить в результате диффузии атомов и молекул обоих тел, что приводит к размыванию их границы раздела. Резкая граница раздела превращается в размытый переходной слой, представляющий собой сплав, состав которого постепенно меняется от слоя к слою. Такой процесс диффузионного сваривания, ускоряемый повышением температуры, осуществляется между металлами, образующими твердые растворы, и между стеклами. Разновидностью диффузионного сваривания служит прогрессивный рост адгезии двух полимеров, приведенных в контакт. В этом случае упрочнение происходит в основном не в результате трансляционного теплового движения целых цепей, а теплового движения их сегментов, ведущего к взаимному переплетению, что требует значительно меньше времени. Этот механизм упрочнения контакта был впервые сформулирован К. Марком и А. Юзефовичем в применении к «самослипанию» каучуков и в дальнейшем распространен С. С. Воюцким на процессы слипания разнородных полимеров. Б. В. Дерягин, А. М. Медведева и С. К. Жеребков независимо экспериментально установили связь диффузионного механизма слипания с совместимостью каучуков. Если каучуки несовместимы, упрочнение адгезионного контакта между ними происходит под влиянием не диффузии сегментов, а других процессов.

2. К «другим процессам» относится образование на контакте двойного электрического слоя, плотность зарядов которого велика как раз в случае контактирования существенно разнородных тел (в том числе полимеров), когда диффузионное срастание или сваривание затруднено.

Способность двойного электрического слоя обезвреживать эмбриональные трещины, образующиеся в плоскости адгезионного контакта и могущие расширяться под влиянием внешних воздействий (сил или термических и усадочных напряжений), объясняется тем, что силы притяжения между разноименно заряженными обкладками двойного слоя убывают при их раздвижении весьма медленно и притом скорее в функции времени, а не расстояния, отличаясь в этом отношении радикально от молекулярных сил. Поэтому после кратковременного силового воздействия эмбриональные трещины способны под влиянием электростатических сил притяжения смыкаться. Аналогично двойной слой должен повышать и усталостную прочность адгезионных контактов при периодических воздействиях.

Таким образом, роль двойного электрического слоя заключается в затруднении разрыва контакта при динамических нагрузках и в увеличении работы отслаивания до высоких неравновесных значений даже при малых

скоростях отслаивания. В противоположность этому молекулярные силы играют роль в процессах, которые мы относили к стадии собственно прилипания. В этой стадии происходит установление контакта и чем больше силы молекулярного притяжения, тем лучше происходит смачивание пленкой раствора подложки и тем менее дефектна площадь контакта после высыхания пленки. Таким образом «качество» контакта существенно зависит от действия ван-дер-ваальсовых сил, способных вызывать перегруппировки, обеспечивающие наиболее выгодное взаимное расположение молекул обоих тел. Несомненно также, что в тех случаях, когда дефектность площади контакта отсутствует или разрывающее усилие действует весьма длительно, силы гомеополярной химической связи и молекулярные силы могут играть определяющую роль в сопротивлении отрыву обоих тел.

Естественно возникает вопрос, при каких условиях могут конкурировать с действием ван-дер-ваальсовых сил или с силами, возникшими в результате гомеополярной связи, силы притяжения обкладок двойного слоя? Ответ дает расчет плотности зарядов обкладок, проведенный на основе теории возникновения двойного слоя при контакте разнородных тел. Впервые эта задача была поставлена в работе Скиннера [5]. Однако решена она была недостаточно корректно. Задача была впервые решена полностью в серии работ В. П. Смилги и Б. В. Дерягина. Первая часть главы IV как раз и посвящена этой важной проблеме. При этом рассматривается сначала контакт полупроводника с металлом или другим полупроводником, в частности, когда на поверхности контакта имеются поверхностные состояния [6]. Расчеты показывают, что легко реализуются, особенно при достаточной концентрации поверхностных состояний, такие плотности заряда двойного слоя (порядка  $10^4 \div 10^5$  а. ед.), которые обеспечивают весьма высокие адгезионные прочности порядка сотен и тысяч килограммов на  $1 \text{ mm}^2$ . Хотя эти прочности несколько уступают теоретической прочности, определяемой молекулярными силами, но за электростатическими силами сохраняется преимущество много большего радиуса действия.

Специальное рассмотрение, проведенное для случая, когда поверхностные состояния соответствуют донорным и акцепторным центрам, демонстрирует роль гетерополярной химической связи в образовании двойного электрического слоя и тем самым абсурдность противопоставления «химической» и «электрической» теорий адсорбции. Также лишено смысла говорить об особых «адсорбционной» (или молекулярной) и диффузационной теориях адгезии. Противопоставление диффузационной и электрической теории бессмысленно потому, что они трактуют явления, имеющие место в различных системах и на разных стадиях (первая относится к процессу прилипания), и потому вопрос о том, какая более правильна, имеет не больше смысла, чем вопрос о том, какая теория более правильна, теория вязкости или теория кристаллизации.

Теория адгезии должна охватывать любые основные факторы, влияющие на ее величину, в том числе процессы, ведущие к формированию адгезионного контакта. Относительная роль этих факторов неодинакова в зависимости от формы и природы тел. Поэтому можно говорить отдельно о теории адгезии мелких частиц, пленок, теории адгезии полимеров или металлов, но нельзя говорить о диффузационной теории адгезии вообще, безотносительно к природе объектов. Полностью лишено смысла говорить об адсорбционной теории адгезии, так как настоящая адсорбция (как ее понимают физико-химики) далеко не обязательный спутник, а тем более фактор адгезии.

Полученные на основе зонной теории и поверхностных состояний значения заряда двойного слоя согласуются с измерениями работы отслаивания пленок и другими экспериментальными данными. Другой, еще более разительный пример согласия с опытом — теория склеивания полупроводниковой прослойкой, развитая Дерягиным и Смилгой [7]. Полученные выводы, частично весьма парадоксального характера, оказались в

полном согласии с эмпирически найденными закономерностями крепления резин к металлам изоцианатными kleями [8]. Поскольку вероятность случайного совпадения теоретических закономерностей с опытными крайне мала, отсюда вытекало, что исследованные изоцианатные клеи должны быть полупроводниками. Измерения подтвердили эти предсказания теории, которая тем самым получила новое обоснование. Наконец, без представления об образовании в зоне контакта двойного электрического слоя невозможно объяснить освоенное рядом фирм за рубежом сваривание пленок полимеров ультрафиолетовой радиацией.

Применение электронных представлений к объяснению адгезионных явлений почти универсально, охватывая, как видно из дальнейшего, самые разнообразные случаи, и в то же время формы и результаты этого применения весьма различны в зависимости от объектов и внешних условий.

В главе V рассматриваются явления прилипания и адгезии протяженной поверхности раздела для пары: полимер — полупроводник. Результаты исследования явления применяются для получения выводов о свойствах образующегося на границе раздела двойного слоя, процессах его формирования при контакте и разрушения при отслаивании пленки полимера. Одновременно выясняется роль донорно-акцепторных взаимодействий при образовании двойного слоя. Полученные результаты используются для получения практических выводов, касающихся подбора защитных пленок для полупроводниковых приборов.

В главе VI излагаются исследования явлений прилипания на границе раздела полимер — диэлектрик. В этом случае не образуется (или образуется за чрезвычайно большое время) объемный заряд в субстрате и трактовка основывается на расчете только взаимодействий поверхностных функциональных, например донорных и акцепторных групп [9]. Эта трактовка имеет весьма общую применимость, поскольку не связана с приложимостью зонной теории, что как раз и соответствует экспериментальным фактам, показывающим близкий характер проявления и количественных характеристик адгезии для самых различных систем.

В главе VII рассматривается более частный случай — прилипание совместимых полимеров, а также самослипание и роль в нем диффузионных процессов, особенно широко изучавшаяся С. С. Воюцким. При этом подчеркивается, что даже при контактировании совместимых полимеров может проявляться на начальной стадии прилипания роль двойного электрического слоя, способного ускорять и диффузию полимерных цепей.

Явления диффузионного прилипания освещены в этой главе кратко, главным образом на основе экспериментальных данных, полученных авторами книги и их сотрудниками, так как подробней эта область освещена в монографии [10].

Еще раз следует подчеркнуть, что лишено смысла говорить об особой «диффузионной теории адгезии», а речь может идти только об изучении роли диффузионных процессов в явлениях прилипания некоторых систем, причем теоретические соображения пока еще носят скорее качественный характер. К явлениям же отрыва, определяющим количественную величину адгезии, эти теоретические соображения непосредственно неприложимы и даже вообще не имеют отношения. Теоретическое рассмотрение прочности, скорее когезионной (по своему характеру), чем адгезионной, диффузионного «шва» является проблемой, только начатой разработкой.

Особый практический интерес приобрели в последнее время исследования прилипания частиц порошков к твердым субстратам. С этим связана задача дезактивации предметов и одежды, подвергшихся воздействию токсических аэрозолей, технология электрографии, проблемы гигиены и санитарии и пр. При прилипании частиц порошков в воздухе, или газах основными факторами адгезии частиц являются: ван-дер-ваальсовы силы, силы электрической природы и, наконец, капиллярные эффекты, возникающие в результате капиллярной конденсации паров, присутствующих в га-

зовой среде в кольцевой зоне, окружающей места контакта частиц с субстратом.

Эти три фактора, или слагающие адгезии различным образом зависят от геометрической формы частиц. Для частиц, размеры которых значительно превосходят радиус поверхностных сил, молекулярное (и вообще любое термодинамически равновесное) взаимодействие подчиняется общему уравнению, выведенному одним из авторов [11] и выражющему это взаимодействие в виде произведения двух множителей. Из них первый определяется исключительно формой частиц, а второй — их природой. Для сферических частиц первый множитель равен  $2\pi r$ , где  $r$  их радиус, что в ряде случаев было точно подтверждено на опыте.

Сложнее обстоит дело с электростатической слагающей силы прилипания. Для незаряженных (до контакта) частиц она равна

$$F = 2\pi\sigma^2 S,$$

где  $S$  — площадь контакта,  $\sigma$  — удельный (на единицу площади) заряд обкладок двойного слоя, образующегося на этой площади. Величина  $S$  зависит от сил, обеспечивающих сплющивание частицы в зоне контакта (контактную деформацию). Когда  $S$  определяется на стадии прилипания действием сил давления, могущих резко возрастать с радиусом частиц, удельный вес электростатической слагающей может резко увеличиться, в особенности при больших значениях  $r$ .

Имеются экспериментальные данные [12], показывающие, что вследствие этого суммарная адгезия будет в основном иметь электрическую природу и возрастать пропорционально квадрату радиуса.

Исследование адгезии частиц порошков представляет то преимущество, что при отрыве от субстрата обычно не происходит уменьшения уносимого заряда за счет газового разряда. Поэтому удается, если известна площадь контакта, определить с достаточной надежностью и простотой поверхностную плотность зарядов двойного слоя  $\sigma$ . Полученные значения соглашаются с теоретически возможными значениями и одновременно подтверждают фундаментальную роль электростатической слагающей в адгезии частиц порошков [12].

Роль капиллярной конденсации при прилипании частиц порошков существенно зависит от молекулярной природы частиц и субстрата и от относительного давления паров в окружающей среде. Теория этих эффектов была рассмотрена одним из авторов [13] на основе одновременного учета расклинивающего давления тонких пленок капиллярно-конденсированной жидкости в зоне контакта.

Существенно иной характер носят явления прилипания и адгезии твердых частиц к субстрату и друг к другу в жидкой среде в отсутствие газовой фазы. Здесь в случае достаточно мелких частиц основным фактором является потенциальный барьер, могущий эффективно препятствовать прилипанию частиц, как под действием внешних сил, так и в результате броуновского движения. Аналогичный барьер рассматривается в колloidной химии как обеспечивающий устойчивость коллоидов и суспензий и определяющий скорость медленной коагуляции [14]. Поэтому эти вопросы будут рассмотрены коротко с отсылкой к монографиям и статьям по устойчивости коллоидов [15].

Однако особенности процесса «адагуляции» — прилипания к плоским субстратам — предоставляют методические возможности исследовать такие аспекты явлений прилипания, которые обычно не изучаются. К ним принадлежит, например, кинетика прилипания, исследованная в работах [16, 17]. По-видимому, суть этого явления заключается в постепенной релаксации потенциального барьера, мешающего сближению и прилипанию частиц к субстрату (или друг к другу, как в методике скрещенных нитей) и зависящего от сил отталкивания, возникающих при сближении двух поверхностей и перекрытии их граничных слоев.

Меньше разработан в сфере коллоидной химии вопрос о величине сил адгезии, которые надо преодолевать для отрыва. Это объясняется тем, что внешние силы, стремящиеся разъединить частицы, реализуются в редких случаях. Важным исключением является действие ультразвукового и звукового поля [18], а также турбулентных пульсаций в потоке. Однако в этом случае вследствие непостоянства внешних сил прямые заключения о величинах сил адгезии получить трудно. Легче поддаются измерению силы адгезии частиц к субстратам, для чего применимы те же методы, что и для измерения адгезии в газовой среде.

Для частиц и тел большего радиуса кривизны в жидких средах процесс сближения и прилипания в первую очередь контролируется не потенциальным барьером, а вязкостью прослойки, которая должна быть выдавлена для достижения контакта. Это следует из того, что потенциальный барьер пропорционален радиусу частиц, а сопротивление выдавливанию вязкой прослойки из места наибольшего сближения тел — квадрату радиуса. Поэтому для малых частиц вторым фактором можно пренебречь. Для больших частиц и при больших значениях внешней силы, стремящейся обеспечить контакт, основным фактором, определяющим кинетику прилипания, является вязкость прослойки. В водных средах, однако, даже для радиусов металлических проволочек порядка 100 мк вложение вязкого торможения мало заметно.

Для вязких масел и растворов полимеров наблюдается противоположная картина. В вязких средах кинетика нарушения контакта также определяется вязким сопротивлением прослойки процессу ее утолщения в зоне контакта. Соответствующий механизм лежит в основе «липкости» вязких жидкостей. От нее следует отличать липкость, проявляющуюся в отсутствие вязкой среды при контакте, например, натуральных каучуков. В этом последнем случае липкость связана с быстрым протеканием диффузионного сваривания. Ввиду такой двусмысленности термином липкость пользоваться нецелесообразно.

Влияние вязкости (и вообще реологических свойств жидких прослоек) необходимо учитывать, как следует из работ Г. И. Фукса [17], при изменениях равновесного расклинивающего давления тонких слоев жидкостей. Простейшим образом можно судить о его наличии и оценить величину, сравнивая время, затраченное на прижим, с временем отрыва под действием отрывающей силы той же величины, что и сила прижима. Превышение первого времени над вторым есть результат положительного расклинивающего давления.

Другое основное отличие адгезии частиц в жидких средах от адгезии в газах — возможность слабой адгезии, отвечающей случаям, когда частицы и субстрат разделены прослойкой жидкости и частица находится в неглубокой потенциальной яме, отделенной от субстрата высоким потенциальным барьером [19]. Все эти явления имеют весьма разнообразные и актуальные прикладные аспекты в технологии обогащения, гидрогеологии, медицине.

В главе IX кратко рассматривается влияние адгезии на трение скольжения и качения. Влияние адгезии на трение скольжения вытекает из молекуларной теории трения и подробней обсуждается в других изданиях и статьях [20]. Что касается трения качения, то оно при малых нагрузках, когда малы механические потери, эквивалентно циклу прилипание — отлипание. Поэтому, измеряя трение качения, можно получать информацию и о явлениях прилипания и адгезии. Эти вопросы были предметом исследования авторов [21], а также ряда зарубежных ученых, изучивших разделение зарядов при качении шариков по плоскости в различных газовых средах.

Теория электростатической компоненты трения качения была развита авторами [22] и подробно излагается в главе IX. В этой связи любопытно отметить, что исследование роли электростатических явлений в адгезии при-

вело к установлению принципиально нового механизма трения. В работе [23] роль этого механизма была подтверждена экспериментально. Другое сопутствующее качению контактное явление — диффузионное сваривание совместимых полимеров — также может изучаться посредством снятия скоростной зависимости момента трения качения.

Этот краткий вводный очерк показывает как разнообразие, так и взаимную связь проявлений прилипания и адгезии и общий характер тех сил и процессов, которые оказывают на них влияние.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин. Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим., 1937, 1153; Trans. Faraday Soc., 36, 203, 730 (1940).
2. А. Л. Дорофеев. Зав. лаб., 28, 252 (1962).
3. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949; Адгезия (под ред. Н. Дебрайна, Р. Гувинка), М., ИЛ, 1954.
4. А. Ф. Иоффе. Основные представления современной физики. М.—Л., ГИТТЛ, 1949.
5. S. M. Skinner, R. L. Savage, J. E. Rutzler. J. Appl. Phys., 24, 438 (1953).
6. В. Ф. Киселев. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., «Наука», 1970.
7. Б. В. Дерягин, В. П. Смилга. Докл. АН СССР, 121, 877 (1958).
8. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. М. Медведева. Коллоидн. ж., 18, 404 (1956).
9. В. П. Смилга, Б. В. Дерягин. Докл. АН СССР, 122, 1049 (1958).
10. С. С. Вокуцкий. Автогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960.
11. Б. В. Дерягин. ЖФХ, 6, 1306 (1935); Kolloid. Z. 69, 155 (1934).
12. А. Д. Зимон. Адгезия пыли и порошков. М., «Химия», 1967.
13. B. V. Derjaguin. Powder in industry comprising papers read at a Symposium, organized by the Surface activity group held on 1960. Monograph No 14. London, Soc. of Chem. industry, 1961, p. 102.
14. Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, В. Н. Кабанов. Докл. АН СССР, 129, 981 (1959).
15. Г. Ф. Кройт. Наука о коллоидах. М.—Л., ИЛ, 1955.
16. Б. В. Дерягин, Н. И. Москвитин, М. Ф. Футран. Докл. АН СССР, 105, 758 (1955).
17. Г. И. Фукс, Г. С. Ганцевич. Коллоидн. ж., 2, 304 (1962); Г. И. Фукс, Г. С. Браттова. Докл. АН СССР, 153, 112 (1963).
18. Б. В. Дерягин, Г. А. Мартынов. Докл. АН СССР, 152, 87 (1963).
19. Б. В. Дерягин. Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 225.
20. Ю. П. Топоров. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 350.
21. Б. В. Дерягин, Ю. П. Топоров. Докл. АН СССР, 146, 1356 (1962).
22. Б. В. Дерягин, В. П. Смилга. Докл. АН СССР, 155, 664 (1964).
23. Н. П. Князева. Тезисы докладов и сообщений II Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1969, стр. 11.

## Г л а в а II

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РОЛИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ НАРУШЕНИИ АДГЕЗИИ И РАЗРУШЕНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

#### § 1. Общие замечания о проблеме адгезии

Эту главу мы начнем с напоминания некоторых общих соображений, поскольку они полезны для четкого восприятия идей, развивающихся далее.

Довольно очевидно, что центральной проблемой, связанной с теорией адгезии, является расшифровка механизма явления. Как известно, общепринято под адгезией (в отличие от когезии) подразумевать сопротивление нарушению контакта двух разнородных тел. Поэтому явления адгезии естественно относить к поверхностным явлениям, контролируемым поверхностными силами.

Наиболее просты явления адгезии жидкостей, так как в этом случае процесс появления новых поверхностей раздела, как правило, термодинамически обратим, и в качестве количественной меры адгезии можно использовать равновесную работу преодоления адгезии на единицу площади поверхности разрыва. Применительно к адгезии жидкостей это означает использование уравнения Дюпра — Юнга.

Существенно отлично положение при рассмотрении адгезии твердых тел. При разрыве твердых тел процесс нарушения адгезионной связи, как правило, протекает неравновесно и применение уравнения Дюпра — Юнга теряет реальный смысл [1]. При исследовании адгезии твердых тел центр задачи переносится на выяснение природы сил, осуществляющих адгезионную связь. Очевидно также, что при исследовании адгезии необходимо изучать как механизм возникновения адгезионной связи, так и явления, связанные с разрушением адгезионного шва. В последнем случае важно изучить характер изменения взаимодействия в процессе отрыва, рассматривая проблему разрушения адгезионной связи как кинетическую.

Прежде всего сделаем одно замечание, которое, несмотря на свой тривиальный характер, далеко не всегда принимается во внимание. Совершенно независимо от природы и величины сил, обусловливающих адгезионную связь, для того, чтобы адгезионный шов был достаточно прочен, необходимо, чтобы площадь действительного контакта была максимально велика. Поскольку реальные поверхности имеют весьма причудливый зауженный профиль, достаточно хороший контакт проще всего может быть осуществлен, если одно из веществ наносится в жидкое состояние на другое. Если же оба тела находятся в твердом состоянии, хороший контакт может быть осуществлен только, если извне приложено большое давление. Поэтому ясно, что реальные клеи должны наноситься на поверхность в жидкое состояние.

Перейдем теперь к центральному вопросу — анализу природы сил, ответственных за адгезионную связь [2—5]. При постановке задачи в самой общей форме проблемы не существует. Довольно ясно, что связь разнородных тел может осуществляться либо благодаря какой-либо химической реакции, протекающей между атомами, расположенными на поверхности, либо же, если по каким-либо причинам условия для подобной реакции не подходящи, связь будет осуществляться при помощи ван-дер-ваальсовых сил.

Пожалуй, наиболее простая иллюстрация ван-дер-ваальсовых сил — взаимодействие двух атомов какого-либо инертного газа<sup>1</sup>. Как известно, для инертных газов дипольный и все мультипольные электрические моменты атома строго равны нулю. Однако, если два атома инертного газа находятся вблизи друг от друга, то волновые функции электронных оболочек несколько искажаются; это искажение с точки зрения классической физики интерпретируется как появление в каждом атоме среднего наведенного дипольного момента, причем взаимодействие этих моментов и обуславливает притяжение.

Если несколько перефразировать сказанное, то мы придем к исключительно плодотворному подходу для исследования ван-дер-ваальсовых взаимодействий макроскопических тел, развитому Лифшицем, а также другими авторами [6—9]. Идея этого подхода такова. В изолированном атоме естественно имеются флуктуации плотности электронного облака, приводящие к возникновению флуктуационных дипольных моментов и соответственно флуктуирующих электромагнитных полей, действующих за пределами атома. Однако для изолированного атома среднее значение вектора флуктуационного дипольного момента равно нулю, что заранее ясно уже из того обстоятельства, что все направления равноправны<sup>2</sup>.

Если, однако, мы имеем два сближенных атома, то возникает корреляция флуктуаций, в результате чего среднее значение флуктуационного дипольного момента в каждом атоме уже не равно нулю или, иными словами, в каждом атоме появляется наведенный диполь. Очевидно, что коль скоро речь идет о ван-дер-ваальсовом взаимодействии отдельных атомов, все сказанное выше сводится лишь к расшифровке результатов, полученных в результате использования квантовомеханической теории возмущений. Однако, как это обычно и бывает, более глубокое понимание физической сущности явления позволяет получить новые результаты.

Действительно, развивая указанный подход, Лифшиц развел макроскопическую теорию ван-дер-ваальсовых взаимодействий в конденсированных фазах, рассматривая ван-дер-ваальсовые силы как результат взаимодействия флуктуаций электромагнитного поля [6]. При этом, с одной стороны, удалось использовать весь аппарат макроскопической электродинамики, что сразу привело к большой общности результатов, а с другой,— избежать обычного упрощающего предположения об аддитивном характере ван-дер-ваальсовых сил, которое неизменно присутствовало во всех предыдущих работах.

Возвращаясь к вопросу об определении характера связи между отдельными атомами, можно резюмировать следующее. Если характерное расстояние, при котором энергия системы АВ имеет минимум, сравнимо с характерными размерами молекул А и В, и соответственно электронная структура соединения заметно отличается от той картины, которую можно получить, взяв простую суперпозицию структур для А и В, мы говорим, что образовалось химическое соединение и между А и В осуществилась химическая связь. Очевидно, что, строго говоря, задача всегда сводится к решению сложнейшей многоэлектронной задачи, в которую расстояния между ядрами атомов, составляющих молекулы, входят как параметры, от которых зависит энергия системы. Если бы мы всегда умели точно решить эту задачу и минимизировать затем значение энергии по значениям параметров — весь вопрос был бы исчерпан.

---

<sup>1</sup> Вместо инертных газов можно говорить о взаимодействии любых атомов, находящихся в *s*-состоянии. Мы выбрали инертные газы лишь для большей определенности. Подробный анализ ван-дер-ваальсовых взаимодействий можно найти, например, в монографии [10].

<sup>2</sup> Заметим, что средний дипольный момент равен нулю для атома, находящегося в любом (*a* не только в *s*) состоянии. Однако квадрупольный момент может быть отличен от нуля [11].

Естественно, что ввиду исключительной математической сложности проблемы в «чистом» виде эту программу никогда не удается осуществить. Точное решение задачи даже для наипростейшего соединения — молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  представляет большие трудности. Но, с другой стороны, мы всегда имеем возможность развить какие-нибудь приближенные методы, сделать какие-либо упрощающие допущения и попытаться получить приближенное описание картины, которое достаточно хорошо отражает те черты процесса, которые интересуют нас сегодня. Все исключительные успехи квантовой химии, особенно заметные в последние годы, когда на помощь теоретикам пришли электронные вычислительные машины, связаны с развитием этого пути. При этом, естественно, выбор приближения в любой данной задаче всецело определяется искусством и интуицией теоретика. Естественно также, что некоторая приближенная картина (говоря точнее, некоторая гипотеза о характере волновой функции системы) может очень хорошо работать для вычисления энергии связи системы (энергии основного состояния) и никуда не годиться, если нас интересует, например, распределение электронной плотности в образовавшейся сложной молекуле.

Мы не будем углубляться в анализ квантовохимических проблем<sup>3</sup> и повторим лишь, что с точки зрения квантовой механики анализ ван-дер-ваальсовых сил и сил химической связи связаны с рассмотрением предельных случаев одной и той же задачи: определения волновой функции и расчета энергии сложной многоэлектронной системы. Очевидно, что вопрос о том, где и когда начинают действовать химические силы, и когда, в какой момент, в каких соединениях надо говорить о ван-дер-ваальсовой связи двух молекул, строго говоря, не имеет четкого смысла. Все это известные вещи и мы столь подробно остановились на этом пункте лишь потому, что до сих пор встречаются иногда тенденции абсолютизировать различие ван-дер-ваальсовых и химических сил.

Понятно, однако, что если две молекулы сравнительно слабо взаимодействуют между собой (силы Ван-дер-ваальса!), то свойства этого комплекса будут существеннейшим образом отличаться от случая, когда между нашими молекулами имеется прочная связь (химическое соединение!). Можно чисто феноменологически ввести ряд каких-либо критерев и условиться, что в зависимости от того, выполняются они достаточно хорошо или же нет, мы будем говорить о ван-дер-ваальсовых, либо же о химических силах связи в данном соединении. Вероятно, наиболее естественным критерием является сама энергия связи соединения.

Из опыта, с одной стороны, и из расчетов, с другой, нам известно, что характерная величина энергии связи при химических реакциях, приводящих к образованию молекулы (реакции соединений), равна 1 эв на молекулу<sup>4</sup>. С другой стороны, ван-дер-ваальсовые силы, обусловливающие, например, отклонения свойств газов от идеальности, приводят, как известно, к энергиям связи, сравнимым с энергией теплового движения молекул газов при нормальных условиях. Поскольку энергия поступательного теплового движения  $E$  равна  $\frac{3}{2} kT$ , а при  $300^\circ \text{ К}$  величина  $kT=0,026 \text{ эв}$ , естественно сказать, что связь обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами в том случае, когда энергия связи имеет порядок  $0,05\text{--}0,1 \text{ эв}$ . Классификация промежуточных случаев в известной степени может определяться личными вкусами.

Если перейти к более близким для нас объектам, к взаимодействиям атомов и молекул с поверхностями твердых тел, то ясно, что все сказанное выше относится и к понятиям физической и химической адсорбции (хемо-

<sup>3</sup> Читатель, который захочет более подробно ознакомиться с состоянием квантовой химии в настоящее время, может обратиться, например, к Нобелевской лекции Р. С. Малликена [УФН, 94, вып. 4 (1968)].

<sup>4</sup>  $1 \text{ эв}=1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$ . Энергия 1 эв на одну молекулу, как легко можно убедиться, соответствует 23,6 ккал на 1 моль. Укажем, например, что энергия ионизации атома водорода равна 13,6 эв, а энергия диссоциации молекулы  $\text{H}_2$  равна 4,2 эв.

сорбции). Физическая адсорбция, осуществляемая силами Ван-дер-ваальса, это адсорбция, при которой структура электронных оболочек адсорбированного атома или молекулы мало изменяется при адсорбции. Точно так же мало изменяется характер распределения электронной плотности в твердом теле. Характерная теплота физической адсорбции все та же — 0,05—0,01 эв. При хемосорбции происходят существенные изменения электронных оболочек адсорбированных атомов (молекул), с одной стороны, и заметные искажения распределения электронной плотности в прилегающей к адсорбированному атому области твердого тела, с другой. Характерная теплота хемосорбции та же, что и в случае химических реакций — 1 эв.

И снова классификация промежуточных случаев диктуется личными вкусами и интересами исследователя.

Вспомним теперь, что химическая связь может быть как ионной, когда при образовании соединения электронам энергетически выгодно распределиться существенно несимметрично (молекула NaCl), так и гомеополярной, когда электроны более или менее симметрично окружают атомные ядра. Естественно, только что сказанные слова нельзя считать сколько-нибудь строгим определением и в данном случае, точно так же, как и в вопросе о том, когда именно надо говорить о переходе от ван-дер-ваальсовых сил к химическим, имеется значительный произвол. Ясно, однако, что в предельных случаях различать эти ситуации достаточно легко, а также и то, что соединения с ионной связью, как правило, должны обладать значительным дипольным моментом.

Однако наиболее характерным феноменологическим признаком ионной связи следует, пожалуй, выбрать другой критерий, поскольку в ряде случаев и гомеополярные соединения (особенно состоящие из нескольких атомов) имеют весьма заметный дипольный момент. Действительно, сопоставив каждой химической связи определенный дипольный момент (характеризующий степень «ионности» данной связи) и вспомнив, что суммарный дипольный момент молекулы можно представить как векторную сумму моментов, отвечающих каждой связи для определенных пространственных конфигураций атомов в многоатомной молекуле, мы можем получить значительный результирующий дипольный момент, даже если каждая связь создает малый дипольный момент.

Для наглядного описания можно было бы выбрать следующий метод. Пусть каким-либо внешним воздействием (например световым квантам) мы неадиабатически разрушаем молекулу. Для определенности будем говорить о двухатомных молекулах (например NaCl и H<sub>2</sub>). При этом окажется, что среди продуктов деления молекул в подавляющем большинстве будут наблюдаться ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, а примесь атомов Na и Cl будет весьма незначительна. Напротив, продуктами разрушения молекулы H<sub>2</sub> в основном будут атомы водорода с незначительной примесью ионов H<sup>+</sup> и H<sup>-</sup>. В первом случае мы говорим о гетерополярной (ионной) связи, а во втором о гомеополярной (ковалентной).

Впрочем, этот способ определения также достаточно условен и к тому же малоудобен практически. Мы упоминаем о нем главным образом для того, чтобы отметить одну характерную черту картины, изучаемой в дальнейшем. Если бы мы проводили разделение молекулы NaCl адиабатически, т. е. так, чтобы при данной конфигурации атомов электронные оболочки успевали бы перестраиваться и молекула проходила бы через непрерывную цепь равновесных состояний, то в пределе мы получили бы атомы Na и Cl<sup>5</sup>. При неадиабатическом разделении продуктами реакции в основном будут ионы Na и Cl.

<sup>5</sup> Потенциал ионизации Na — 5,1 эв; электронное сродство Cl — 3,8 эв. Отсюда легко найти, что переход электрона от Na к Cl выгоден тогда, когда расстояния между атомами меньше 11 Å.

Реально же предельный случай гетерополярной связи — т. е. ситуацию, когда валентный электрон как бы передан от одного атома к другому, можно вполне надежно отличать от гомеополярной при помощи большого числа различных методов, на которых нам сейчас нет смысла останавливаться.

Как известно, элементы первой группы таблицы Менделеева электроположительны, т. е. они отдают электроны в гетерополярных соединениях, образуя положительные ионы. Для следующих групп электроположительность падает, переходя в электроотрицательность. Соответственно максимально электроотрицательны элементы седьмой группы (галогены), и наиболее характерные гетерополярные соединения образуются при соединении щелочных металлов и галогенов. При этом иногда оказывается, что энергия сродства к электрону элемента седьмой группы больше, нежели потенциал ионизации щелочного металла (например F и Cs). В этом случае и при равновесном разделении молекулы CsF в итоге получается  $Cs^+$  и  $F^-$ . Для определения поведения молекул щелочно-галоидных соединений при адабатическом разделении ниже приведены потенциалы иснизации щелочных металлов и сродство к электрону галоидов:

|                         | Na   | K    | Rb   | Cs   |                          | F    | Cl   | Br   | I    |
|-------------------------|------|------|------|------|--------------------------|------|------|------|------|
| Потенциал ионизации, эв | 5,12 | 4,32 | 4,16 | 3,87 | Сродство к электрону, эв | 4,15 | 3,72 | 3,80 | 3,14 |

Если для двухатомных молекул еще можно провести теоретический квантовомеханический расчет, определяющий характер и степень гетерополярности, то для многоатомных молекул подобная задача, как правило, оказывается слишком сложной. Тем не менее в ряде случаев удается провести расчет и в сложных системах. С другой стороны, богатый экспериментальный материал, накопленный химиками, позволяет составлять так называемые донорно-акцепторные ряды для комплексов, либо для сложных молекул. Один из таких рядов приведен в этой книге.

Очевидно, что при контакте двух разнородных поверхностей поверхностные силы, ответственные за адгезионную связь, в конечном счете определяются химическим строением поверхностей контактирующих тел [2]. Адгезия определяется видом и силой взаимодействия атомов, молекул или функциональных групп, имеющихся на контактирующих поверхностях, причем связь между ними может быть либо ван-дер-ваальсовой, либо химической. Ясно, что химические силы обеспечивают при прочих равных условиях значительно большие значения энергии и силы взаимодействия.

Очевидно также, что без специального анализа конкретных типов соединений нельзя сказать, какая именно связь — гомеополярная или гетерополярная — обеспечит большие значения силы сцепления. Однако в практике гетерополярная связь (в более или менее чистой форме) вообще встречается более часто, чем чисто гомеополярная связь. С другой стороны, в интересующих нас случаях, когда реакция проходит по всей границе раздела, ионная (гетерополярная) связь приводит к ряду специфических эффектов, в результате которых для практика, интересующегося созданием наиболее прочного шва, гетерополярная связь представляет особый интерес.

В этой книге мы рассматриваем свойства адгезионных контактов, которые обусловлены ионной связью или, иначе говоря, передачей электронов от одного из контактирующих тел к другому. Естественно, при этом на границе раздела возникает двойной электрический слой. К систематическому изучению свойств адгезионных контактов, обусловленных ионной связью, мы теперь и переходим. Прежде всего напомним ряд экспериментальных данных, убеждающих нас в значении двойных электрических слоев для явления адгезии.

## § 2. Основные выводы теории электростатической компоненты адгезии

Исследования, проведенные в лаборатории поверхностных явлений ИФХ АН СССР [1], однозначно показали, что двойной электрический слой играет весьма важную и общую роль в явлениях адгезии. Наблюдаемые эффекты невозможно было объяснить, считая, что адгезионная связь вызвана ван-дер-ваальсовыми силами или же силами гомеополярной химической связи. И, наоборот, эти явления легко объяснялись, если учитывать роль двойного электрического слоя в явлениях адгезии.

Из большого числа фактов следует особо выделить следующие.

1. Работа отслаивания пленок по порядку величины достигала  $10^4$ — $10^5$  эрг/ $\text{см}^2$ , превышая на 2—3 порядка энергию химической связи (не говоря уже о ван-дер-ваальсовых силах). При этом совершенно твердо было установлено, что эти высокие значения работы в общем случае нельзя связывать с потерями энергии, обусловленными необратимыми деформациями отслаиваемой пленки.

2. Работа отслаивания пленки сильно зависела от скорости отслаивания (изменялась симбатно скорости).

3. Работа отслаивания существенным образом зависела от давления и рода газа, окружающего образец.

4. После отрыва часто наблюдалась интенсивная электронная эмиссия, причем энергия эмиттируемых электронов достигала десятков и сотен киловольт.

5. Особое место занимают также исследования электрофизических свойств поверхностей герmania при отрыве полимерных пленок, о которых подробно рассказывается в настоящей книге.

Все эти, а также ряд других закономерностей получают непринужденное объяснение, если считать, что отрыв связан с разрушением двойного слоя и работа отрыва есть работа, затраченная на разделение пластин микроконденсатора, возникающего при контакте твердых тел.

Соответствующая феноменологическая теория была развита и она хорошо объяснила наблюдаемые эффекты [1]. При этом, однако, оставался открытый вопрос о причине образования двойного слоя, а также о возможности теоретической оценки плотности зарядов двойного слоя на границе двух данных твердых тел. С другой стороны, как непосредственные измерения, так и косвенные подсчеты на базе использования экспериментальных данных приводили к тому, что плотность зарядов двойного слоя достигает  $10^3$ — $10^4$  CGSE.

Поскольку в макроскопической картине сила взаимодействия поверхностей определяется как сила взаимодействия пластин конденсатора на единицу площади  $F=2\sigma^2$ , где  $\sigma$  — плотность заряда обкладок, такие значения заряда обеспечивают силу притяжения порядка  $10^2$ — $10^3$  кГ/ $\text{см}^2$ . Заметим сразу, что подсчет силы адгезии при помощи макроскопической формулы  $F=2\sigma^2$ , как правило, дает сильно заниженные значения силы. Более подробный анализ этого приближения мы проведем в дальнейшем.

Поскольку теория двойных слоев, возникающих на контакте твердых тел, хорошо разработана для тел с периодической структурой, естественно было использовать эти представления для подсчета электростатической составляющей силы адгезии. Настоящая глава посвящена исследованию этого вопроса и теоретическому выяснению закономерностей адгезии. При этом мы разберем также вопросы, связанные с вычислением плотности зарядов двойного слоя при контакте двух твердых тел с непериодической структурой, а также рассмотрим эффекты, связанные с разрушением двойного слоя. Но прежде чем перейти к систематическому изложению, необходимо сделать несколько важных замечаний общего характера.

### **§ 3. Роль электростатических сил в явлениях адгезии и связь электростатического взаимодействия с химической природой контактирующих тел**

Как уже упоминалось в § 1, с точки зрения практики электростатические силы «лучше» всех остальных типов сил, обуславливающих адгезионную связь. Действительно, электростатические силы сцепления между «обкладками» возникшего на контакте двойного слоя имеют значительно больший радиус действия по сравнению с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и тем более по сравнению с химическими силами гомополярной связи. Поэтому, даже если электростатическая слагающая сила адгезии мала по сравнению с другими составляющими этой силы, вклад электростатических сил в работу адгезии может быть более значителен [1, 2].

Дальнодействующий характер электростатических сил особенно важен, в частности, потому, что может приводить после снятия нагрузки к самозадечиванию возникающих при нагрузке kleевого шва микротрецчин. Иначе говоря, следует ожидать, что, когда в адгезии участвуют электростатические силы, усталостная прочность шва должна быть существенно больше, чем в иных случаях [2]. Большое значение работы адгезии также весьма существенно для прочности kleевого шва. Поэтому, во-первых, электростатическую составляющую силы адгезии следует принимать во внимание, даже если по своей величине она значительно уступает прочим слагающим, и, во-вторых, при прочих равных условиях kleевое соединение должно быть наиболееочно прочно в том случае, когда сцепление обусловлено электростатическими силами [2].

Еще раз обратим внимание на одно широко распространившееся заблуждение. До сих пор иногда приходится слышать, что, утверждая существенную роль электростатических сил в явлениях адгезии, тем самым отказываются от исследований химической природы адгезии [12]. Подобная точка зрения, как уже говорилось, связана с недоразумением. В конечном счете (как подробно разъяснялось ранее в литературе [5, 13]), любое взаимодействие определяется химической структурой тел, и образование на адгезионном контакте двойного электрического слоя есть лишь одно из следствий различия химической природы обоих твердых тел. В случае, когда речь идет о контакте двух тел с периодической структурой, в сущности можно говорить о своеобразном случае гетерополярной связи двух молекул, поскольку с точки зрения физика кристаллы — не что иное как гигантские молекулы. В таком аспекте образование двойного слоя на контакте твердых тел — не что иное как донорно-акцепторная связь двух гигантских молекул [2].

С другой стороны, ввиду того, что специфические свойства поверхности и расположенных на ней функциональных групп могут играть решающую роль в процессах образования двойного слоя, в широком классе случаев двойной слой определяется донорно-акцепторным взаимодействием. В частности, при контакте двух полимеров двойной слой может возникнуть в том случае, если одна из поверхностей насыщена донорными, а другая — акцепторными функциональными группами [2, 13]. Таким образом, исследование роли электростатических сил в адгезии не только не противоречит, но, напротив, непосредственно связано с изучением химической природы контактирующих тел.

### **§ 4. Анализ макроскопического приближения при вычислении силы адгезии**

В дальнейшем мы займемся исследованием силы адгезии, обусловленной возникающим на границе двойным электрическим слоем, причем в основном мы будем использовать макроскопическое приближение плоского конденсатора, в котором двойной электрический слой на границе сред описы-

вается постоянной плотностью заряда  $\sigma$ . Таким образом, вместо дискретной структуры, имеющей место в действительности, вводится некая усредненная характеристика, и вся задача оказывается одномерной (все электрические характеристики изменяются только вдоль оси координат, перпендикулярной границе раздела). Преимущества такого приближения очевидны. Вместо сложной трехмерной задачи мы получаем сравнительно простую одномерную. В пользу этой модели можно сказать и то, что она почти безраздельно господствует и сравнительно хорошо себя оправдывает как в теории электролитов, так и в теории поверхностных свойств полупроводников. Наконец, эта модель бесспорно отражает основные характерные черты процесса образования двойного слоя.

Однако область применимости этой модели имеет вполне определенные границы, которые часто недостаточно учитывают. В частности, как мы сейчас увидим, для нашей задачи модель плоского конденсатора, как правило, приводит к значениям силы адгезии (но не работы) на один—два порядка меньшим, чем есть в действительности.

Действительно, если мы рассматриваем двойной электрический слой как плоский микроконденсатор с плотностью заряда  $\sigma$ , то сила взаимодействия двух разнородных тел равна силе притяжения обкладок конденсатора:

$$F = 2\pi\sigma^2. \quad (2.1)$$

Для простоты мы пренебрегаем здесь множителем  $\epsilon$  — некоторым усредненным значением диэлектрической проницаемости, которое следует учитывать, рассматривая наш микроконденсатор.

Получим теперь выражение для силы, используя несколько более реалистичные представления о структуре двойного слоя. В результате донорно-акцепторной реакции, проходящей по всей поверхности, возникают пары диполей, оси которых в среднем можно считать направленными перпендикулярно границе раздела. Соответственно на каждой из плавкостей возникает дискретная структура положительных и отрицательных зарядов, причем даже если эти структуры не образуют правильной плоской решетки, они коррелированы в том смысле, что отрицательные заряды расположены строго напротив положительных. Если считать поверхности идеальными и однородными, то очевидно также, что решетка диполей образует некую правильную плоскую решетку (паркет). Но это обстоятельство, как и конкретный вид подобной решетки, не очень существенны для нас.

Силу взаимодействия поверхностей на единицу площади можно вычислить по очевидной формуле:

$$F = e \sum_{i, k} E_z(x_i y_k). \quad (2.2)$$

Здесь  $x_i, y_k$  — координаты заряда какой-либо из заряженных плоскостей (для определенности берем ту плоскость, которая несет положительные заряды);  $E_z(x_i y_k)$  — поле, которое создается всеми зарядами другой заряженной плоскости в точке нахождения заряда.

Суммирование идет по всем зарядам, заполняющим единичную площадку. Очевидно далее, что если заряды на каждой из плоскостей образуют правильную паркетную структуру, то на каждый из зарядов одной из плоскостей со стороны другой плоскости действует одно и то же поле. Тогда

$$F = \sigma E_z(x_i y_k). \quad (2.3)$$

Сравнивая (2.3) и (2.1), видим, что в (2.3) вместо  $\langle E \rangle = 2\pi\sigma$  — усредненного поля плоскости с равномерно размазанным зарядом  $\sigma$  фигурирует истинное поле, создаваемое одной из плоскостей в точке нахождения какого-либо из зарядов другой.

Вообще говоря, вычисление поля, созданного какого-либо правильной плоской решеткой зарядов — сравнительно несложная задача электростатики (см., например, [14, 15]). Однако точное решение в действительности

нам не очень нужно. Если вспомнить, что реальная картина явления адгезии исключительно сложна, а также что при сцеплении реальных объектов существенную роль играет неоднородность химических свойств поверхности и что поверхности никогда не бывают идеально плоскими и т. п., то становится ясным, что любая теория должна ставить своей целью вскрыть основные качественные закономерности процесса и дать полукачественные оценки, не претендуя на точный количественный результат. Соответственно любая теория адгезии должна базироваться на анализе простых, но отражающих физическое существо дела моделей, а количественный анализ этих моделей следует проводить не более тщательно, чем этого заслуживает сама модель. В частности, в данном случае можно ограничиться качественным анализом с приближенными оценками.

Очевидно, что если мы имеем плоскую упорядоченную решетку зарядов, характеризуемую двумя векторами элементарной ячейки  $a_1$  и  $a_2$ , то поле в пространстве над решеткой будет представлять некоторую периодическую функцию с теми же периодами  $a_1$  и  $a_2$ . Очевидно также, что по мере удаления от решетки амплитуда колебаний этой функции будет постепенно падать и при  $z \gg a_1, a_2$  (плоскость решетки мы принимаем за плоскость  $xy$ ), поле стремится к полю равномерно заряженной плоскости  $\langle E_z \rangle = 2\pi\sigma$ . Из соображений симметрии ясно также, что компоненты  $E_x$  и  $E_y$  далеко от плоскости равны нулю. Ясно также, что при  $z \sim a_1, a_2$  амплитуда колебаний  $E_z$  ( $xyz$ ) может быть весьма значительна, а поскольку поток поля через любую единичную площадку параллельную плоскости ( $xy$ ), равен  $2\pi\sigma$ , то имеются участки, где  $E_z$  ( $xyz$ ) значительно превышает среднее значение  $2\pi\sigma$ . Заранее очевидно, что при любом данном  $z$  максимальные значения  $E_z$  ( $xyz$ ) осуществляются в точках, лежащих непосредственно над зарядами, а минимальные в тех точках, которые по координатам  $x$  и  $y$  максимально удалены от узлов решетки. Как указывалось выше, точный расчет подтверждает только что нарисованную картину.

Зададимся теперь реальными параметрами двойного слоя, обусловливающего адгезионную связь, и вычислим силу взаимодействия по формулам (2.3) и (2.1) соответственно. Расстояние между зарядами двойного слоя, возникшего в результате химической реакции на поверхности, будем измерять в ангстремах. При подсчете силы, действующей на какой-либо из зарядов, пренебрежем действием всех зарядов противостоящей решетки кроме ближайшего. Очевидно, что при этом мы несколько занижаем результат, но это сейчас не очень существенно. Тогда, согласно (2.3), при расстоянии между плоскостями  $r$  сила взаимодействия на единицу площади равна

$$F = \frac{\sigma e}{r^2} = \frac{Ne^2}{r^2} \approx \frac{23 \cdot 10^{-4} N}{r^2} \text{ (дин)} \quad (2.4)$$

Здесь  $\sigma = Ne$ , где  $N$  — число пар зарядов на единицу площади. Если же использовать формулу (2.1), где фигурирует усредненное поле  $\langle E \rangle = 2\pi\sigma$ , то имеем

$$F = 2\pi\sigma^2 = 1,44 \cdot 10^{-18} N^2 \text{ (дин)} \quad (2.5)$$

Сравним теперь значения силы, определенные по этим формулам для различных плотностей и толщин двойного слоя. Сводка результатов дана в табл. 1. В крайней правой графе таблицы приведено среднее расстояние между зарядами двойного слоя.

Ситуация вполне соответствует сказанному ранее. Рассчитывая силу по формуле (2.4), мы учитывали дискретность двойного слоя, но зато пре-небрегали действием на данный заряд всех зарядов противостоящей плоскости, кроме ближайшего<sup>6</sup>. Поэтому когда среднее расстояние между за-

<sup>6</sup> Напомним еще раз, что учет этого эффекта для правильных плоских решеток представляется собой не слишком сложную задачу [15], и мы не приводим здесь соответствующих формул лишь потому, что качественная картина довольно хорошо описывается нашими приближениями.

Таблица 1

Сила адгезии  $F$  как функция концентрации зарядов двойного электрического слоя  $N$ 

| $N, см^{-2}$ | $F^*, дин$           | $F^{**}, дин$     |                  |                  |                  |                  | $a, \text{ \AA}$ |
|--------------|----------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|              |                      | $r=3$             | $r=5$            | $r=10$           | $r=10^2$         | $r=10^3$         |                  |
| $10^{10}$    | $1,44 \cdot 10^8$    | $2,55 \cdot 10^6$ | $0,9 \cdot 10^6$ | $2,3 \cdot 10^5$ |                  |                  | $10^3$           |
| $10^{11}$    | $1,44 \cdot 10^4$    | $2,55 \cdot 10^7$ | $0,9 \cdot 10^7$ | $2,3 \cdot 10^6$ |                  | $2,3 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^2$   |
| $10^{12}$    | $1,44 \cdot 10^6$    | $2,66 \cdot 10^8$ | $0,9 \cdot 10^8$ | $2,3 \cdot 10^7$ |                  | $2,3 \cdot 10^3$ | $10^2$           |
| $10^{13}$    | $1,44 \cdot 10^8$    | $2,55 \cdot 10^9$ | $0,9 \cdot 10^9$ | $2,3 \cdot 10^8$ | $2,3 \cdot 10^6$ | $2,3 \cdot 10^4$ | $3 \cdot 10$     |
| $10^{14}$    | $1,44 \cdot 10^{10}$ |                   |                  | $2,3 \cdot 10^9$ | $2,3 \cdot 10^7$ | $2,3 \cdot 10^5$ | 10               |

\*  $F = 2\pi\sigma^2$ .      \*\*  $F = \frac{2,3 \cdot 10^{-4} N}{r^2}$ .

рядами двойного слоя много больше его толщины, следует использовать формулу (2.4); когда эти расстояния сравнимы, обе формулы дают приблизительно одинаковые результаты и, наконец, когда среднее расстояние между зарядами двойного слоя много меньше толщины двойного слоя, следует использовать формулу (2.1). В реальных системах, очевидно, могут осуществляться как те, так и другие случаи. Мы видим, что даже при крайне плотных двойных слоях (концентрации зарядов двойного слоя  $N=10^{13}$ ) и при толщине двойного слоя 5 Å формула (2.4) дает существенно большие значения силы адгезии, чем формула (2.1). При этом повторим, что значения силы адгезии, полученные по формуле (2.4), также преуменьшены, поскольку при ее выводе мы пренебрегаем взаимодействием всех зарядов, кроме ближайших.

Хотя в дальнейшем мы в основном будем работать с усредненным распределением заряда, надо помнить, что развиваемая таким образом теория может претендовать на правильность в количественных оценках сил адгезии лишь тогда, когда двойной слой имеет толщину порядка 10—100 Å и выше. Такие (и значительно большие) эффективные толщины поверхностного двойного слоя характерны для поверхности полупроводников. Заметим, однако, что и для полупроводников крайне желательно иметь теорию, учитывающую дискретную структуру приповерхностного двойного слоя, которая весьма существенна не столько для адгезионных, сколько для широкого класса специфически полупроводниковых проблем. Последнее замечание особо актуально для всех задач, связанных с поверхностными состояниями, и в особенности для проблем адсорбции. Основы соответствующей теории развиты в работах [15, 16].

Следует отметить, что традиционная теория поверхности полупроводников имеет ряд существенных недостатков. В частности, использование уравнения Пуассона — Больцмана или, что эквивалентно, приближения самосогласованного поля оправдано далеко не всегда. Как показано в работе [16], это приближение может претендовать на количественные результаты, грубо говоря, лишь тогда, когда в любом участке полупроводника для свободных зарядов выполняются условия Дебая  $e^2/\epsilon <r> \ll kT$ . Здесь  $<r>$  — среднее расстояние между свободными носителями тока. Иными словами, концентрация свободных зарядов нигде не должна быть слишком велика.

Если поверхность полупроводника имеет отличный от нуля потенциал относительно объема и в поверхностном слое возникает слой пространственного заряда, то может оказаться, что в области, близкой к поверхности, условие Дебая не выполняется, хотя оно и справедливо для объема. Хотя в этих случаях для всех расчетов традиционно используется уравнение Пуассона — Больцмана, оно, как говорилось выше, лишь качественно опи-

сывает физическую картину. Однако общие представления о процессах, протекающих в приповерхностных слоях полупроводников, достаточно хорошо согласуются с экспериментом, и потому подобный анализ крайне полезен и для нашей задачи.

Прежде чем перейти к последовательному изложению электронной теории адгезии, мы дадим краткий обзор предшествующих работ.

### § 5. Критический обзор предшествующих работ

Еще в работе Мотта и Кабрера, посвященной теории окисления металлов [17], встречается указание на то, что сила адгезии окисной пленки к металлу может определяться суммарной плотностью заряда на металле (или в полупроводниковой пленке). Однако авторы ограничились общим замечанием, и эти соображения не получили развития. В дальнейшем в работах Скиннера с сотр. [18, 19] было проведено вычисление электростатической компоненты силы адгезии при контакте пленки кристаллического диэлектрика с металлом.

Полученные результаты авторы экстраполировали, в частности, на полимеры и силикаты. Хотя сама по себе экстраполяция (особенно в отношении полимеров) и представляется несколько натянутой, следует отметить, что физическая сущность явления была понята правильно, и цитируемая работа представляет собой первую последовательную попытку применить электронные представления к определению силы адгезии. Экспериментальная часть работы подтвердила, что при контакте металла и полимера образуется достаточно мощный двойной электрический слой, однако, поскольку подобные явления были исследованы нами значительно ранее и более детально [1], эта часть работы не представляет значительного интереса.

Следует подчеркнуть, что хотя работы Скиннера представляют существенную ценность, поскольку в них совершенно правильно намечен путь для определения электростатической компоненты силы адгезии, но однако, расчетная часть работы некорректна [2]. С другой стороны, значительно интереснее рассмотреть более общий случай, а именно, контакт металла — полупроводник, поскольку, если получить в этом случае общее выражение для силы адгезии, тем самым в качестве предельного случая будет охвачен и частный случай контакта — контакт металла — диэлектрик. Поэтому в дальнейшем мы не будем проводить специальное исследование для определения силы адгезии в частном случае контакта металла — диэлектрик и ограничимся только рассмотрением ошибок работы [18].

Наиболее полный критический обзор работ [18, 19] был проведен в диссертации одного из авторов [2]. В дальнейшем анализе мы следуем этой работе.

Источник всех недоразумений в том, что, определяя ход потенциала в пленке диэлектрика, контактирующей с металлом, авторы использовали приближенное решение, предложенное Моттом и Герни [20], в тех случаях, когда это решение неприменимо. Действительно, как будет показано ниже, во-первых, решение Мотта и Герни описывает ход потенциала при контакте бесконечно толстого диэлектрика с металлом и поэтому его нельзя использовать, исследуя контакт с металлом диэлектрической пленки конечной толщины. Во-вторых, решение Мотта и Герни правильно описывает ход потенциала только в тех областях диэлектрика, где падение потенциала (за начало отсчета принимается граница диэлектрика и металла) много меньше контактной разности потенциалов, которой равно суммарное падение потенциала в диэлектрике. Каждого из указанных выше обстоятельств вполне достаточно для того, чтобы решение Мотта и Герни нельзя было использовать при исследовании хода электростатического потенциала в сложной системе типа «сэндвича» (металл — диэлектрик — металл), которую изучали Скиннер с сотр. [18, 19].

Чтобы обосновать приведенную выше критику, в основном для того, чтобы читатель мог проследить характерные черты метода расчета на простейшей модели, мы получим сейчас точное решение, описывающее ход электростатического потенциала в массивном диэлектрике, контактирующем с металлом, и покажем, в каких случаях оно переходит в решение Мотта и Герни. Кроме того, в процессе решения мы подчеркнем, в чем именно отличаются: а) контакт с металлом полубесконечного диэлектрика и б) контакт с металлом диэлектрической пленки конечной толщины.

Итак, определим ход электростатического потенциала и распределение объемного заряда в диэлектрике, контактирующем с металлом. Наиболее естественным было бы исследовать контакт металл — полупроводник с собственной проводимостью и тем самым получить результат и для предельного случая — контакт металл — диэлектрик. При этом, как хорошо известно, характерным параметром, определяющим при прочих равных условиях плотность пространственного заряда в полупроводнике, будет являться разность уровней Ферми в металле и в полупроводнике или, иными словами, разность работ выхода.

В следующей главе будет определена суммарная плотность зарядов «обкладок» двойного слоя и соответственно, сила адгезии для различных случаев контакта полупроводник — металл. Если не учитывать эффекты, связанные с дискретностью, сила адгезии на 1 см<sup>2</sup>, как уже указывалось, определяется тривиальным соотношением

$$F = 2\pi^2 \sigma^2, \quad (2.5')$$

где

$$\sigma = \int_0^l \rho(x) dx. \quad (2.6)$$

и где  $\rho(x)$  — объемная плотность заряда в полупроводнике;  $l$  — толщина полупроводника.

Если пренебречь переходом зарядов при отрыве с одной «обкладки» двойного слоя на другую, то при отрыве полупроводника от металла между разделяемыми поверхностями будет действовать постоянная сила  $F$ . Разрушение двойного слоя и соответственное уменьшение силы адгезии происходит, во-первых, благодаря разряду сквозь зазор между разделяемыми телами за счет туннельного эффекта, а во-вторых, ввиду стекания зарядов с уже оторванных участков на те, которые еще находятся в контакте, и последующей рекомбинации (практически, конечно, невозможно осуществить идеальный случай одновременного отрыва по всей поверхности). Эти факторы в дальнейшем учитываться не будут. Что касается туннельного эффекта, то сравнительно нетрудно показать, что его роль при разрушении двойного слоя на границе металл — полупроводник относительно невелика (см. гл. IV). Произвести учет стекания зарядов, естественно, значительно сложнее, однако, поскольку мы рассматриваем случай запорного слоя с малой проводимостью, можно надеяться, что при расчете силы пренебрежение этим фактором также несущественно. Сейчас же, поскольку мы хотим сравнить строгое решение с решением Мотта и Герни, мы воспользуемся тем подходом к задаче, который предложен этими авторами.

Мотт и Герни полагают, что в зоне проводимости свободного диэлектрика практически отсутствуют электроны. Тогда концентрация электронов в диэлектрике у границы с металлом определяется выражением

$$N_0 = \int_0^\infty \frac{N(E) dE}{\exp((E - \varphi + \chi)/kT) + 1}. \quad (2.7)$$

Здесь  $\varphi$  и  $\chi$  — соответственно уровень Ферми металла и расстояние от дна зоны проводимости диэлектрика до вакуума — красная граница фотоэффекта (начало отсчета  $\varphi$  и  $\chi$  можно выбрать произвольно; удобнее всего, пожа-

луй, выбрать энергию электрона в вакууме);  $N(E)$  — плотность уровней в зоне проводимости диэлектрика;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $E$  — энергия электрона, отсчитываемая от дна зоны проводимости.

Как известно,

$$N(E) = 4\pi \left( \frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2}$$

и, поскольку  $(\varphi - \chi) \gg kT$ ,

$$N_0 \approx 2 \left( \frac{2\pi m^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{(\varphi - \chi)}{k T} \right). \quad (2.8)$$

Здесь  $\hbar$  — постоянная Планка;  $m^*$  — эффективная масса электрона в зоне проводимости.

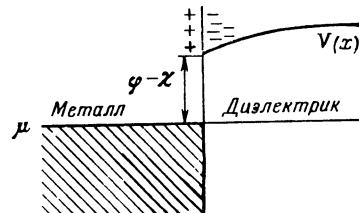


Рис. 1. Зонная схема контакта диэлектрика и металла

Зонная схема для контакта диэлектрика и металла представлена на рис. 1.

Как известно, чтобы определить ход потенциала и суммарную плотность заряда в диэлектрике, следует проинтегрировать уравнение Пуассона — Больцмана, которое, как легко показать, в нашем случае имеет вид

$$\frac{d^2N}{dx^2} = \frac{4\pi N_0 c^2}{\epsilon} \exp(-V/kT), \quad (2.9)$$

где  $V$  — потенциальная энергия электрона;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость диэлектрика.

На решение уравнения (2.5) накладываются следующие граничные условия:

$$V(0) = 0, \quad W(\infty) = V_k; \quad (2.10)$$

$$\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=\infty} = 0. \quad (2.11)$$

Здесь  $V_k$  — разность работ выхода металла и диэлектрика, или (с точностью до множителя  $e$ ) контактная разность потенциалов.

Решая уравнение (2.9), Мотт и Герни полагают

$$V_k = \infty.$$

При этом уравнение интегрируется элементарно и  $V$  имеет вид

$$V = 2kT \ln \left( \frac{x}{x_0} + 1 \right), \quad (2.12)$$

где

$$x_0 = \left( \frac{2\pi N_0 e^3}{\epsilon k T} \right)_0^{-1/2}.$$

Как видно, при  $x \rightarrow \infty$  потенциальная энергия логарифмически расходится, что, как уже говорилось, само по себе указывает на некорректность решения в области больших  $x$ . Предположение, что  $V_k = \infty$ , связано с допущением, использованным ранее. А именно, это утверждение соответствует принятому положению, что в зоне проводимости свободного диэлектрика концентрация электронов проводимости равна нулю. Действительно, считая, что концентрация электронов проводимости равна нулю, мы тем самым утверждали, что уровень Ферми электронного газа в диэлектрике находится

бесконечно глубоко от дна зоны проводимости и соответственно бесконечно велико его расстояние от уровня Ферми в металле или, что то же, контактная разность потенциалов бесконечна. Однако естественно, как во всякой физической задаче, бесконечность носит условный характер, и во избежание ошибок следует четко представлять себе, в каком смысле используется это понятие.

Считая, что концентрация электронов в зоне проводимости диэлектрика на границе с металлом равна  $N_0$ , Мотт и Герни тем самым допустили, что собственная концентрация электронов проводимости в объеме диэлектрика много меньше  $N_0$ , или что уровень Ферми в свободном диэлектрике расположжен значительно дальше от вакуума (и соответственно от дна зоны проводимости), чем уровень Ферми в металле. Отсюда, кстати, ясно, что решение Мотта и Герни пригодно лишь в тех случаях, когда работа выхода для диэлектрика существенно больше работы выхода для металла. В тех случаях, когда это условие выполняется, приближение, использованное в [11], вполне разумно, и в этом смысле можно полагать, что уровень Ферми электронного газа в диэлектрике расположен бесконечно глубоко от дна зоны проводимости. Однако, если нас интересует ход электростатического потенциала во всей толще диэлектрика, уже нельзя полагать  $V_k = \infty$ . Это мы сейчас покажем.

Уравнение (2.9) с граничными условиями (2.11) и (2.12) легко интегрируется. Первый интеграл (2.9) имеет вид

$$\frac{1}{2} \left( \frac{dV'}{dx} \right)^2 = \frac{2}{x_0^2} e^{-V'} + C. \quad (2.13)$$

Здесь  $V' = V/kT$  — безразмерная потенциальная энергия электрона;  $C$  — постоянная интегрирования.

Учитывая, что при  $x \rightarrow \infty$   $dV'/dx \rightarrow 0$ , имеем

$$C = -\frac{2}{x_0^2} e^{-V'}$$

и (2.13) принимает вид

$$\frac{dV'}{dx} = +\frac{2}{x_0} \sqrt{e^{-V'} - e^{-V_k}}. \quad (2.14)$$

Поэтому

$$\int_0^{V'(x)} \frac{dV'}{\sqrt{e^{-V'} - e^{-V_k}}} \approx \frac{2}{x_0} x. \quad (2.15)$$

В соответствии с предположением Мотта и Герни ( $V_k = \infty$ ) в формуле (2.13) следует положить  $C = 0$ . Поэтому, как видно из (2.14) и (2.15), их решение хорошо описывает ход потенциала в диэлектрике в той области, где  $V(x) \ll V_k$ . И напротив, в области, где  $V(x) \gtrsim V_k$ , решение, предложенное в работе [11], непригодно.

Интеграл в левой части (2.15) находится без труда. При вычислении проще всего воспользоваться подстановкой

$$U = \exp \left( \frac{V' - V'_k}{2} \right). \quad (2.16)$$

В результате вычисления получим

$$\exp \left( \frac{V' - V'_k}{2} \right) = \sin \left\{ e^{-V'_k/2} \left( \frac{x}{x_0} + e^{-V'_k/2} \arcsin e^{-V'_k/2} \right) \right\}. \quad (2.17)$$

Разлагая правую часть (2.17) в ряд, легко видеть, что при  $V'_k \rightarrow \infty$  (2.17) принимает вид

$$e^{-V'/2} \approx \left( \frac{x}{x_0} + 1 \right). \quad (2.18)$$

Иными словами, в этом случае, как и следовало ожидать, мы получаем решение Мотта и Герни [см. (2.3)].

Если же изучается контакт с металлом диэлектрика конечной толщины  $l$ , то задача существенно усложняется. Вместо граничных условий (2.10) и (2.11) уравнение (2.9) имеет тогда граничные условия:

$$V(0) = 0, \quad (2.19)$$

$$\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=l} = 0. \quad (2.20)$$

При этом  $V(l)$  — неизвестная величина, отнюдь не равная  $V_k$ . Мы не будем решать сейчас эту задачу, имея в виду следующую главу, где аналогичная задача решена для более общего случая контакта металл — полупроводник. По этим же мотивам мы не будем использовать полученное решение для вычисления электростатической составляющей силы адгезии при контакте металл — диэлектрик.

Из сказанного ясно, что, определяя ход потенциала и соответственно силу адгезии в системе металл А — прослойка диэлектрика — металл В (разные буквы показывают, что металлы различны по своей природе), никоим образом нельзя использовать приближенное решение (2.12). Следует указать, что в работе [17] исследовалась еще более сложная система, а именно: металл А — диэлектрик В — диэлектрик С — металл D. Поэтому, естественно, используя решение (2.12), авторы пришли к ошибочным и физически неразумным результатам.

Следует отметить, что в дальнейшем Скиннер [19] более корректно исследовал ход потенциала в системе металл А — диэлектрик — металл В. Однако, во-первых, и эта работа не свободна от погрешностей, на которых ввиду их частного характера не стоит останавливаться, а во-вторых, в ней не проводится прямое определение электростатической составляющей силы адгезии. В заключение необходимо, однако, подчеркнуть, что, несмотря на ошибки в математическом анализе, работа [18], безусловно, имеет существенное значение, поскольку в ней впервые проводится вычисление электростатической компоненты силы адгезии на базе зонной теории твердого тела и тем самым намечен весьма плодотворный путь для дальнейших исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин, Н. А. Крстова. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949.
2. В. П. Смилга. Кандидатская диссертация. М., ИФХ АН СССР, 1961.
3. В. П. Смилга. Докл. АН СССР, 138, 1147 (1961).
4. В. П. Смилга, Б. В. Дерягин. Сб. «Клей и технология склеивания». М., Оборонгиз, 1960, стр. 7.
5. B. V. Derjaguin, V. P. Smilga. J. Appl. Phys. 38, 4609 (1967).
6. Е. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 29, 94 (1955).
7. И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. ЖЭТФ, 37, 229 (1959).
8. И. Е. Дзялошинский, Л. П. Питаевский. ЖЭТФ, 36, 1797 (1959).
9. М. Л. Левин, С. М. Рытов. Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. М., «Наука», 1967.
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М., ГИТТЛ, 1957.
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
12. А. А. Берлин, В. Е. Басин. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969.
13. В. П. Смилга. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., Изд-во АН СССР 1961, стр. 76.
14. Г. А. Мартынов, В. П. Смилга. Коллоидн. ж., 27, 250 (1965).
15. И. С. Жигулева, В. П. Смилга. ФТТ, 19, 173 (1972).
16. В. Н. Горелкин, В. П. Смилга. Электрохимия, 2, 492 (1966).
17. N. Cabrera, N. E. Mott. Reports on progress in physics, 12, 163 (1948).
18. S. M. Skinner, R. L. Savage, I. E. Rutzler. J. Appl. Phys., 24, 438 (1953).
19. S. M. Skinner, R. L. Savage, I. E. Rutzler. J. Appl. Phys., 25, 1055 (1954); 26, 498 (1955); S. M. Skinner, J. Gaynor. Plast. Techn., 1, 626 (1955); Rubb. World, 132, 626 (1955).
20. H. Momm, P. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., ИЛ, 1950.

## Г л а в а III

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОАДГЕЗИОННЫХ И ЭЛЕКТРОКОГЕЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ НАРУШЕНИИ АДГЕЗИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И РАЗРУШЕНИИ КРИСТАЛЛОВ

### § 1. Введение

Электрические явления, относимые к области статического электричества, весьма распространены в природе, производственных условиях и быту. Они могут проявляться, в частности, в виде явления разряда с характерными его признаками, т. е. свечением, излучением звуковым и ультразвуковым, наконец, излучением радиоволн в том случае, если окружающей средой является воздух или иной газ при нормальном или несколько пониженном давлении. Описанию и интерпретации этих явлений посвящено большое число работ (см., например, [1]). Тем не менее нельзя считать, что природа их раскрыта до конца.

Существенно отметить, что в разряде принимают участие электроны и ионы, имеющиеся в окружающей среде и создающие условия для возникновения лавинного разряда. Инициаторами же этого процесса являются электроны, ранее принадлежавшие самому твердому телу и эмитируемые при нарушении контакта между двумя твердыми телами или же при раздроблении твердого тела, истирании его поверхности и других процессах диспергирования. Очевидно, электроны, способные дать начало лавинному разряду, должны обладать достаточно высокими энергиями для того, чтобы иметь возможность ионизовать молекулы газа, с которыми они сталкиваются.

Электроны низкой энергии, наблюдающиеся в эффекте Крамера (экзоэлектронная эмиссия), не могут вызвать лавину и быть инициаторами разряда. Экзоэлектронная эмиссия, как правило, является следствием воздействия комплекса различных факторов на твердое тело: теплового и светового возбуждения, химической реакции, облучения и лишь в какой-то мере механического воздействия (механического разрушения, деформации, истирания поверхности). Возможно, что это обстоятельство мешает разработке четких представлений о механизме экзоэлектронной эмиссии. В большинстве случаев этот процесс представляет собою термо- или фотостимулированную эмиссию или результат химической реакции (что не является предметом специального рассмотрения в настоящей работе).

Один из параграфов настоящей главы посвящен обнаруженной Карасевым, Кротовой, Дерягиным [2] эмиссии быстрых электронов, проявляющейся в высоком вакууме при нарушении адгезионной связи, разрушении кристаллов и явлениях возникновения ювелирных поверхностей. Это явление не случайно, оно естественно вытекает из исследований электрической слагающей адгезии и было предсказано. Действительно, если моделировать адгезионное соединение схемой, аналогичной схеме конденсатора, то при разделении его обкладок следует ожидать возникновения в зазоре сильных электрических полей, обусловленных зарядами противоположного знака разделяемых поверхностей. На определенных стадиях этого процесса осуществляется нейтрализация зарядов, которая может происходить различными путями: по механизму газового разряда, туннельного эффекта, утечки по закону Ома.

При быстром отрыве на воздухе нейтрализация осуществляется в основном за счет газового разряда с развитием в газовом зазоре лавинного процесса. В случае нарушения адгезионного контакта в вакууме лавинная

ионизация в газовом зазоре маловероятна и разряд будет идти за счет иного механизма, лежащего в основе пробоя вакуума [3]. Этот механизм включает в качестве инициирующего акта вырывание электронов с поверхности, несущей отрицательный заряд под влиянием поля в зазоре, достигающего значений  $10^7$  в/см, т. е. за счет разновидности автоэлектронной эмиссии. Вырванные электроны, разгоняясь тем же полем до высоких значений энергии, могут вызвать вторичные процессы выбрасывания ионов, число которых увеличивается при последовательных процессах разгона полем, что и приводит к пробою вакуума.

Феноменологические наблюдения электрических явлений при расщеплении слюды были проведены в работе Обреимова [4], который наблюдал также определенную зависимость механической прочности от давления газа. Автор рассматривал эти явления как побочные, основной же его задачей являлось определение поверхностной энергии твердого тела (слюды) механическим методом. Выводы автора о возможности применения этого метода носили предварительный характер, но породили серию последующих работ.

С появлением теории электрической компоненты адгезии, а затем весьма обстоятельных и систематических экспериментальных исследований как адгезии, так и электрических явлений при расщеплении слюды и других кристаллов появилась возможность установить тесную связь между адгезионной прочностью твердых тел и электрическими явлениями, наблюдающимися при механическом разрушении. В частности, специально поставленные эксперименты подтвердили связь между энергиями электронов, эмитируемых при нарушении адгезии стекла и полимера, и механической прочностью адгезионного соединения.

Энергия наиболее быстрых электронов при нарушении адгезионной связи имеет порядок десятков килоэлектрон-вольт, при раскалывании кварца она достигает сотен килоэлектрон-вольт. Постановка опытов была такова, что определенные в эксперименте скорости относились к электронам, вырываемым тогда, когда разноименно заряженные поверхности были уже разведены на достаточно большое расстояние, при котором не все электроны, вырываемые с одной поверхности, улавливаются противоположной. Принимая во внимание что спад послеэмиссии со временем подчиняется степенному закону, начальная скорость электронов, вырывающихся с поверхности, могла быть еще значительно выше. Опыт свидетельствует о том, что даже в процессе послеэмиссии (на ее первых стадиях) электроны способны засвечивать чувствительную пластинку (применяемую для целей электронографии), давая характерные изображения свежеобразованной поверхности [2, 3].

Все указанные особенности явления позволяют рассматривать его как самостоятельное, имеющее своеобразную природу и обусловленное свойством свежеобразованных поверхностей в вакууме без специальной стимуляции испускать электроны, сообщая им высокую энергию.

В последнее время были проведены новые исследования в области автоэмиссии ювенильных поверхностей и вместе с тем определились пути дальнейшего развития этого направления.

Наряду с определением скоростей электронов изучается и интенсивность эмиссии в процессе отрыва, деструкции или деформации пленок в связи с механическими характеристиками процесса и факторами, оказывающими на них существенное влияние. Другое перспективное направление основывается на возможности получения снимков в результате воздействия электронов на чувствительные пластиинки. Эти снимки (увеличенные в несколько раз) позволяют судить об электрической топографии эмитирующих участков (и отсюда о распределении заряженных центров), выявлять зоны предразрушения, судить о характере вторичных структур полимера. Весьма заманчивой является перспектива получения увеличенного изображения эмитирующей поверхности, однако решение этого вопроса сталкивается с большими экспериментальными затруднениями. Можно представить себе, что

поверхность свежерасколотого в вакууме кристалла диэлектрика ведет себя как эмитирующая поверхность металла в эмиссионном микроскопе.

В настоящее время широко развернулись исследования интенсивности этой эмиссии с помощью вторичного электронного умножителя с открытым входом. Эти определения производятся с одновременной регистрацией механических усилий в адгезиометре, конструкция которого предусматривает осуществление не только отрыва пленок, но и механические операции истирания, деформации, производимые с различной скоростью. Наконец, еще одним перспективным направлением в этой области является исследование химической активности свежеобразованной (путем отрыва, раскалывания, расщепления и т. п.) поверхности и причин, обусловливающих эту активность, которую обычно необоснованно связывают только с отсутствием загрязнений. Однако если задача состоит в рассмотрении механизма химических реакций, протекающих на ювенильной поверхности, то нельзя не принять во внимание того обстоятельства, что эти реакции протекают на излучающей поверхности.

Опыт показывает, что реакции полимеризации в газовой среде мономера, контактирующего со свежеобразованной излучающей поверхностью, протекают по следующей схеме: излучение генерирует свободные радикалы в объеме мономера, которые затем инициируют рост цепи, т. е. полимеризацию мономера в объеме или привитую полимеризацию на излучающей поверхности. Можно подсчитать, что радиационный эффект, достигаемый электронами, генерируемыми в единичном акте нарушения адгезии, сопоставим с действием электронов, полученных в ускорителе и обладающих энергиями порядка  $1 \text{ MeV}$  и мощностью дозы  $150 \text{ rad/sec}$  при действии источника в течение суток. Эффект радиационного действия электронов объясняется концентрированием энергии в тонком приповерхностном слое, тогда как энергия от внешних источников проникает в объем. Преимущество действия электронов, эмиттируемых ювенильными поверхностями, заключается еще и в том, что они не вызывают деструкции облучаемого ими вещества в объеме.

Отсюда вытекает возможность практического применения явления эмиссии быстрых электронов в области механохимии и управления механохимическими процессами.

## **§ 2. Нейтрализация зарядов двойного электрического слоя в процессе отрыва путем газового разряда**

Различными авторами экспериментально наблюдалось явления электрического разряда при отслаивании пленок полимеров от твердой подкладки, материалом которой мог являться металл, диэлектрик или полупроводник. Аналогичные явления наблюдаются также в производственных условиях, например при разматывании кинопленки с большой скоростью. В последнем случае происходит разделение двух полимеров: пленки эфира целлюлозы и слоя светочувствительной желатины, на которой разряд оставляет свой след в виде ветвистого (или иной формы) отпечатка. Эти и другие аналогичные явления послужили одним из исходных моментов для развития теории электрической компоненты адгезии, которая выдвигает два основных положения:

1. В большинстве случаев сопротивление отслаиванию от подложек эластичных пленок невозможно интерпретировать без учета электрического притяжения разделяемых при отрыве обкладок двойного слоя, возникающего на поверхности контакта.

2. Образовавшийся двойной слой разрушается в процессе отслаивания пленки с участием различных механизмов нейтрализации разноименных зарядов. Нейтрализация зарядов лимитирует затрату работы на отслаивание пленки. Если отслаивание происходит достаточно быстро, то более медленный процесс поверхностной проводимости не играет существенной роли.

и нейтрализация зарядов двойного слоя осуществляется за счет газового разряда. В этом случае закономерности газового разряда, в частности закон Пашена, определяют работу быстрого отслаивания пленки.

Следующие экспериментальные факты [5] подтвердили эти положения:

А. Сильновыраженная зависимость работы отрыва от скорости отрыва, давления и рода газа (в согласии с законом Пашена).

Б. Высокая плотность зарядов возникающего при контакте двойного электрического слоя.

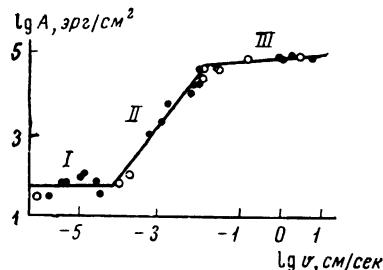


Рис. 2. Зависимость работы отрыва от скорости (адгезиограмма отрыва нитроцеллюлозы от стекла)

В. Изменение величины адгезии под влиянием факторов, ионизирующих окружающую среду, и, следовательно, облегчающих нейтрализацию зарядов двойного слоя при отрыве.

#### Газоразрядные явления в процессе отрыва

Если рассматривать зависимость работы отрыва  $A$  от скорости (рис. 2), то можно обнаружить на соответствующей адгезиограмме  $\lg A = f(\lg v)$  три прямолинейных участка (I—III). Опыт показывает, что газоразрядные явления наблюдаются в области отрыва, соответствующей только участку III.

Удельная работа  $A$ , затраченная на отрыв, может быть приравнена энергии конденсатора при разведении его обкладок:

$$A = \frac{2\pi\sigma_0^2}{D} h = \frac{V^2}{8\pi h}, \quad (3.1)$$

где  $h$  — расстояние между обкладками конденсатора;  $V$  — потенциал;  $D$  — диэлектрическая проницаемость среды (в большинстве случаев, следовательно, можно считать  $D=1$ );  $\sigma_0$  — плотность зарядов двойного слоя.

Таким образом, при больших скоростях  $v$  величина  $A$  должна приближаться к предельному значению.

Наличие газового разряда при нарушении адгезии подтверждается следующими экспериментальными фактами.

Применимость к наблюдаемым явлениям известного закона Пашена, найденного им экспериментально и затем теоретически обоснованного Таундсендом [6].

Генерирование радиоволн в процессе отрыва.

Закон Пашена в общей форме выражает зависимость потенциала зажигания разряда  $V_k$  от произведения давления газа  $p$  на газоразрядный промежуток  $h_k$  и относится обычно к процессам, протекающим между двумя электродами при наложении внешнего поля. При повышении напряжения изменяется величина тока в межэлектродном пространстве, обусловленная увеличением скорости электронов. Это происходит до тех пор, пока не будет достигнута пороговая величина напряжения и не наступит пробой газа (самостоятельный разряд). Этому процессу (по теории Таундсенда) соответствует образование электронных лавин в межэлектродном пространстве, так как электроны в этой области напряжений набирают на длине свободного пробега достаточно энергии для того, чтобы вызвать массовую ионизацию молекул газа при неупругих столкновениях с ними.

Разрядный потенциал  $V_k$  зависит от условий свободного пробега электронов и длины газового промежутка между электродами, на котором образуется проводящий мостик. Согласно теории,  $V_k$  зависит не от величины  $p$  и  $h_k$  в отдельности, а от их произведения:

$$V_k = \frac{Bph_k}{C + \ln(ph_k)}. \quad (3.2)$$

Здесь  $B$  и  $C$  — константы, определяемые природой газа.

Кривая Пашена имеет минимум, причем форма и положение его также зависят от природы газа. Оптимальные условия для пробоя в минимуме

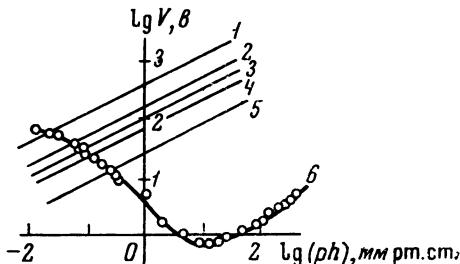


Рис.3. Графический расчет поверхностной плотности электризации с помощью кривой Пашена (поливиниловый спирт — стекло в атмосфере аргона)

Прямые 1—5 — зависимости разности потенциалов на обкладках двойного электрического слоя, рассчитанные по работе отрыва при постоянном давлении среды, равном:  
10 мм рт. ст. (1), 50 (2), 100 (3), 175 (4) и 760 (5); 6 — кривая Пашена ( $V$  — в вольтах,  $h$  в мм)

кривой объясняются, согласно теории, тем, что при  $h = h_{\min}$  достигается оптимальное давление, соответствующее такой длине свободного пробега, при которой будет осуществляться максимальное число столкновений электронов с молекулами газа, вызывающее ударную ионизацию.

Если производить отрыв пленки от подкладки при постоянном заданном  $p$ , т. е. изменять расстояние  $h$  между обкладками конденсатора от  $h_0$  до  $h_k$ , то потенциалы в зазоре будут возрастать, пока не достигнут значений разрядного потенциала  $V_k$ , соответствующего разрядному промежутку  $h_k$ . Этот процесс может быть выражен уравнением прямой с угловым коэффициентом, равным  $1/2$ , если представить уравнение конденсатора в виде

$$V^2 = 8\pi \frac{A_0}{p} (ph) \quad (3.3)$$

или

$$2 \lg V = \lg \frac{8\pi A_0}{p} + \lg (ph). \quad (3.4)$$

Здесь  $V$  и  $ph$  — переменные.

Применяя графический метод расчета, т. е. строя кривую Пашена и прямую уравнения в логарифмическом масштабе на одном графике, можно найти  $V_k$  и  $h_k$  как координаты точки, в которой прямая пересекается с кривой Пашена (рис. 3). Отсюда могут быть рассчитаны также напряженность поля в зазоре  $E$  и поверхностная плотность электризации  $\sigma$ .

Эксперименты с нитроцеллюлозой для воздуха ( $p = 760$  мм рт. ст.) дают  $A = 1,2 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>2</sup>. Проводя на графике соответствующую прямую, по точке ее пересечения с кривой Пашена определяют следующие значения:  $h_k \approx 1 \cdot 10^{-4}$  см,  $E \approx 5 \cdot 10^7$  в/см,  $V_k \approx 5 \cdot 10^3$  в,  $\sigma \approx 1,3 \cdot 10^4$  CGSE. Проверка применимости закона Пашена была произведена также для поливинилового спирта и эфиров целлюлозы при отрыве их от стекла. Работа отслаивания на единицу площади  $A$  определялась по уравнению

$$A = \frac{Pg}{b} (1 - \cos \alpha), \quad (3.5)$$

где  $P$  — груз;  $b$  — ширина отрываемой полоски;  $\alpha$  — угол отрыва.

В работе [7] было показано, что явление разряда наблюдается при достижении какой-то определенной индивидуальной для каждого полимера скорости отрыва, составляющей в среднем от десятых долей до нескольких

сантиметров в секунду. Принимая это во внимание, мы условно обозначили работу адгезии  $A_0$  при скорости 1 см/сек как величину, соответствующую области применимости закона Пашена, и использовали ее в качестве характеристики «прочности прилипания» различных полимеров.

Работа отслаивания является функцией скорости отрыва  $v$ , поэтому для характеристики адгезии в данных условиях применяется не случайная точка, а вся кривая  $A = f(v)$ .

Адгезиограммы  $\lg A = f(\lg v)$  в области больших скоростей представляют собой систему параллельных прямых, располагающихся по мере понижения давления все выше одна над другой.

Наблюдающиеся закономерности достаточно стичливы и подтверждают электрическую теорию адгезии, если принять во внимание сложность явлений, сопровождающих процесс отрыва.

Рассчитывая величину разрядных потенциалов и разрядных промежутков при помощи кривой Пашена, можно обнаружить, что с понижением давления эти величины значительно возрастают (так, например,  $h$  возрастает от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  см). Рост разрядного промежутка объясняется увеличением свободного пути пробега ионов при разрежении; для осуществления достаточного числа столкновений и нарастания лавины потребуются, следовательно, более высокие потенциалы.

Известно, что разрядный потенциал между металлическими электродами меняется в зависимости от рода газа при прочих равных условиях. Отсюда можно сделать вывод, что так как работа быстрого отрыва  $A$  связана с разрядным потенциалом, то изменение газовой среды должно также оказать влияние на  $A$ . Были проведены соответствующие опыты в атмосфере аргона, азота и воздуха. Величины  $A_0$ , определенные из адгезиограмм при  $p = 150$  мм рт. ст., оказались следующими: в аргоне  $7 \cdot 10^3$ , в азоте  $2 \cdot 10^4$  и на воздухе  $6 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>2</sup>.

Понижение адгезии полимера в аргоне определенно указывает на то, что на величину адгезии влияет именно изменение характера разряда. Так как аргон при обычных температурах не адсорбируется, то этот эффект никак нельзя объяснить иными причинами.

При помощи кривой Пашена можно рассчитать и сравнить между собой величины поверхностной плотности электризации  $\sigma$  для различных случаев.

Величины  $\sigma$  для каждого полимера довольно хорошо воспроизводятся. Значения  $\sigma$  при контакте с металлом оказались равными для пленок полихлорвинала  $3 \cdot 10^3$ , гуттаперчи  $1 \cdot 10^4$ , нитроцеллюлозы  $8 \cdot 10^3$  и ацетилцеллюлозы  $4 \cdot 10^3$  CGSE. Так как  $\sigma$  является постоянной, характеризующей данную систему, и не зависит от условий разряда при отрыве, если только последний протекает достаточно быстро, то сравнение величины  $\sigma$  при отрыве одного и того же полимера в различных газах может служить проверкой электрической теории адгезии. Так как для каждого газа имеется своя экспериментальная кривая Пашена, характеризующая разряд между (металлическими) плоскопараллельными электродами, то расчеты должны производиться по кривым соответствующих газов.

Следует отметить, что непосредственное измерение истинной плотности двойного электрического слоя на границе раздела двух твердых тел представляет собою сложную задачу, поскольку значительная часть первоначального заряда, образующегося при разъединении поверхностей, нейтрализуется по механизму газового разряда или электропроводности, причем этот процесс зависит от скорости отрыва.

В работе [8] показано, что условия, в которых нейтрализация зарядов газовым разрядом затруднена, обеспечиваются уменьшением толщины слоя диэлектрика (пленки полимера). Эксперимент проводился в системе сталь — нитроцеллюлоза — ртуть. Заряд, возникающий при отрыве (сливе ртути), измерялся баллистическим гальванометром. Уменьшение толщины пленки полимера увеличивало емкость конденсатора, образованного пленкой на стали, и при быстром сливе ртути создавались условия, в которых заряд

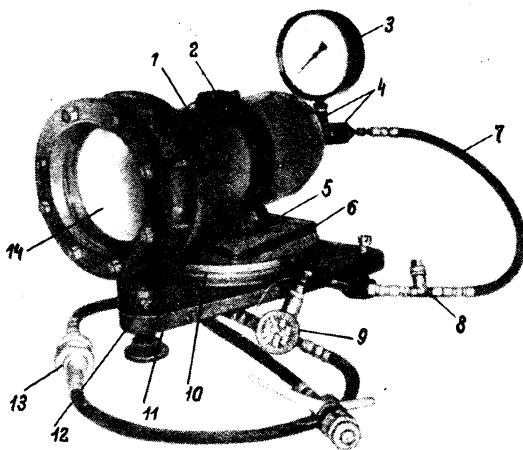


Рис. 4. Прибор для определения адгезии при высоких давлениях

- 1 — корпус;
- 2 — скоба;
- 3 и 9 — манометры;
- 4 — входной штуцер;
- 5 — уровни;
- 6 — подставка для уровней;
- 7 — шланг высокого давления;
- 8 — предохранительный клапан;
- 10 — вращающийся диск;
- 11 — станина;
- 12 — установочные винты;
- 13 — фильтр для очистки газа от водяных паров;
- 14 — смотровое стекло (оргстекло)

измерялся без потерь. Расчет критической толщины пленки, при которой нейтрализация газовым разрядом затруднена, был произведен, исходя из предположения подчинения газоразрядных явлений в рассматриваемом случае закону Пащенко. Измерения, проведенные на границе нитроцеллюлоза — ртуть, позволили получить значения  $\sigma$  порядка  $10^8$  CGSE, что находится в соответствии с теорией.

Кривая Пащенко имеет, как известно, левую и правую ветви, соответствующие области низких и высоких давлений. Весьма интересно было бы выяснить, наблюдается ли зависимость  $A_0 = f(p)$  также в области высоких давлений, где  $V_k$  растет вследствие уменьшения длины свободного пробега электронов.

Опыты проводились при помощи адгезиометра, помещенного в камеру высокого давления. Адгезиометр был снабжен устройством, частично вынесенным за пределы камеры и позволяющим определять начальный и конечный моменты отрыва пленки от пластинки.

Внешний вид прибора показан на рис. 4.

Опыт показывает, что работа отрыва в этой области также зависит от давления. Уже визуально можно убедиться, что груз, мгновенно отрывающий пленку в атмосферных условиях, в камере высокого давления в течение многих часов не нарушает адгезионного контакта.

Из рис. 5 следует, что прямые, выражающие зависимость  $\lg A = f(\lg v)$ , располагаются тем выше, чем больше давление в рабочей камере, где производится отрыв.

На рис. 6 изображена кривая, характеризующая зависимость работы отрыва  $A_0$  от давления при скорости  $v = 1$  см/сек. Можно видеть, что зависимость  $A_0 = f(p)$  нелинейна, причем  $A_0$  нарастает более резко, чем  $p$ .

#### Таблица 2

#### Электрические характеристики адгезии

| Система                        | $p, atm$ | $V, \text{с}$    | $h \cdot 10^4, \text{см}$ | $\sigma \cdot 10^{-8}, \text{CGSE}$ |
|--------------------------------|----------|------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Стекло — каучуковая композиция | 1        | $3,0 \cdot 10^3$ | 2,0                       | 4,03                                |
|                                | 5        | $6,2 \cdot 10^5$ | 0,25                      | 0,66                                |
|                                | 50       | $3,4 \cdot 10^6$ | 0,81                      | 1,12                                |
|                                | 90       | $3,4 \cdot 10^6$ | 0,48                      | 1,90                                |
| Стекло — ПВХ                   | 1        | $3,8 \cdot 10^3$ | 1,65                      | 6,01                                |
|                                | 30       | $3,5 \cdot 10^5$ | 1,13                      | 0,75                                |
|                                | 50       | $4,2 \cdot 10^6$ | 0,10                      | 1,12                                |

Отсюда следует, что при повышении давления в правой ветви кривой Пашена пересекающие ее прямые должны располагаться выше. Это означает, что разрядные потенциалы растут с повышением давления, как это следует из теории. Рассчитанные на основании экспериментальных величин

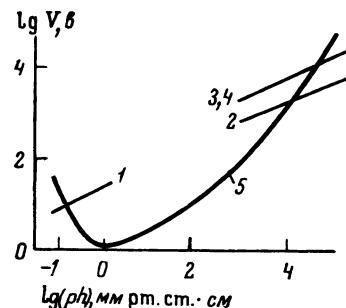


Рис. 5. Зависимости разности потенциалов на обкладках ДЭС, рассчитанные по работе отрыва пленок каучук + канифоль от стекла при давлениях: 1 атм (1), 5 атм (2), 50 атм (3) и 90 атм (4); 5 — кривая Пашена

$p$  и  $A_0$  значения разрядных потенциалов  $V$ , разрядных промежутков  $h$  и поверхностной плотности электризации  $\sigma$  помещены в табл. 2.

Относительное постоянство величины поверхностной плотности электризации также является подтверждением существования электрической составляющей адгезии, так как  $\sigma$  является константой, зависящей от химического строения компонентов адгезионной пары.

Приведенные данные вполне согласуются с теорией, подтверждая применимость закона Пашена также для области высоких давлений.

Как уже было сказано, на основании определения работы адгезии при известном давлении, пользуясь соответствующим методом расчета [7], можно получать сведения о величине разрядных потенциалов и напряженности поля в зазоре, что представляет большой интерес в связи с проблемой возникновения статического электричества в технологических процессах.

В отдельном опыте для гуттаперчи и поливинилхлорида (полимеров, подчиняющихся закону Пашена и обнаруживающих резко выраженную зависимость работы отрыва от давления воздуха) была исследована связь между появлением разрядов и давлением воздуха. Было обнаружено, что для гуттаперчи наиболее благоприятствует свечению при отрыве понижение давления до 10 мм рт. ст., в то время как пленки поливинилхлорида дают яркое свечение уже при 20 мм рт. ст., а также и при дальнейшем понижении

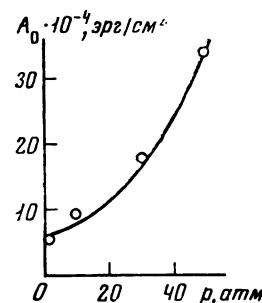


Рис. 6. Зависимость  $A_0 = f(p)$  для системы ПВХ — стекло

давления до  $10^{-1}$  мм. При  $p=10^{-3}$  мм рт. ст. свечение при отслаивании пленок обычно исчезает. При испытании ряда других полимеров наблюдалась те же закономерности. В дальнейшем опыты проводились при давлении около  $5 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. [8].

При исследовании различных полимеров — полихлорвинала, гуттаперчи, каучука, бензилцеллюлозы, ацетилцеллюлозы — на стеклянной подкладке был обнаружен в известных интервалах скоростей разряд, сопровождающийся более или менее интенсивным свечением голубовато-серого

или зеленого цвета. Наиболее яркое свечение зеленого цвета было обнаружено у полихлорамила и бензилцеллюлозы, значительно более слабое голубовато-серое — у гуттаперчи, а также ацетилцеллюлозы. У ряда полимеров при скоростях отрыва меньше  $10^{-2}$  см/сек свечения не наблюдается. Исключение представляет полихлорамил, у которого при отрыве от стекла с очень малой скоростью  $10^{-5}$  см/сек можно наблюдать искорки, ярко вспыхивающие через каждые 2—4 сек. С повышением скорости до  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  см/сек наблюдается свечение в виде отдельных вспышек, подобных облаку или вееру, как у полихлорамила, так и у других исследовавшихся полимеров, кроме гуттаперчи. С дальнейшим повышением скорости (до нескольких сантиметров в секунду) отдельные вспышки сливаются, образуя непрерывную светящуюся более или менее широкую полосу вдоль границы отрыва (табл. 3).

Таблица 3

Условия возникновения электрического разряда в вакууме  $10^{-1}$  мм рт. ст.  
при отрыве пленок полимеров от стекла

| Система                  | Скорость отрыва, см/сек | Работа отрыва, эрг/см <sup>2</sup> | Характер разряда   |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------------|--|
| Бензилцеллюлоза — стекло | $7 \cdot 10^{-4}$       | $4 \cdot 10^4$                     | Свечения нет   |
|                          | $4,2 \cdot 10^{-4}$     | —                                  | То же  |
|                          | $2,1 \cdot 10^{-3}$     | —                                  | »  |
|                          | $1,4 \cdot 10^{-2}$     | —                                  | Слабое свечение в виде узкой полосы вдоль границы отрыва             |
|                          | 5                       | $2 \cdot 10^6$                     | Широкая светящаяся полоса, непрерывный разряд                        |
|                          | 7,5                     | —                                  | То же  |
| Ацетилцеллюлоза — стекло | $2,5 \cdot 10^{-2}$     | $9 \cdot 10^3$                     | Слабые периодические вспышки в виде искры                            |
|                          | 1,25                    | $4 \cdot 10^4$                     | Непрерывный разряд, свечение малой интенсивности                     |
| Гуттаперча — стекло      | $2,3 \cdot 10^{-2}$     | $5 \cdot 10^4$                     | Свечения нет   |
|                          | $5,3 \cdot 10^{-2}$     | —                                  | То же  |
|                          | $1,5 \cdot 10^{-1}$     | $1 \cdot 10^5$                     | Очень слабое свечение  |
|                          | Не определена           | $1,4 \cdot 10^6$                   | Слабое непрерывное свечение вдоль границы отрыва серо-голубого цвета |
| Полихлорамил — стекло    | $1,1 \cdot 10^{-5}$     | $5,9 \cdot 10^4$                   | Периодические вспышки в виде зеленоватых искр через каждые 2—4 сек   |
|                          | $2,4 \cdot 10^{-2}$     | —                                  | Периодические вспышки  |
|                          | $4,7 \cdot 10^{-1}$     | —                                  | Вначале периодические вспышки, затем непрерывный разряд              |
|                          | 2,7                     | $1 \cdot 10^6$                     | Непрерывный разряд, свечение в виде широкой полосы, оттенок зеленый  |

В работах Мамбетова и сотр. [9] были исследованы интенсивность и спектры свечения при нарушении адгезии различных систем (полимер — стекло, полимер — металл, полимер — полимер). Опыты производились в темноте в вакуумной камере при давлении нормальном и пониженном до нескольких миллиметров и скоростях отрыва ниже 50 см/сек, так как в этих условиях свечение особенно хорошо выражено. Детектором светового излучения разряда служил фотоэлектронный умножитель, расположенный на расстоянии нескольких сантиметров от кварцевого окошка камеры. Интенсивность свечения, так же как и адгезия исследовавшихся систем, оказывается зависящей от скорости отрыва. Это говорит о существовании отчетливой взаимосвязи между адгезией и интенсивностью свечения газового разряда при нарушении адгезионного контакта. Определение  $\mathcal{J}$  для различных систем может рассматриваться как новый метод характеристики адгезии в заданных условиях окружающей среды. Рис. 7 наглядно демонстрирует снижение интенсивности свечения в высоком вакууме в атмосфере различных газов.

Было проведено [9] определение закономерности свечения при отрыве липкой ленты (на основе каучука с добавлением канифоли) от поверхности модифицированного фторопласта, причем исследовался характер спектров в зависимости от природы функциональных групп, привитых к его поверхности. В опыте осуществлялся непрерывный процесс создания и нарушения адгезионного контакта, сопровождаемый генерацией, накоплением и дисипацией статических зарядов на поверхности. Показано, что газовый разряд на воздухе происходит при напряженности поля около  $10^3$ — $10^4$  в/см.

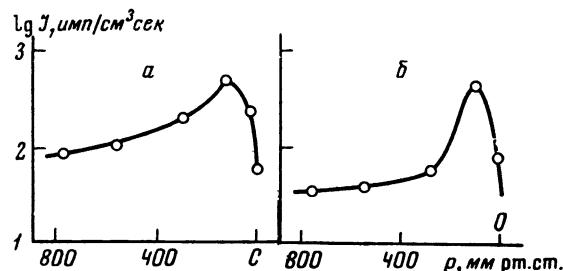


Рис. 7. Зависимость интенсивности газоразрядного свечения ( $J$ ) при нарушении адгезии от давления в воздухе (a) и аргоне (б)

Интенсивность свечения при скорости отрыва 150 см/сек достигает предельного значения через промежуток времени, зависящий от природы компонентов адгезионной пары. Это предельное значение сохраняется в течение 10 час при постоянных условиях окружающей газовой среды.

При скоростях  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  см/сек у ряда полимеров отрыв носит скачкообразный характер, т. е. происходит отдельными участками. В среднем вакууме этот процесс сопровождается прерывистым свечением, вспышками.

Для объяснения этих явлений принимается, что при отрыве разъединяются элементарные участки; в образующейся при этом щели разности потенциалов между ее стенками возрастают до тех пор, пока не достигнуты значения разрядного потенциала, после чего наступает газовый разряд, сопровождающийся вспышкой, в результате этого участок поверхностей длиной  $L$  (в направлении, перпендикулярном границе отрыва) оказывается разряженным и сразу же отрывается; далее процесс возобновляется так, что акты разряда и отрыва сменяются периодически.

Пользуясь как вспомогательным графиком кривой Пашена, можно для данного давления воздуха рассчитать величину разрядного промежутка. Зная среднюю скорость отрыва и время, протекающее между отдельными вспышками, можно рассчитать также среднюю длину разряжаемых участков  $L$  для различных полимеров. В табл. 4 представлена зависимость этой длины от условий опыта.

Таблица 4

Длина разряжаемого участка  $L$  при отрыве полимеров от стекла  
(расчет по числу вспышек)

| Система                  | $p$ , мм рт. ст.    | $v$ , см/сек        | $L$ , мм          |
|--------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| Ацетилцеллюлоза — стекло | $4,7 \cdot 10^{-1}$ | $2,5 \cdot 10^{-1}$ | 7,5               |
| Поливинилхлорид — стекло | $5,7 \cdot 10^{-1}$ | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
|                          | $8,9 \cdot 10^{-1}$ | $2,5 \cdot 10^{-1}$ | 3                 |
| Гуттаперча — стекло      | 12                  | $2,1 \cdot 10^{-1}$ | 11                |
|                          | 21                  | 1,0                 | 15                |

Длину разряжаемого участка можно также вычислить по «длине волны» колебаний напряжения. Эта величина при отрыве на воздухе со скоростью  $10^{-3}$  см/сек соответствует нескольким миллиметрам (табл. 5).

Таблица 5

Длина разряжаемого участка  $L$  при отрыве полимеров от стекла (расчет по числу полных колебаний напряжения при  $p=760$  мм рт. ст.)

| Система                 | $v$ , м/сек   | $L$ , мм      |
|-------------------------|---|---------------|
| Нитроцеллюлоза — стекло | $7 \cdot 10^{-3}$   | 4,2           |
| Гуттаперча — стекло     | $7 \cdot 10^{-3}$   | 4             |
| Каучук — стекло         | $1,6 \cdot 10^{-4}$<br>$2 \cdot 10^{-3}$<br>$2,5 \cdot 10^{-2}$ | 4<br>2,3<br>3 |

Скиннер, Севедж и Рутцлер [10] экспериментально подтвердили, что при контакте металла и полимера образуется достаточно мощный двойной электрический слой, разрушение которого в атмосферных условиях приводит к появлению во внешней цепи четко выраженного электрического импульса, регистрируемого электронным осциллографом.

Однако трактовка экспериментальных результатов содержала ряд ошибок, в частности, благодаря тому, что авторы не учитывали рекомбинацию зарядов двойного электрического слоя при возникновении газового разряда, неизбежного при проведении испытаний на воздухе и учтенного в теоретической части настоящей монографии. Кроме того, как уже отмечалось, для определения хода потенциала в пленке диэлектрика, контактирующего с металлом, авторы работы [10] неправильно применили приближенное решение, предложенное Моттом и Герни [11].

Электронные представления были использованы также в работе Кабрера и Мотта [12], рассматривавших адгезию окисной пленки к металлу в предположении, что она определяется суммарной плотностью заряда на поверхности раздела металл — полупроводник. К описываемому кругу явлений относится также работа Вильямса [13], исследовавшего характеристики газового разряда при отслаивании пленок полимера от стекла под действием внутренних напряжений.

Отрыв пленки полимера от стекла в работе [13] производился следующим образом. Полимер синтезировали в герметическом сосуде из пирекса, помещенном в масляную баню при  $125^\circ\text{C}$ . После полимеризации, продолжавшейся от 24 час до 14 дней, сосуд вынимали из масляной бани. После охлаждения системы полимер отслаивали от стенок сосуда под действием упругих напряжений, возникающих в пленке. При этом наблюдались разряды и излучение видимого света. В качестве исходных продуктов полимеризации применяли мономеры винилового ряда.

Для исследования газоразрядных явлений при отслаивании пленки использовали методику и аппаратуру, обычно применяемую при анализе распределения частиц по энергиям. Исследуемую систему полимер — стекло заключали в светонепроницаемую камеру и помещали на верхнюю часть анализатора. Фольга, приклеенная к сосуду из пирекса, в который помещали образец, служила рефлектором. Процесс полимеризации инициировали термически. В опытах в качестве исходного мономера применяли винилтолуол и стирол. Определяли счет фонов в присутствии образца: полимера и активатора.

Дискриминатор, употреблявшийся в опытах, имел четыре канала, посредством которых осуществляли дифференциальный счет, пятый же канал давал интегральный счет всех импульсов. Мерой эмиссии служил потенциал фотоумножителя, помещенного на выходе четвертого канала. Потенциал мог регулироваться в пределах от 510 (сильные вспышки) до 800 в (слабые вспышки). Аппаратура калибровалась с помощью кристалла  $\text{NaJ}$  и источника  $^{60}\text{Co}$ .

За первоначальный резкими выбросами следует общий спад интенсивности вспышек. Наибольшее число импульсов падает на импульсы с малой

амплитудой. Интенсивность свечения достаточна для того, чтобы засвечивать фотопластинку. Спектр свечения состоял из двух полос, расположенных в желто-зеленой области видимого света. Автор считает, что электроны, эмитируемые поверхностью полимера под действием сильных электрических полей, возникающих при отслаивании пленки, бомбардируют стекло, вызывая его люминесценцию, проявляющуюся в наблюдаемых спектрах. При этом, по мнению автора, механизм отслаивания пленок полимера согласуется с положениями развитой нами теории адгезии.

Систематическое исследование спектров и кинетики адгезиолюминесценции было в последнее время проведено Мамбетовым и Князевой [9] для полимеров с различными функциональными группами, привитыми на поверхности фторопласта. Так как длительность свечения в единичном акте нарушения адгезионной связи соответствует весьма малым значениям порядка  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  сек, то для исследования спектров люминесценции удобнее пользоваться методами, в которых осуществляется трение качения с целью увеличить длительность свечения.

Трение качения можно рассматривать как процесс последовательного установления и нарушения адгезионного контакта между компонентами пары трения, что соответствует мгновенному возникновению и нарушению двойных слоев на границе раздела. При разделении электрических зарядов возникают большие разности потенциала и наблюдаются газоразрядные явления. Интенсивность газоразрядного свечения в условиях трения качения при постоянной скорости процесса достигает через определенный промежуток времени постоянного значения, причем колебания интенсивности свечения указывают на прерывистый характер разрядов, происходящих на отдельных микроучастках.

На основании анализа полученных данных можно сделать ряд выводов.

Существует зависимость между величиной адгезии и интенсивностью свечения при нарушении адгезионной связи с различными скоростями.

Свежеобразованные поверхности при нарушении адгезионной связи и трении качения обнаруживают явление послесвечения. Спад интенсивности послесвечения определяется проводимостью компонентов адгезионной пары.

Расшифровка спектра излучения, наблюдаемого при нарушении адгезионного контакта, дает возможность классифицировать «собственное» излучение твердого тела и «несобственное» излучение газового разряда. Основной вклад дает «несобственное» излучение, причем наблюдается совпадение спектра свечения, сопровождающего нарушение адгезии, и спектра искрового разряда.

Адсорбция поверхностно-активных веществ значительно уменьшает интенсивность свечения и послесвечения при трении качения. Это обстоятельство имеет большое значение для борьбы с проявлениями статического электричества на производстве и в быту.

### *Излучение радиоволн при нарушении адгезии*

Свечение, наблюдающееся при отрыве пленок полимеров и при разрушении кристаллов, нельзя рассматривать как однозначное доказательство наличия газового разряда. Действительно, можно предположить, что свечение вызвано возникновением возбужденных состояний молекул твердого тела.

Строгим доказательством наличия газового разряда в каждом исследуемом случае является сопутствующее отрыву излучение радиоволн. Этот эффект был обнаружен в работах [14], что привело к постановке комплексных исследований электрических и электромагнитных явлений, возникающих при разрушении твердых тел и нарушении адгезионной связи. Схема регистрации радиоизлучения представлена на рис. 8. Детектором электромагнитных колебаний служит внутренняя ферритовая или внешняя телескопическая антenna радиоприемного устройства, сигналы с которой пода-

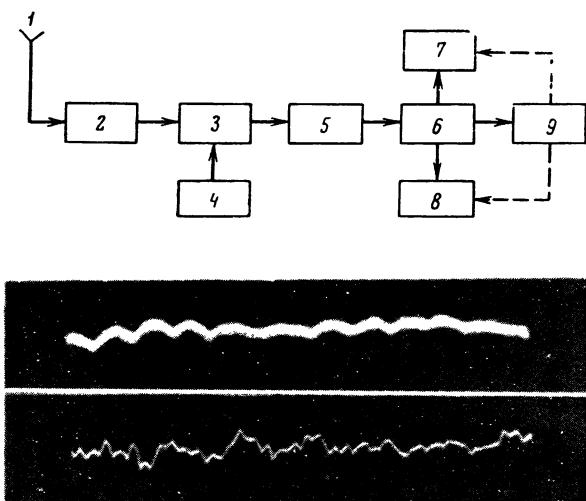


Рис. 8. Схема регистрации электромагнитного излучения при нарушении адгезионного контакта двух твердых тел

- 1 — приемная антенна;
- 2 — входные цепи;
- 3 — смеситель;
- 4 — гетеродин;
- 5 — усилитель;
- 6 — детектор;
- 7, 8 — осциллографы (импульсный и шлейфовый);
- 9 — магнитофон

Рис. 9. Отслаивание липкой ленты (композиция каучуков) от поверхности полиэтилентерефталата

Сверху — свечение, регистрируемое ФЭУ. Внизу — радиоизлучение, принятое антенной

ются на осциллограф или записываются на магнитную ленту. Эксперимент проводили в помещении, стены которого были экранированы. Акустические колебания записывали на магнитную ленту через микрофон магнитофона и затем воспроизводили на осциллографе. Отрыв пленок полимеров производили на адгезиометре с задаваемой скоростью.

Электромагнитные колебания и радиоволны возникают при определенной пороговой скорости отслаивания, соответствующей области применимости закона Пашена (отсутствие скоростной зависимости адгезии полимеров). Радиоизлучение имеет импульсный характер (рис. 9). При отрыве пленок индивидуальных полимеров по сравнению с пленками композиций наблюдается значительно более узкий спектр. Радиодиапазон и форма импульсов зависят от химической природы отрываемых поверхностей.

Причиной радиоизлучения является газоразрядный процесс в образующемся зазоре между отрываемыми поверхностями, где возникает своеобразный ускоритель благодаря существованию полей высокой напряженности. Электрон, ускоряясь полем, набирает достаточную скорость для ударной ионизации встречных молекул и образования лавин положительных и отрицательных ионов, т. е. газоразрядной микроплазмы. Движение частиц в плазме является причиной возникновения колебаний различных частот от акустических до радиочастот с длиной волны порядка дециметров.

Таким образом, радиоизлучение в описываемых экспериментах можно рассматривать как непосредственное доказательство возникновения газового разряда при нарушении адгезионного контакта. Одновременно этот эффект служит индикатором газоразрядного процесса.

#### *Остаточные заряды поверхностей после отрыва*

Экспериментируя с отрывом пленок различных высокополимеров (гуттаперчи, каучука, нитроцеллюлозы и др.) от стекла, металла и других поверхностей, можно было неоднократно наблюдать электризацию поверхностей, обусловленную остающимся и постепенно рассеивающимся зарядом, после того как основная его часть нейтрализовалась путем газового разряда, сопровождаемого электромагнитным излучением.

Определения величины остаточного заряда разъединяемых поверхностей в атмосферных условиях производились следующим образом.

Из тонкой гибкой проволоки приготавливали рамку, которую можно было подвешивать к крючку торсионных весов. Рамку помещали на поверхность

стеклянной пластиинки и внутрь наливали определенное количество раствора полимера. После пленкообразования рамку с пленкой отслаивали определенным грузом и подвешивали на крючке весов. Приближая к пленке отрицательный заряд, можно было наблюдать отталкивание, что несомненно указывает на присутствие отрицательного заряда на поверхности пленки.

Для определения величины заряда разъединенные участки стекла и пленки сближались до тех пор, пока между ними не возникало притяжение, силу которого определяли с помощью торсионных весов.

Расчет величины заряда производили по формуле абсолютного электрометра Томсона:

$$\theta = \sqrt{\frac{FS}{2\pi}}, \quad (3.6)$$

где  $\theta$  — заряд;  $F$  — сила, необходимая для отрыва;  $S$  — площадь (все величины в единицах CGSE).

Если образцы были приготовлены в одинаковых условиях, то кривые зависимости работы отрыва и остаточного заряда от скорости обнаруживают симбатный ход. При больших скоростях отрыва наблюдается значительно большее наэлектризование поверхностей. Заряд поверхности рассеивается за больший или меньший промежуток времени, причем спадание его происходит не плавно, а скачками.

Остаточный заряд поверхности после отрыва можно определять также с помощью лампового электрометра (рис. 10). Принцип действия его заключается в следующем: неоновая лампочка, включенная в цепь анода радиолампы 6К7, является индикатором анодного тока. К сетке пентода подпаяна широкая металлическая пластина. Если к этой пластине подносится отрицательно заряженная поверхность, то в силу электростатической индукции на пластине наводится положительный заряд, а на сетке — отрицательный, который запирает лампу. При этом ток в цепи анода прекращается и неоновая лампа гаснет. Аналогичная картина наблюдается при удалении от металлической пластины положительно заряженной поверхности.

Для определения величины остаточного заряда использовался также струнный электрометр [15].

Таблица 6

Влияние скорости отрыва  $v$  на остаточный заряд поверхности  $\theta$

| Система                               | $v$ , см/сек | $A, 10^4$<br>эр/см | $\theta \cdot 10^4$ , CGSE |
|---------------------------------------|--------------|--------------------|----------------------------|
| Полистирол(+) — натуральный каучук(—) | 0,01         | 2,6                | 1,1                        |
|                                       | 0,03         | 5,0                | 2,3                        |
|                                       | 0,65         | 11,0               | 9,5                        |
|                                       | 1,20         | 13,0               | 20,0                       |
| Целлофан(—) — натуральный каучук(+)   | 0,01         | 3,0                | Поверхность не заряжена    |
|                                       | 0,25         | 20,0               |                            |
|                                       | 1,10         | 22,0               | 3,9                        |
| Ацетобутиральцеллюлоза(—) — стекло(+) | 0,01         | 5,6                | 1,2                        |
|                                       | 0,35         | 8,7                | 9,1                        |
|                                       | 1,00         | 20,3               | 36,0                       |

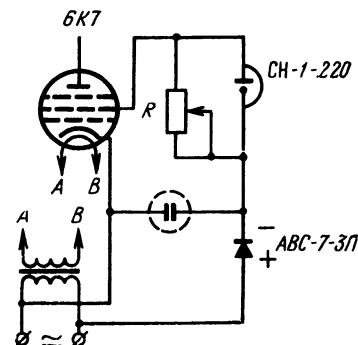


Рис. 10. Схема лампового электрометра

При исследовании электризации поверхностей отрыва в зависимости от скорости разрушения адгезионного контакта (условий нейтрализации двойного слоя), обнаружено, что в случае отрыва индивидуальных полимеров величина остаточного заряда на свежеобразованных поверхностях растет с увеличением скорости отрыва (табл. 6).

Явление остаточного заряда поверхности полимеров, наблюдаемое в результате разъединения контакта между поверхностями при нарушении адгезии или трения, проявляется в электризации поверхностей и возникновении статического электричества, наблюдавшихся во многих технологических процессах. Это нежелательное явление часто приводит к браку и даже к несчастным случаям. Вследствие этого вопрос о повышении скорости стекания зарядов приобретает особую важность в практическом отношении. Этот процесс подчиняется эмпирическому уравнению

$$\theta = \theta_0 t^{-b}, \quad (3.7)$$

где  $\theta$  — заряд по истечении времени  $t$ ;  $\theta_0$  и  $b$  — константы.

Величина  $\theta_0$  зависит от химической природы полимера. Установлено, что полистирол способен удерживать заряды весьма длительное время, порядка дней и больше. Можно считать, что подобные поверхности обладают квазиэлектретными свойствами. Скорость стекания зарядов зависит от способности полимеров поглощать воду, следовательно, от их гигроскопичности, а также от окружающей среды. Быстрое стекание зарядов достигается при введении в пленку полимера так называемых антистатиков.

### *Закономерности отрыва пленок полимеров в жидкостях средах*

Для изучения влияния внешней среды на работу отрыва производился отрыв пленок высокополимеров от стекла в различных жидкостях, в которых исследовавшиеся полимеры, например каучук и гуттаперча, не набухают. При отслаивании пленки граница отрыва смачивается исследуемой жидкостью. Таким образом, отрыв производят не в воздухе, а в жидкой среде. Следует учесть, что жидкость, внедряясь в зазор, проявляет расклинивающее давление. Первоначально высокие значения работы отрыва для пленки гуттаперчи резко падают при добавлении к границе отрыва жидкости. Были исследованы следующие жидкости; спирты изоамиловый и этиловый, ацетон и вода (табл. 7).

Таблица 7

Отрыв пленок гуттаперчи и каучука от стекла в жидкой среде\*

| Среда             | $v \cdot 10^3$ ,<br>см/сек<br>(для<br>гутта-<br>перчи) | Среда             | $v \cdot 10^3$ ,<br>см/сек<br>(для<br>каучу-<br>ка) |
|-------------------|--|-------------------|---|
| Изоамиловый спирт | 10,5   | Вода              | 1,8   |
| Вода              | 12   | Ацетон            | 6,0   |
| Ацетон            | 15,9   | Изоамиловый спирт | 10,6  |
| Этиловый спирт    | 114  | Этиловый спирт    | 23,8  |

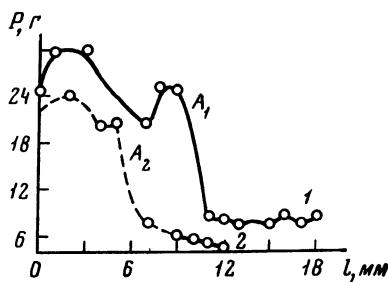
П р и м е ч а н и е. Прочность прилипания характеризуется скоростью отрыва при постоянной отрывающей нагрузке; адгезия для гуттаперчи составляет 2550, для каучука 1400  $\text{эр}/\text{см}^2$ .

Влияние внешней жидкой среды можно наблюдать также при постепенном отрыве пленки с одновременной регистрацией напряжения. Отрыв твердой пленки от подкладки в газах носит вообще колебательный характер, что отчетливо заметно при исследовании изменений напряжения в процессе отрыва. Добавление капли воды к границе отрыва не только резко уменьшает напряжение отрыва, но одновременно сглаживает колебания (рис. 11).

Описанное выше уменьшение работы отрыва твердых тел в различных жидкостях связано с образованием промежуточного жидкого слоя между двумя твердыми поверхностями. Особый интерес может представлять исследование специального случая, при котором отрыв производится в водном растворе электролита. Можно предположить, что при этом определяющее влияние будет иметь электростатическая слагающая расклинивающего давления, зависящая от перекрытия двойных ионных слоев.

Рис. 11. Характер колебания напряжения  $P$  при отрыве пленок полимеров в жидкостях средах

1 — спирт этиловый;  
2 — вода;  $A_1$  и  $A_2$  — точки, соответствующие изменению среды, в которой происходит отрыв;  $l$  — длина оторванной полосы



Вирличем [16] была разработана чувствительная методика для исследования адгезионной связи полимер — металл в жидкой среде. Показано, что долговечность kleевых соединений металлов в водных средах обусловлена физико-химическим взаимодействием компонентов композиции клея с жидкой средой. Составы kleевых композиций, обеспечивающие оптимальную прочность склеивания при нормальной температуре на воздухе, как правило, не обеспечивают максимальной стойкости kleевых соединений в водных средах.

Основные положения электрохимии находят соответствующее отражение в процессах разрушения адгезионной связи в жидкостях средах. Резкая интенсификация катодного процесса растворения металла, т. е. сдвиг pH среды в сторону кислой реакции оказывает сильное разрушающее действие на стойкость адгезионной связи полимер — металл. Сильнокислая среда обладает интенсивными разрушающими свойствами; слабощелочная среда по разрушительным свойствам близка к дистиллированной воде, но сильно щелочная среда также оказывает разрушающее действие, которое зависит от состава адгезива и рода металла (табл. 8).

Таблица 8

Скорость отрыва  $v$  пленки гуттаперчи от стекла под действием постоянной нагрузки в растворах электролитов различной концентрации

| Концентрация, N | $v \cdot 10^3$ , см/сек |                   |                   |
|-----------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
|                 | KCl                     | BaCl <sub>2</sub> | FeCl <sub>2</sub> |
| 0,001           | —                       | —                 | 23,7              |
| 0,01            | 18,5                    | 18,5              | 17,2              |
| 0,1             | 18,0                    | 26,2              | 14,5              |
| 0,5             | 13,3                    | 18,1              | —                 |
| 1,0             | 12,7                    | 16,6              | —                 |

Помимо интенсификации катодного процесса, скорость разрушения kleевого соединения может зависеть также от природы аниона электролита.

Наличие небольшого количества органических кислот в щелочной среде замедляет процесс разрушения адгезионной связи, из чего можно заключить, что недиссоциированные молекулы органических кислот благодаря своей адсорбционной активности обладают ингибирующим свойством.

### Действие ионизирующих излучений на адгезию

Нейтрализация зарядов двойного электрического слоя облегчается при наличии ионизирующих агентов в окружающей среде, что уменьшает работу отрыва. Опыты проводились в потоке озонированного воздуха, достаточно слабом для того, чтобы он не мог способствовать отрыванию пленки. При этом наблюдается снижение адгезии, особенно отчетливо заметное при больших скоростях отрыва. Остаточный заряд поверхности также оказывается пониженным, это совершенно естественно, если принять во внимание увеличение проводимости окружающей среды. В дальнейших опытах с теми же объектами исследовалось действие на работу адгезии изотопа тория и лучей Рентгена. Следует заметить, что применяемые источники могут ионизовать не только окружающую среду, но и поверхность раздела двух твердых тел. Так, например, при отрыве в присутствии изотопа тория прочность прилипания несколько снижается, если препарат находится на расстоянии 10 см от границы отрыва. Но если ампула находится на близком расстоянии (2–3 мм) от границы отрыва, то прочность прилипания повышается.

При облучении границы отрыва рентгеновскими лучами также наблюдается в некоторых случаях значительное повышение прочности прилипания [17]. Эффект выражен более резко для гуттаперчи и слабее — для каучука. Эти явления обусловлены следующими причинами, действующими в противоположных направлениях:

- а) ионизация окружающей среды облегчает нейтрализацию зарядов двойного слоя;
- б) ионизация слоев обоих тел, прилегающих к поверхности контакта, может повысить плотность зарядов образующегося двойного слоя.

Для того чтобы разделить наблюдаемые явления, эксперимент был поставлен таким образом, что образцы облучались перед отрывом, само же определение прочности прилипания проводилось в обычных условиях. Отрыв производился спустя 5–10 мин после облучения. Прочность прилипания проходит через максимум в зависимости от времени облучения. Эти данные были подтверждены многократной проверкой. Прохождение через максимум наблюдается во всех случаях, однако, его положение не воспроизводится (рис. 12).

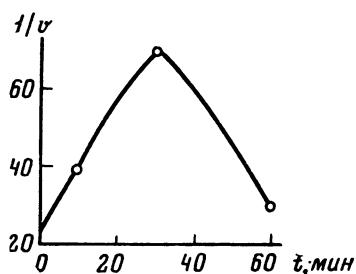


Рис. 12. Изменение прочности прилипания, оцениваемого по скорости отслаивания  $u$  в зависимости от времени облучения рентгеном (гуттаперча — стекло)

Прочность прилипания определялась через различные промежутки времени после облучения. Действие лучей Рентгена сохраняется некоторое время. Однако через 15 час эффект исчезал полностью у всех исследованных образцов. Таким образом, эффект повышения прочности прилипания при кратковременном облучении оказывается обратимым. Это дает право утверждать, что в рассматриваемом случае воздействию излучения подвергается только поверхность раздела, и вполне логично объяснение этого явления как результата изменения плотности зарядов двойного электрического слоя.

Согласно представлениям Френкеля [18], в случае соприкосновения двух диэлектриков одного контакта еще мало для возникновения электрических явлений, так как у диэлектриков отсутствуют свободные электроны. Освобождение электронов может быть достигнуто в результате ионизации

пограничных слоев, например, лучами Рентгена. Этот процесс завершается образованием двойного электрического слоя. В нашем случае конденсатор возникает уже в период пленкообразования, а лучи Рентгена только способствуют его достройке. Снижение прочности при длительном облучении объясняется деструкцией материала.

Дальнейшие наши опыты имели целью выяснить действие проникающих излучений (электроны, рентген) на адгезионную способность предварительно облученного стекла. При этом создаются центры окрашивания и даже возникают дефекты в виде разрывов и полостей в объеме материала. Однако обработанное таким образом стекло не обнаруживает никакого изменения адгезионной прочности. Это служит доказательством того, что проникающее излучение не затрагивает поверхностных свойств и вследствие этого не может влиять на адгезию. В опытах же, описанных выше, излучение, проникая в объем, действовало на поверхность раздела полимер — подкладка (двойной электрический слой) и вызывало эффекты изменения адгезионной прочности. Исследование изменений адгезии системы полиэтилен — алюминий под действием  $\gamma$ -излучения показывает зависимость этой величины от дозы облучения. Авторы наблюдали максимум адгезии, соответствующий определенным значениям доз, что является следствием изменений структуры под действием облучения.

#### *Получение адгезионного контакта действием внешнего электрического поля*

Развитая теория предполагает возможность получения адгезионной связи путем наложения внешнего электрического поля. Подобный эффект, состоящий в том, что в системе полупроводник — диэлектрик или металл — диэлектрик путем наложения внешнего электрического поля осуществляется сцепление, оцениваемое по статическому трению между поверхностями, носит название эффекта Джонсон — Раббека. Усилие, необходимое для разъединения поверхностей, симметрично приложеному напряжению, при снятии напряжения сцепление нарушается. Приложенный потенциал имеет порядок величины, соответствующий нескольким киловольтам.

В опытах [19] создавался адгезионный точечный контакт, не нарушающийся после снятия поля. Было предложено несколько вариантов метода. В одном из них точечный контакт создавался с помощью стальной иглы, расположенной на расстоянии 1—3 см от пленки, наложенной на металлическую подкладку, служившую вторым электродом. На иглу подавался потенциал порядка десятков киловольт, затем игла перемещалась по поверхности, осуществляя электростатическое сшивание пленки с подложкой. С целью ускорения процесса можно было вместо одной иглы взять систему расположенных над пленкой игл. Уменьшение размеров площади адгезионного контакта уменьшает вероятность возникновения на ней дефектов в виде воздушных пузырьков и других вкраплений.

Адгезионный контакт, осуществленный действием внешнего электрического поля, в описанных условиях сохраняется длительное время, что отличает его от эффекта Джонсон — Раббека. Характеристики полученного адгезионного контакта были определены описанным выше графическим методом с привлечением закона Пашена. Адгезия контакта в этом случае достигала  $10^3$  —  $10^4$  эрг/см<sup>2</sup>. Возможность получения адгезионного контакта подобным путем открывает широкие перспективы его применения в промышленности.

#### **§ 3. Газоразрядные явления в процессе разрушения кристаллов**

Электрические и оптические явления, сопровождающие разрушение и деформацию твердых тел, значительно более сложны и интерпретируются труднее, чем аналогичные явления, наблюдающиеся при нарушении кон-

такта разнородных тел. Комплекс их обозначается термином «триболюминесценция», введенным еще в прошлом столетии. Причиной возникновения триболюминесценции служат различные виды механических воздействий на твердые тела (трение, раздавливание, сдвиг, механическая обработка поверхности и др.).

Обычно считается, что в основе триболюминесценции могут лежать различные процессы: возникновение вынужденных колебаний возбужденных атомов решетки, рекомбинация нарушенных химических связей (хемолюминесценция) или свободных радикалов (радикалолюминесценция), адсорбция (адсорблюминесценция).

Однако мнения большинства исследователей сходятся в том, что световые вспышки, которыми характеризуется триболюминесценция, обусловливаются газовыми разрядами при условии, что разрушение происходит в атмосферных условиях или при пониженном до нескольких миллиметров ртутного столба давлении. Свечение является результатом ударной ионизации молекул газа электронами, освобождающимися под действием сильных полей в трещинах, и возникновения самостоятельного разряда, т. е. пробоя. Триболюминесценция отсутствует у металлов, что говорит о ее электрическом происхождении.

По теории Тиссена и Майера [20], при ударном разрушении кристаллов возникают короткоживущие ( $10^{-7}$ — $10^{-8}$  сек) локальные состояния микропlasмы, представляющие собою смесь ионов, электронов и возбужденных атомов. Процесс сопровождается массовым образованием дефектов и дислокаций.

В последнее время этим кругом вопросов занимаются школы Беляева и Майера.

Мартышевым [21] исследованы спектральные характеристики свечения ионных кристаллов. Результаты опытов дают возможность заключить, что свечение кристаллов щелочных галоидов обусловлено возбуждением молекул газа окружающей атмосферы в результате электроразрядных процессов на свежеобразованных поверхностях. Разрушение щелочно-галоидных кристаллов сопровождается электроразрядными процессами в момент появления световых вспышек. Аналогичное свечение люминофоров (кристаллов  $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4(\text{Mn})$ ) обусловлено возбуждением центров свечения, ответственных за фото- и электролюминесценцию этих кристаллов.

Исследование спектров свечения при ударных воздействиях позволяет разделить различные эффекты, обусловливающие триболюминесценцию. При разрушении в атмосферных условиях в спектрах обнаруживаются интенсивные линии азота, что говорит о газовом разряде, сопровождаемом электрическими импульсами и электромагнитными колебаниями [21]. В высоком и даже сверхвысоком вакууме наблюдаются излучение фотонов и спектры возбужденных атомов и молекулярных группировок. В некоторых экспериментах поверхностный слой кристалла снимался царапанием корундовой или металлической иглой [22], в других — фрезерованием. В этих случаях можно было при помощи фотоэлектронного умножителя регистрировать яркость вспышек и одновременно наблюдать электрические импульсы. Интенсивность тех и других при одинаковом среднем расстоянии иглы от поверхности зависит от давления газа, что говорит о применимости закона Пашена.

Сигнал, соответствующий единичному акту разрушения, является слишком слабым и коротким для того, чтобы можно было разложить его в спектр. При коллективных процессах диспергирования обеспечивается достаточно яркое и длительное свечение. Большая интенсивность сигнала может также быть достигнута при раздавливании кристалла и ударных воздействиях. Для регистрации спектров применяется фотоэлектронный умножитель с катодным повторителем и зеркальный монохроматор.

Причины разделения зарядов в развивающейся трещине могут быть различными. В некоторых структурах оно может быть связано с пьезоэффектом

[23], в других (щелочно-галоидные кристаллы) заряжение трещины объясняется движением и выходом на поверхность заряженных дислокаций [24]. Выход дислокаций на поверхность сопровождается образованием дефектов в одной или двух плоскостях кристалла. При движении дислокаций в результате механических воздействий может произойти разделение зарядов, тогда как покоящиеся заряженные дислокации окружены пространственным зарядом противоположного знака. Под действием приложенной извне силы эти заряды могут разделяться, причем в трещине возникают электрические поля.

Наконец, в кристалле могут существовать заряженные области в виде электростатической мозаики, что было показано для слюды. Этот минерал обнаруживает ряд интересных электрических явлений при расщеплении его на воздухе и в вакууме.

Обреимов [25] наблюдал явления газового разряда при расщеплении слюды. Как было разъяснено ранее [26], при этом происходит разъединение зарядов двойного электрического слоя, имеющего мозаичную структуру. Мусковит, с которым производились эксперименты, является алюмосиликатом. В плоскостях кристаллов этого типа атомы кремния могут быть замещены атомами алюминия. Избыточный заряд нейтрализуется вкрапленными в структуру катионами.

Так как катионы вкраплены в структуру неравномерно, то создается известная «мозаичность» зарядов. Несмотря на это, противолежащие участки мозаики всегда имеют противоположные заряды; в процессе разъединения они ведут себя, подобно двойному электрическому слою.

Работа расщепления слюды в высоком вакууме очень сильно повышается (от 1500 эрг/см<sup>2</sup> на воздухе до 20 000 эрг/см<sup>2</sup> при давлении 10<sup>-6</sup> мм рт. ст.). При расщеплении слюды на воздухе (в темноте) наблюдается слабое свечение, что объясняется разрядами между поверхностями через воздух. Если расщепление производится при пониженном давлении 1—0,1 мм рт. ст., то свечение распространяется в газ. В высоком вакууме 10<sup>-4</sup>—10<sup>-6</sup> мм рт. ст. стекло камеры флюоресцирует, подобно стеклу рентгеновской трубы. Свет слаб, не отчетливо виден после трехминутного пребывания в темноте.

После расщепления слюды в высоком вакууме внутренняя поверхность камеры и слюда покрыты электрическими зарядами. Если снизить вакуум, то в газе наблюдается вспышка (образование светящегося пятна).

Описанные явления весьма напоминают то, что наблюдается обычно при электрических разрядах между двумя электродами. Если световые вспышки соответствуют обычному искровому разряду в области низкого вакуума, то в высоком вакууме электроны уже не ионизируют газ, так как концентрация его молекул мала, но вызывают флуоресценцию стекла.

Мециком и сотр. [27] проведен ряд интересных исследований по электрическим явлениям при расщеплении слюды.

Таблица 9

Работа медленного расщепления кристаллов слюды A в различных средах

| Среда                                 | Диэлектрическая постоянная | A, эрг/см <sup>2</sup> |           |
|---------------------------------------|----------------------------|------------------------|-----------|
|                                       |                            | мусковит               | флогопит  |
| Вода дистиллированная                 | 80,1                       | 250                    | 460       |
| Спирт этиловый                        | 25,0                       | 360                    | 750       |
| Бензол                                | 2,29                       | 650                    | 1400      |
| Воздух влажный                        | 1                          | 450—650                | 1000—1500 |
| Воздух сухой, давление 725 мм рт. ст. | 1                          | 1100—1200              | 2000—3000 |
| Воздух сухой, давление 1 мм рт. ст.   | 1                          | 1100—1200              | 2000—3000 |

Существенное влияние на работу расщепления в жидкостях оказывает природа жидкости. Работа расщепления слюды в бензole примерно в 2 раза меньше, чем в сухом воздухе или в вакууме; наименьшая величина соответствует расщеплению в воде (табл. 9).

Применяя различные методы, Мецик изучил процесс появления зарядов на свежеобразующейся при расщеплении поверхности слюды. Оценка плотности заряда была получена по измерению керр-эффекта в нитробензоле, введенном в раскол кристалла. Измерения выполнялись на специально приспособленном для этих целей микрофотометре, в оптическую схему которого

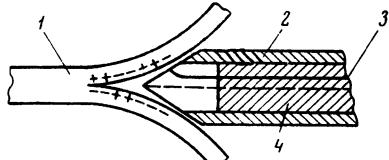
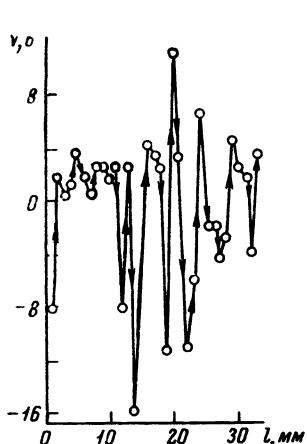


Рис. 13. Схема регистрации зарядов на свежерасщепленных поверхностях слюды с помощью подвижного зонда  
1 — кристалл; 2 — экран;  
3 — зонд; 4 — штифт из плексигласа

Рис. 14. Колебания напряжения при расщеплении и зондировании слюды (по М. С. Мецику)

вводились два скрещенных николя. Кристалл надвигался на неподвижный клин так, что тонкий световой пучок оказывался между разделяемыми частями кристалла в самой вершине области расщепления в течение всего времени раскола кристалла. При появлении зарядов на поверхностях кристалла световое поле просветлялось и гальванометр отмечал фототок.

Плотность зарядов вычисляли по формуле

$$\sigma = \frac{e}{4\pi} \sqrt{\frac{\arcsin \sqrt{i/i_0}}{\pi Bl}}, \quad (3.8)$$

где  $i_0$  — фототок при параллельных николях;  $i$  — фототок, отсчитанный в момент расщепления (при скрещенных николях);  $l$  — путь луча в электрическом поле;  $B$  — постоянная Керра;  $e$  — диэлектрическая проницаемость нитробензола.

Описанными методами исследовались кристаллы мусковита и флогопита. Удалось показать, что среднеквадратичная плотность зарядов двойного слоя не превышает  $50 \text{ CGSE}_q$  на  $1 \text{ см}^2$ . На отдельных участках поверхности наблюдались заряды с плотностями, достигающими у кристаллов мусковита  $200—250$ , а у флогопита  $300$  абс. ед. заряда на  $1 \text{ см}^2$ . Описанный метод позволяет оценить характер распределения зарядов, изменение их знака и плотности при переходе от одного элементарного микроучастка мозайки к другому.

Для более детального выяснения распределения электростатических зарядов на поверхностях кристалла были применены методы зондирования области расщепления движущимися и неподвижными зондами. Зонды обладали различными площадями для определения размеров мозаики. Раскол осуществлялся цилиндрическим штифтом из плексигласа с концом, заостренным в виде клина (рис. 13). С обеих сторон клина выступали зонды — стальные проволочки диаметром  $1 \text{ мм}$  так, что их концы могли касаться поверхностей расщепляемого кристалла или, не касаясь поверхностей, перемещаться в области расщепления на расстоянии  $0,1—0,3 \text{ мм}$  от них. В этом случае заряд на зонде возникал за счет электростатической индук-

ции. Опыт не обнаружил существенной разницы в величине регистрируемых потенциалов как для зондов, касающихся поверхности, так и для зондов, работающих на принципе индукции. Штифт с зондами имел заземленный экран, его вводили в вакуум-колокол через резиновую герметизирующую втулку. Потенциал зондов измеряли струнным электрометром.

Зондированием области расщепления был подтвержден мозаичный характер электризации поверхностей.

Потенциал зонда изменялся по мере его продвижения при расщеплении слюды. При этом регистрировался как положительный, так и отрицательный заряд (рис. 14). Плотность электростатических зарядов на **поверхностях кристалла** оценивали по формуле

$$\sigma = \frac{CV}{S}, \quad (3.9)$$

где  $C$  — емкость зонда со схемой регистрации;  $S$  — величина площади отдельного заряженного участка;  $V$  — потенциал зонда, измеренный на этом участке.

У зонда с площадью  $1 \text{ mm}^2$  средняя величина потенциала получалась порядка  $2 \text{ в}$  при емкости электрометра  $30 \text{ см}$ . Отсюда следует, что на свежей поверхности кристалла образуется электростатическая мозаика с элементарными площадками порядка  $1 \text{ mm}^2$  и средней плотностью зарядов  $20 \text{ абс. ед. на } 1 \text{ см}^2$ .

В другом варианте метода контакты представляли собой длинные полоски серебра цириной от  $1$  до  $12 \text{ мм}$ , нанесенные на слюду методом испарения в вакууме. Полоски располагались параллельно движению расщепляющего ножа. Потенциал полосок измеряли с помощью катодного осциллографа с усилителем. Одновременно вели оптические наблюдения за перемещением фронта расщепления, показавшие неравномерность его движения. Расщепление носило скачкообразный характер: в момент скачка катодный осциллограф фиксировал появляющиеся на электроде заряды.

Осциллографический метод позволяет обнаруживать лишь заряды, появляющиеся при скачках расщепления. Измеряя площадку  $S$ , возникающую в момент скачка ( $1,5\text{--}2 \text{ mm}^2$ ) и оцениваемый по потенциальному зонда  $V$  заряд  $q$  ( $0,75 \text{ абс. эл. ед. при расщеплении в вакууме}$ ), можно вычислить плотность зарядов. Вычисление плотности зарядов по числу скачков приводит к средней величине  $50 \text{ абс. эл. ед. заряда на } 1 \text{ см}^2$ , что согласуется с ранее сделанными оценками этой величины.

Величина регистрируемого заряда сильно зависит от скорости расщепления. При высоких скоростях в ходе кривой зависимости числа импульсов от скорости наблюдается участок, параллельный оси скоростей. Плотность зарядов, измеренная во влажном воздухе, оказывается в несколько раз меньшей, чем в вакууме или в сухом воздухе. Очевидно, при расщеплении во влажном воздухе с малыми скоростями основная часть зарядов нейтрализуется главным образом по механизму поверхностной проводимости в пленке электролита, образующейся на **поверхностях** раскола за счет адсорбции молекул воды.

Присутствие зарядов двойного электрического слоя на **разделяемых** **поверхностях** кристалла, так же как и при отрыве пленок полимеров, дает основание предполагать значительный вклад электростатической компоненты в работу отрыва. Об этом свидетельствует также корреляция работы расщепления с диэлектрической проницаемостью среды, в которой происходит расщепление. В вакууме плотность зарядов мозаики в течение всего процесса меняется мало и электростатическая составляющая работы расщепления выражается как

$$A = 2\pi\sigma^2 y_m, \quad (3.10)$$

где  $y_m$  — максимальное расстояние, на котором еще взаимодействуют **площадки мозаики**.

Расстояние  $y_m$  можно по порядку величины принять равным среднему линейному размеру мозаики. Очевидно, работа в этом случае уже не зависит от скорости расщепления. Полагая  $y_m$  порядка 1,5 мм и плотность зарядов порядка нескольких десятков абс. ед. на 1 см<sup>2</sup>, можно оценить  $A$  и сравнить с работой расщепления, определяемой механическим путем. Различия лежат в пределах одного порядка.

Свечение (кристаллолюминесценция) наблюдается также при кристаллизации и рекристаллизации различных неорганических соединений (глазерита, хлората бария и др.). Исследование выпавших кристаллов указывает на значительное число в них трещин и дефектов. Растрескивание происходит за счет роста внутренних напряжений при кристаллизации соли. Световые вспышки сопровождаются звуковыми сигналами.

Интересный эффект разрядов, продолжающихся длительное время, был обнаружен Мамбетовым [28] в слоях сульфата натрия. Он наблюдается при быстром удалении растворителя из водного раствора сернокислого натрия (мирабилита, — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O), тонкий слой которого был предварительно нанесен на металлическую пластинку. При обдувании нагретым воздухом или газом на поверхности подкладки образуются микрокристаллы типа сферолитов. Этот процесс сопровождается самопроизвольными локальными разрядами, что может объясняться возникновением больших разностей потенциала в трещинах при массовом их образовании в период перестройки кристаллической решетки после удаления кристаллизационной воды из мирабилита.

Определение параметров излучения осуществлялось с помощью двух- или трехэлектродных газовых камер при использовании импульсного метода регистрации малых токов, вызываемых излучением.

С помощью многоканального амплитудного анализатора импульсов был получен спектр разрядов по их интенсивности, зависимость его от давления и потенциала зажигания газа окружающей среды и изучены закономерности затухания разрядов.

На длительность локальных разрядов в микрокристаллах тенардита (безводного сульфата натрия) в значительной степени влияет влажность среды, в которую помещен образец в период измерения. Существенное уменьшение интенсивности излучения (числа разрядов в единицу времени) происходит за первые 1,5—2 час, затем разряды продолжаются многие часы без заметного уменьшения интенсивности излучения.

Свечение, которым сопровождается разряд в микрокристаллах, регистрируется фотоэлектронным умножителем. Излучение наблюдается преимущественно в ультрафиолетовой области и имеет длинноволновую границу около 4500 Å. Методики, использованные в описанных работах, могут быть с успехом применены также для исследования газовых разрядов при отрыве пленок полимеров от твердой подкладки в газовой среде при нормальном или пониженном давлении.

Из всего изложенного следует, что газоразрядные явления играют определяющую роль в процессе нейтрализации зарядов, возникающих в трещинах диэлектрика при его разрушении в области низких давлений окружающей среды.

#### § 4. Экзоэлектронная эмиссия

В предыдущем параграфе был рассмотрен механизм нейтрализации зарядов двойного слоя в процессе нарушения адгезионного контакта в газовой среде, а также аналогичные разрядные явления при расщеплении кристаллов. Несмотря на различия в происхождении двойных электрических слоев, механизм нейтрализации их зарядов в условиях образования трещин при нормальном давлении окружающей среды весьма сходен с тем, который имеет место при нарушении адгезионной связи.

Отличием является лишь то, что в первом случае двойные слои располагаются на поверхности раздела в виде знакопеременной мозаики, размеры элементарных участков которых ограничены, но превышают толщину двойного слоя на несколько порядков. При понижении давления до нескольких миллиметров ртутного столба интенсивность свечения при разряде увеличивается, но при давлении ниже  $10^{-4}$  мм рт. ст. свечение прекращается вовсе и вместо этого наблюдается эмиссия электронов высоких энергий [29]. Эта особенность указывает на аналогию, существующую между разрядными явлениями при нарушении адгезионного контакта и газовым разрядом, осуществляемым между двумя металлическими электродами при наложении внешнего поля.

Эмиссия быстрых электронов при нарушении адгезионной связи и раскалывании кристаллов в вакууме будет описана в специальном параграфе. Эти явления ни в коем случае не следует смешивать с эффектом Крамера, т. е. явлениями так называемой экзоэлектронной эмиссии. Ввиду этого необходимо предварительно кратко изложить содержание основных работ, касающихся эмиссии (медленных) экзоэлектронов.

Этот эффект состоит в эмиссии твердым телом в результате самых разнообразных (обычно комбинированных) воздействий электронов с малыми энергиями, не превышающими нескольких электрон-вольт. Интенсивность эмиссии также незначительна. Причинами эмиссии экзоэлектронов могут быть повышение температуры предварительно возбужденного твердого тела, сработка его поверхности в газовом разряде или облучение ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами, а также механические воздействия на воздухе: шлифование, царапание, дробление, деформация. Однако, обычно при действии одних только механических причин эффект не наблюдается.

Крамер [30] впервые наблюдал эмиссию со свежераздробленного порошка с помощью счетчика типа Гейгера — Мюллера и обнаружил зависимость интенсивности эмиссии от природы исследуемого материала. Автором был сконструирован прибор, с помощью которого обнаруживалась эмиссия при совместном воздействии на данное тело облучения и деформации. Эмиссия наблюдается также при зачистке металлической поверхности стальной щеткой в присутствии кислорода и при обработке на воздухе наждачным порошком. Эмитирующими элементами поверхности в этом случае являются зерна корунда, внедрившиеся в металл [31]. Весьма интересными являются опыты Грумберга и Райта [32], наблюдавших эмиссию при пластической деформации чистого поликристаллического алюминия. При растяжении до 5% эмиссия незначительна, а затем при увеличении степени деформации быстро возрастает. После снятия деформирующего напряжения эмиссия быстро спадает, причем характер спада зависит от природы окружающей газовой среды. Босс и Протцен [32] также наблюдали эмиссию при растяжении алюминия. В этих опытах образцы, деформировавшиеся в темноте, давали пренебрежимо малый эффект ( $\sim 3$  имп/сек), который после освещения возрастал до 1000 имп/сек. Авторы объясняют это явление образованием и последующим распадом особых центров, аналогичных центрам окраски щелочно-галоидных кристаллов. Подобные центры могут возникать в напряженных поверхностных слоях.

Лофф [33] с помощью вторичного электронного умножителя наблюдал эмиссию при деформации монокристалла цинка. Интенсивность эмиссии зависела от степени растяжения и исчезала после снятия напряжения.

Ройхом был введен термин «химическая эмиссия». Эта разновидность наблюдается при воздействии агрессивных газовых сред (хлора, кислорода, фтора, фосгена) на металлы и сплавы, в результате чего образуются поверхностные пленки. Интерпретация этих явлений дана в обширной статье Ройха и Яровецкого [34]. Обычно эмиссия электронов идет параллельно с коррозией металла, ответственными за эмиссию в этом случае могут оказаться возникающие на поверхности дефекты. Работы в этом ба-

правлении проводятся также Крыловой [34], которой установлена связь между образованием адсорбционных пленок на поверхности твердых тел и эмиссией экзоэлектронов.

Весьма интересны результаты работы [35]. Разработанная авторами методика позволяет исследовать спектр экзоэлектронов, излучаемых металлической поверхностью, и применять полученные данные в аналитических целях и при исследовании процессов деформации металлов.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к вопросам, связанным с эмиссией экзоэлектронов, благодаря тому, что эти явления способны пролить свет на некоторые неясные вопросы, связанные с изменением состояния поверхности твердого тела (металла, полупроводника или диэлектрика). Однако до сих пор еще не существует сколько-нибудь убедительной теории, объясняющей явление экзоэлектронной эмиссии. В работах Богуна [36], посвященных эмиссии со щелочно-галоидных кристаллов, это явление связывается с разрушениями центров окрашивания. Среди советских исследователей необходимо упомянуть близкие к этому направлению работы Кяэмбре и др. [37].

Явления экзоэмиссии рассматриваются упомянутыми авторами с общей точки зрения, охватывающей также явления люминесценции и основывающейся на зонной теории твердого тела. Если электрону сообщена путем внешнего возбуждения энергия, достаточная для того, чтобы перевести его на более высокий энергетический уровень, то после прекращения действия внешнего источника возбуждения электрон может возвратиться в исходное состояние, вызывая люминесценцию. Если же энергия, сообщенная электрону, превышает работу выхода, то электрон вылетает за пределы твердого тела, что и обуславливает эмиссию экзоэлектронов. Сравнение явлений люминесценции и эмиссии дает информацию о зонной структуре исследуемого кристалла.

С процессом собственно эмиссии, длящейся в течение промежутка времени действия внешнего источника возбуждения, связаны явления так называемой послеэмиссии, т. е. эмиссии электронов с поверхности, продолжающейся после прекращения действия источника возбуждения. Спад послеэмиссии происходит по степенному закону:

$$N = at^{-b}. \quad (3.11)$$

Эта закономерность была теоретически обоснована Зеегером [38], который предположил, что на поверхностях, обработанных механическим путем, экзоэлектроны способны возбуждаться за счет энергии, выделяющейся при последующей хемосорбции газов.

В последнее время Реснянский и Мамбетов [39] провели серию исследований излучения экзоэлектронов в результате обработки поверхности в тлеющем разряде. Было обнаружено, что щелочно-галоидные кристаллы, обработанные в разряде инертных газов, являются более эмиссионноспособными, чем кристаллы, возбужденные в атмосфере воздуха. Было показано, что после обработки разрядом в атмосфере аргона кристаллов полупроводника на их поверхности возникают дефекты, которые можно рассматривать как ловушки электронов. Последние затем могут быть освобождены фото- или термостимуляцией, в результате чего и возникает эффект экзоэмиссии. «Память» о воздействии тлеющего разряда может сохраняться более или менее длительное время (от нескольких недель до нескольких лет) в зависимости от природы кристалла и отсутствия стимулирующих экзоэмиссию факторов.

Наконец, авторами обнаружена экзоэмиссия, проявляющаяся в результате обработки тлеющим разрядом поверхности инертного полимера (фторопласта). Возможно, что это обстоятельство играет роль в повышении химической активности поверхности, способствуя появлению на ней свободных радикалов. Однако этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Из всего изложенного можно заключить о существовании различных направлений, по которым идут исследования экзоэмиссии.

Наиболее развитой областью является экзоэмиссия с поверхности металлов, сплавов и полупроводников. Исследования в этом направлении дают ценную информацию о состоянии поверхности металлов.

Другим направлением являются исследования щелочно-галоидных кристаллов и люминофоров. Это направление, пожалуй, наиболее теоретически обосновано. При этом сравнительное исследование явлений экзоэмиссии и люминесценции дает ценную информацию о системе энергетических уровней твердого тела.

### **§ 5. Эмиссия быстрых электронов при нарушении адгезионного контакта и раскалывании кристаллов**

Содержание настоящего параграфа представляет собой описание оригинальных работ, которые проводятся авторами и их сотрудниками уже в течение нескольких лет. Общим заключением, следующим из этих исследований, равно как и из теоретических соображений, является следующее: если в атмосферных условиях и в среднем вакууме при нарушении адгезионного контакта (или раскалывании кристаллов по плоскостям спайности) наблюдаются разряды, параметры которых зависят от природы окружающей среды, то в достаточно высоком вакууме будет наблюдаться эмиссия быстрых электронов, вызываемая сильными электростатическими полями, возникающими в зазорах и трещинах. Это явление, более непосредственно зависящее от зарядов двойного слоя, чем газоразрядные процессы при отрыве, дало более прямую и ценную информацию о природе адгезионных явлений.

Впервые эмиссия быстрых электронов при нарушении адгезионной связи наблюдалась Карабевым, Кротовой и Дерягиным еще в 1953 г. [2]. Было установлено, что в высоком вакууме наблюдается излучение быстрых электронов, способное вызывать свечение специального экрана и почернение чувствительной пластиинки. Объектом исследования служили пленки эфиров целлюлозы, образованные на стекле. Стеклянная пластиинка, служившая подкладкой, была предварительно очищена в тлеющем разряде. Отрыв пленки производили на адгезиометре с вращающейся пластиинкой, описанном в главе X. Измеренная работа отрыва равнялась  $1,4 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>2</sup>, скорость отрыва 0,3 см/сек. При отрыве в темноте весь экран площадью  $40 \times 30$  см<sup>2</sup> вспыхивает голубовато-зеленым светом. Кроме того, флуоресцирует зеленоватым светом стекло пластиинки, от которой отрывается пленка.

В следующем опыте в приборе вместо экрана помещали мало чувствительную к видимому свету пластиинку. Манипуляции установки пластиинки и вакуумного колокола, откачки и измерения вакуума, а также приведения в действие пускового механизма при помощи электромагнита проводили при красном свете. Начальное расстояние пластиинки от пленки 3 см,  $A = 1,4 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>2</sup>,  $v = 0,2$  см/сек. При отрыве не обнаруживается никакого свечения в зазоре, но наблюдается зеленоватая люминесценция стекла пластиинки, от которой производится отрыв. После проявления чувствительная пластиинка оказывается почерневшей. Черные участки на рисунке являются следствием экранирования излучения бумажным экраном.

Для того чтобы проверить, поглощается ли излучение препятствием (например, стеклом, слюдой, фольгой), часть чувствительной пластиинки закрывали стеклянной пластиинкой толщиной 165 мк. При этом обнаружили, что стекло совершенно не пропускает излучения. В то же время тонкая пластиинка слюды (от 2 до 5 мк) частично пропускает его. На основании этих результатов авторы сделали предположение об эмиссии электронов, вылетающих из пленки полимера при отрыве ее от стекла и бомбардирующих

его поверхность, вызывая флуоресценцию. Оценка скоростей электронов по прохождению препятствий показала, что они обладают энергией порядка  $10^3$ — $10^4$  эв.

Вызванное бомбардировкой электронов, испускаемых пленкой полимера, свечение стекла исчезает не сразу, т. е. в данном случае наблюдается эффект послесвечения, связанный с возбуждением молекул, принадлежащих поверхностным слоям подкладки.

Эти опыты были многократно повторены для различных полимеров. Вместо чувствительной пластиинки на пути излучения можно поместить флуоресцирующий экран и диафрагму. Условия опыта были следующие: полимер — ацетилцеллюлоза,  $A = 1,9 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>2</sup>,  $v = 0,1$  см/сек,  $p = 10^{-4}$  мм рт. ст. На экране получилось отчетливое изображение щели.

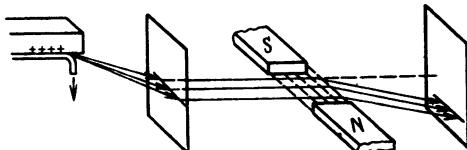


Рис. 15. Схема регистрации излучения электронов при отрыве пленок полимеров

Известно, что скорость электронов может быть определена по отклонению пучка магнитным или электрическим полем. Авторами была разработана конструкция прибора, дающая возможность получить четкое изображение отклоненной щели (рис. 15). При помощи направляющего ролика излучение из зазора между отрываемыми поверхностями через две диафрагмы направляли на чувствительную пленку. Между диафрагмами и пленкой помещали постоянный магнит, поле которого отклоняет электронный пучок. Давление в рабочей камере соответствовало  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. Снимок неотклоненного и отклоненного пучка получался на одной и той же чувствительной пленке, которая не сдвигалась в течение опыта (рис. 16). По величине отклонения производили расчет скорости эмиттируемых электронов по известному уравнению:

$$v_0 = \frac{e}{m} \cdot \frac{H_a}{z} \left( l + \frac{a}{2} \right), \quad (3.12)$$

где  $v_0$  — скорость электронов;  $e$  — заряд;  $m$  — масса электрона;  $H$  — напряженность магнитного поля;  $a$  — ширина магнита;  $l$  — расстояние между магнитом и пластиинкой;  $z$  — стеклонение электронного пучка, измеряемое по снимку

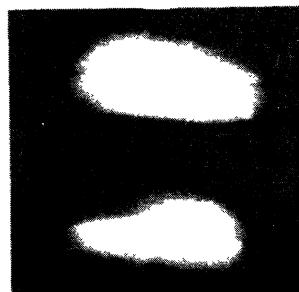


Рис. 16. Снимок следов неотклоненного и отклоненного магнитным полем пучка электронов

Среднюю энергию электронов, выраженную в электрон-вольтах, подсчитывали по формуле:

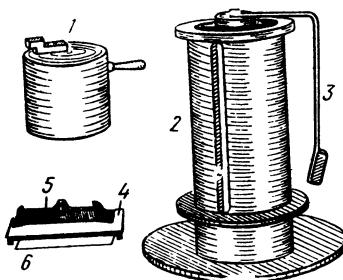
$$U = \frac{v_0^2}{0,36}. \quad (3.13)$$

Различные полимеры дали следующие величины  $U$  (кэв): бензилцеллюлоза — стекло 2,7, ацетилцеллюлоза — стекло 2,2, каучук СКБ — желатин — 2,0.

на 2,5, каучук СКН — желатина 10. Таким образом, электроны, эмитируемые при отрыве полимеров, имеют энергию  $10^3$ — $10^4$  эв. Подобные же значения были получены при оценке энергии электронов по прохождению ими препятствий различной толщины. Однако в последнем случае могли быть получены только весьма приближенные значения, тогда как метод отклонения пучка магнитным полем дает значительно более надежные результаты.

**Рис. 17. Вакуумный прибор для исследований эмиссии при раскалывании кристаллов**

1 — груз;  
2 — тубус, внутри которого падает груз;  
3 — пусковой механизм;  
4 — столик с образцом;  
5 — нож;  
6 — рентгенопленка



Для решения вопроса о распределении центров эмиссии и ее продолжительности конструкция прибора была видоизменена. Чувствительная пленка перекидывалась через врачающийся при отрыве грузом ролик. На пленке могли фиксироваться различные участки системы. Ряд экспериментов, проведенных с полимерами, показывает, что источники наиболее интенсивного излучения расположены у границы отрыва. Подкладка (стекло) не обнаруживает эмиссии. Свежеоторванная пленка полимера продолжает излучать спустя некоторое время после отрыва.

Для того чтобы фиксировать на чувствительной пленке топографию излучающих участков, не смазывая картины, опыт был видоизменен таким образом, что чувствительная пленка двигалась синхронно с отрывающейся пленкой полимера. Полученные снимки обнаруживают локальное почернение пленки, т. е. изображение излучающих участков. Отсюда можно сделать вывод, что пленка контактирует с подкладкой не сплошь, а только в отдельных участках.

Опыты, подобные описанным выше, были проведены также и при расщеплении минерала слюды по плоскостям спайности. В этом случае эмиссия электронов наблюдается от обеих внутренних поверхностей расщепляемой пластинки, что указывает на мозаичное расположение заряженных участков свежеобразованной поверхности.

Не только слюда, но и другие кристаллы при раскалывании по плоскостям спайности обнаруживают явления электронной эмиссии. Опыты проводились в высоком вакууме ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст.) на приборе, изображенном на рис. 17. На металлической подставке укреплена цилиндрическая направляющая 2, внутри которой перемещается металлический груз 1. Он может удерживаться при помощи пускового механизма. На нижнюю площадку прибора помещают кассету 4 с чувствительной пленкой или пластинкой 6, одновременно служащую держателем образца. На пленке укрепляют препятствие (для оценки скорости электронов). Раскалывание производят при помощи трехгранных ножей 5, по отношению к которому раскалываемый кристалл обычно ориентируется определенным образом. Нож двигается по направляющим. Прибор помещают под вакуумный колокол, откачивают до  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст., после чего при помощи электромагнита поворачивают рычаг пускового механизма, груз освобождают и он, падая на нож, раскалывает кристалл. Оценку скоростей электронов производят по толщине пробиваемого ими препятствия.

Кристаллический кварц (пластинка толщиной в 3 мм) дает заметное свечение при раскалывании его в темноте. Снимки (рис., 18) обнаруживают мощную эмиссию электронов, излучаемых в местах излома. Неправильные

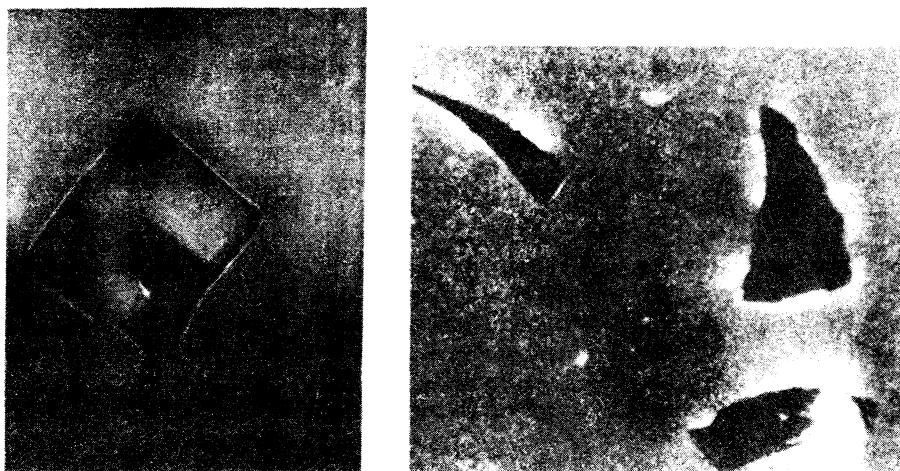


Рис. 18. Снимок эмиссии электронов при раскалывании кварца ( $\times 5$ ). В центре — препятствие на 100 кэв

Рис. 19. Изображение осколков при раскалывании пластиинки пьезокварца

контуры на снимке являются контурами осколков. Препятствие (имеет форму ромбика на снимке) просвечивается, откуда может быть определена скорость электронов.

Многочисленные опыты по раскалыванию ряда кристаллов в высоком вакууме обнаружили ясно выраженное покрнение пластинки эмитируемыми при этом электронами.

Полученные данные указывают на некоторый параллелизм между эмиссией электронов и наличием пьезоэффекта у исследуемых образцов. На связь между пьезоэффектом у кристаллов и способностью их к триболюминесценции указывал Вернадский [41], который считал, что оба явления обусловлены общей причиной. Поэтому нами исследовались кварцевые пьезоэлементы (резы  $X$  и  $Y$  толщиной 0,5 мм) и для сравнения — пластины плавленого кварца.

Для пьезоэлементов (рез  $Y$ ) получился весьма характерный снимок (рис. 19). Совершенно отчетливо видно изображение плоских осколков, форма и размеры их соответствуют осколкам разбившейся пластины. На определенных участках края осколков излучают электроны. На снимке видны также светящиеся пятна, прерываемые черными точками. Это изображение осколков, направленных к чувствительной пластинке ребром. Наблюдаемое явление говорит о том, что поверхности кварца, по которым происходило разрушение, имеют мозаичное расположение положительно и отрицательно заряженных участков.

Плавленый кварц не обнаруживает электронной эмиссии. Электронную эмиссию дает также розовый турмалин и цинковая обманка. Совершенно четкий эффект эмиссии при раскалывании был обнаружен у сегнетовой соли. Виннокаменная кислота дает значительно более слабый, но все же совершенно отчетливый эффект. Были испытаны и другие группы веществ: висмут, сурьма, кремний, ионные кристаллы (каменная соль), минералы со слоистой структурой (гипс, селенит, слюда), стекло силикатное и органическое. Как и следовало ожидать, кремний, висмут и сурьма не дают эмиссии электронов, так как вследствие проводимости происходит утечка поверхностных зарядов, предупреждающая образование высоких разностей потенциалов.

Каменная соль раскалывается по плоскостям спайности (100). Эти плоскости образованы, как известно, чередующимися ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и, следовательно, незаряжены. Раскалывание по плоскостям спайности не дало покрнения пластиинки. При раскалывании по направлению плоскостей

(111) в некоторых удачных случаях получалось слабое почернение чувствительной пластиинки, что также можно объяснить заряжением образующихся поверхностей скола, вследствие чего возникает эмиссия.

Различные минералы слоистой и волокнистой структуры (гипс, слюда, селенит) раскалывались по плоскостям со слабым взаимным сцеплением, давая характерные изображения электрического рельефа поверхности.

Тела аморфные (силикатное и органическое стекло) не обнаружили при раскалывании электронной эмиссии; очевидно, поля в зазоре, обусловленные зарядом свежих поверхностей, отсутствуют или недостаточны для того, чтобы вызвать эмиссию.

Поверхности трещин, возникающих при разрушении кристаллических диэлектриков, напротив, оказываются покрытыми зарядами с большой поверхностной плотностью, следствием чего является реализация в зазорах полей, достаточных для вырывания электронов [42].

Таким образом, исследования эмиссии при раскалывании кристаллов в высоком вакууме показали, что величина этого эффекта связана со строением кристалла. Наблюдаемое явление может осветить вопрос о характере химических и межмолекулярных связей в твердом теле. Кроме того, это дает возможность с новой точки зрения подойти к рассмотрению механических и электрических свойств различных кристаллических структур.

#### *Топография излучающей поверхности и влияние механической обработки на эмиссию*

Для фиксирования на рентгенопленке топографии излучающих центров был предложен прибор, схема которого показана на рис. 20. На металлической подставке жестко укреплены две вертикальные стойки, на которых закреплены в подшипниках ролики 1 и 2. На ролик 1 наносят пленку полимера, укрепляемую пластырем или тканью. Конец пленки перекидывают через ролик 2 и соединяют с грузом 3, удерживающим пусковым механизмом 4. Поверхность ролика 2 оберывают рентгеновской фотопленкой. При

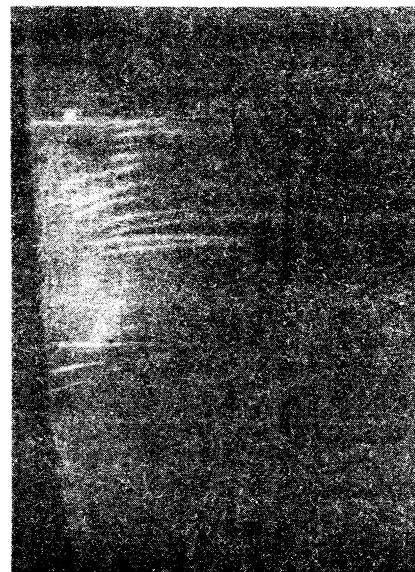
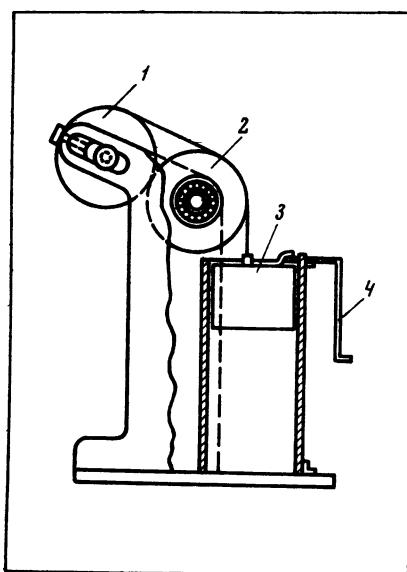


Рис. 20. Прибор для исследования эмитирующих центров при отрыве пленок полимеров  
1 — рабочий ролик с отрываемой пленкой; 2 — направляющий ролик с рентгенопленкой; 3 — груз;  
4 — пусковой механизм

Рис. 21. Снимок поверхности пленки полимера, полученный в результате действия на чувствительную пленку электронов, эмитируемых после отрыва

отрыве пленка полимера ложится непосредственно на синхронно движущуюся рентгеновскую пленку, что исключает размывание изображения.

С помощью этого прибора было исследовано распределение эмитирующих участков при отрыве пленки полимера, ранее контактировавшего с поверхностью подкладки, свежеобработанной механическим путем. На рис. 21 видно, что участки пленки полимера, бывшие ранее связанными с механически обработанными участками поверхности металла, обнаруживают более интенсивную эмиссию. Можно начертить иглой на металле какую-либо фигуру (например букву) и получить ее изображение на рентгенопленке.

### *Скорость эмитируемых электронов и адгезия*

В работе [44] были установлены весьма интересные зависимости между химической природой полимера и его адгезионными свойствами. Природа соединяемых материалов оказывает влияние не только на адгезию, но и на скорость эмитируемых электронов (табл. 10).

Таблица 10

Работа адгезии  $A_0$  при отрыве пленок полимеров от различных поверхностей и энергия электронов, эмитируемых в процессе отрыва при  $p = 10^{-4}$  м.м рт. ст. и  $v = 1$  см/сек

| Полимер       | Подкладка | Энергия электронов, эв | $A_0$ , эрг/см <sup>2</sup> |
|---------------|-----------|------------------------|-----------------------------|
| Перхлорвинил  | Латунь    | $2,45 \cdot 10^3$      | $2,45 \cdot 10^4$           |
|               | Стекло    | $6,25 \cdot 10^3$      | $3,16 \cdot 10^4$           |
|               | Желатина  | $1,0 \cdot 10^4$       | $3,16 \cdot 10^5$           |
| Полизобутилен | Желатина  | $1,0 \cdot 10^4$       | $3,56 \cdot 10^5$           |

### *Интенсивность эмиссии и адгезия*

Исследование эмиссии быстрых электронов при нарушении адгезии позволило установить зависимость интенсивности эмиссии  $\mathcal{J}$  от химической природы полимеров, компонентов адгезионной пары и проследить закономерности спада  $\mathcal{J}$  в системах, обладающих различной проводимостью. Было разработано несколько вариантов комплексных приборов, благодаря которым осуществляется исследование механических величин при отрыве пленок и деформации твердых тел и параллельно — определение параметров эмиссии.

В одном из вариантов прибора (рис. 22) эмитируемые электроны регистрируют чувствительной рентгеновской пленкой, помещенной в цилиндрическую кассету 2. Весь прибор после приведения в рабочее состояние закрывают непрозрачным колпаком 1. Пусковой механизм сконструирован так, что сначала при помощи рычага 4 открывают кассету, а затем конусной призмой 5 сбрасывают груз 9, производящий отрыв. Ударную волну, возникающую при мгновенном действии силы, гасят специальным демпфером 6. Усилие отрыва (разрыва) регистрируют системой тензодатчиков, наклеенных на стальную пластину динамометра 8 и собранных по мостовой схеме. Сигнал подают на усилитель типа УД-3 и записывают на шлейфовом осциллографе. В приборе предусматривается установка плоской кассеты для пленки и набора диафрагм для вырезания узкого пучка электронов. В этом случае между системой диафрагм и кассетой можно создавать постоянное магнитное поле и по величине отклонения электронного пучка определять средние энергии электронов.

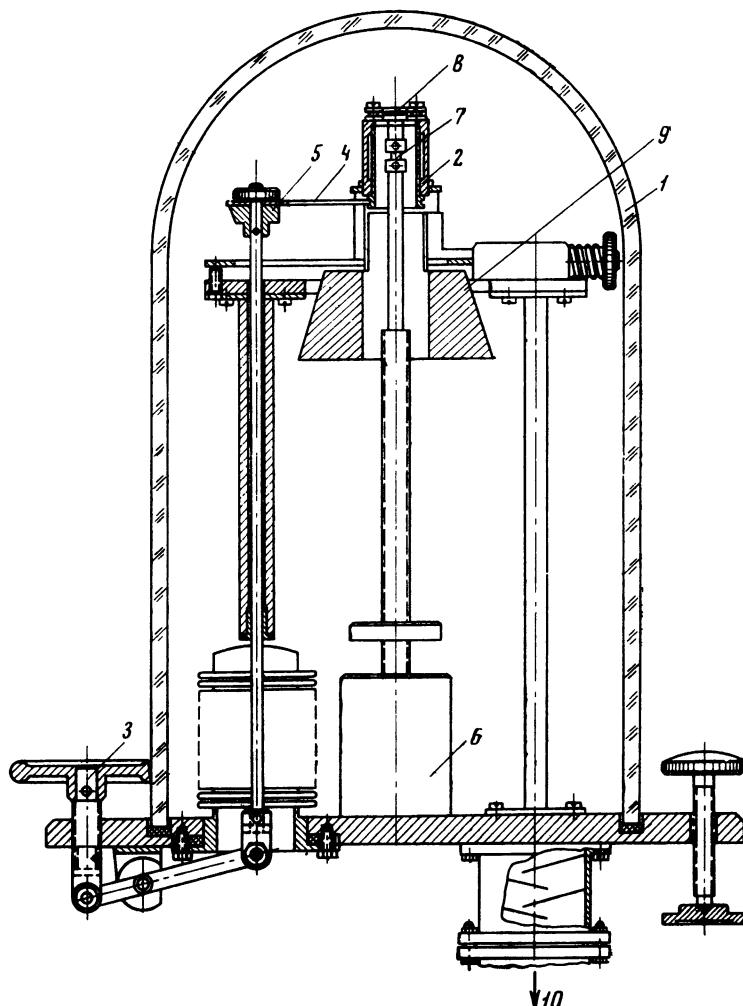


Рис. 22. Комплексный адгезиометр АК-1

1 — стеклянный колпак; 2 — кассета для рентгенопленки; 3 — маховик привода; 4 — рычаг для открывания кассеты; 5 — конусная призма; 6 — демпфер; 7 — образец; 8 — динамометр; 9 — груз; 10 — к вакуумным насосам

Описанный выше метод регистрации электронов по почернению чувствительных пленок не позволяет определить интенсивность электронной эмиссии, а также установить закономерность спадания эмиссии со свежеобразованной поверхности полимера со временем. Кроме того, низкая чувствительность пленок не позволяет регистрировать электроны малых энергий. В силу этих причин для регистрации интенсивности электронной эмиссии были использованы вторичные электронные умножители ВЭУ открытого типа, представляющие собой 14-каскадный умножитель, собранный на слюдяных платах. Диноды изготовлены из специальной бериллиевой бронзы, допускающей многократные контакты с атмосферой без ухудшения рабочих параметров умножителя. Питание на диноды подают от равномерного делителя напряжения, собранного на отдельной плате. Умножитель вместе с делителем напряжения помещают в металлический экран.

Калибровку умножителей, т. е. нахождение интервала (плато) рабочих напряжений, где счет электронов не зависит от напряжения на делителе питания умножителя, производят с помощью источника с  $\beta$ -излучением  $^{147}\text{Pm}$  с активностью 22 мккюри (энергия электронов 223 кэВ). Источник поме-

щают перед входным окном ВЭУ, в установке достигают разрежение (до  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.) и, последовательно изменяя напряжение от 3 до 5 кВ, ведут счет импульсов. Обычно сначала интенсивность счета импульсов заметно увеличивается с возрастанием величины подаваемого на умножитель напряжения. В интервале напряжений 4—5 кВ существует участок, на котором счет импульсов не меняется при изменении напряжения. Среднее значение напряжения на плато и является рабочим для данного ВЭУ. Со временем рабочее плато сдвигается в сторону более высоких напряжений или

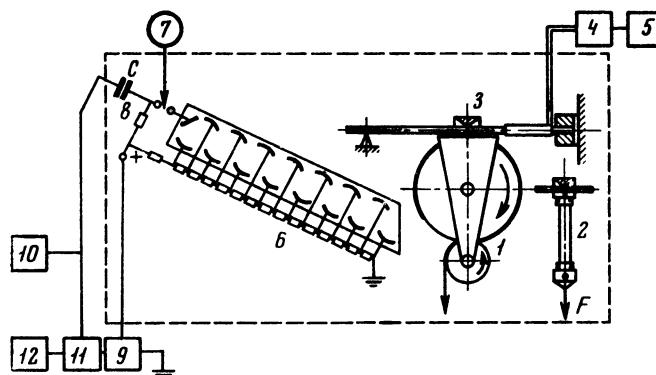


Рис. 23. Схема установки для регистрации эмиссии при отслаивании пленок  
1 — ролик с образцом; 2 — образец пленки для испытания на растяжение; 3 — динамометр; 4 — усилитель; 5 — шлейфовый осциллограф; 6 — вторичный электронный умножитель; 7 — микроамперметр; 8 — высоковольтный конденсатор; 9 — стабилизатор напряжения; 10 — пересчетное устройство; 11 — измеритель скорости счета; 12 — электронный потенциометр

исчезает вовсе. Поэтому необходимо периодически проверять калибровку умножителя и при необходимости заменять его новым. Использование ВЭУ позволяет регистрировать электроны в широком интервале энергий (от нескольких электрон-вольт до сотен килоэлектрон-вольт), а коэффициент усиления порядка  $10^8$ — $10^9$  обеспечивает достаточную точность измерений. Для улучшения стабильности работы умножителя перед измерением интенсивности эмиссии его выдерживают под высоким напряжением 15 мин.

Чтобы исключить влияние постоянных шумов, в схеме предусмотрен высоковольтный конденсатор (500 пФ, напряжением 12 кВ) для фильтрации импульсов, снимаемых с ВЭУ, от постоянного высокого напряжения, подаваемого на умножитель.

Для получения максимальной амплитуды выходного сигнала с умножителя величина входной емкости согласующего элемента между ВЭУ и последующей электронно-пересчетной аппаратурой (пересчетный прибор ПС-10000, интенсиметр скорости счета типа ИСС, электронный потенциометр — самописец) должна быть сведена к минимуму. Поэтому в качестве согласующего элемента в приборе используется катодный повторитель, входящий в комплект прибора ПС-10000.

Умножитель, делитель напряжения и высоковольтный конденсатор находятся в вакуумном пространстве прибора.

Блок-схема установки, предназначеннной для регистрации электронной эмиссии, наблюдаемой при адгезионном отрыве пленок полимера от стеклянного или металлического ролика 1 с использованием вторичного электронного умножителя, показана на рис. 23. Катод умножителя заземлен. В цепь анода можно включать микроамперметр 7, при помощи которого оценивается первичный ток эмиссии. При работе умножителя в режиме счета импульсов сигналы с него подаются на электронно-пересчетную аппаратуру. Общее число импульсов за время всего отрыва или за определенный отрезок времени после отрыва подсчитывается пересчетным устройством

ПС-10000. Интенсивность электронной эмиссии в процессе отрыва, ее временные изменения, а также ход эмиссии, наблюдалась со свежеоторванной пленки полимера, регистрируют измерителем скорости счета ИСС и записывают электронным потенциометром ЭПП-09 с временем пробега каретки 1 сек.

Отрыв пленок производят штоком, соединенным через сильфон и электромагнитную муфту с четырехступенчатой коробкой скоростей (скорость отрыва меняется от  $10^{-3}$  до 1 см/сек). Использование магнитной муфты с концевым выключателем делает отрывающее устройство практически безынерционным и обеспечивает в каждом опыте одну и ту же длину оторванной пленки. Недостатком устройства является возможность появления наводок при включении муфты.

Опыты производились в высоком вакууме (до  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.).

С помощью описанной методики были исследованы природа излучения, зависимость интенсивности эмиссии от скорости отрыва пленки и от химического строения соединяемых поверхностей.

Энергию электронов определяли по их способности пробивать препятствия, поставленные перед входом вторичного электронного умножителя. Интенсивность эмиссии  $\mathcal{J}$  (за препятствием) при отрыве пленки гуттаперчи от стекла оказалась равной:

| Препятствие             | — | Слюдя            | Al               | Al  | Al  | Al  | Pb  |
|-------------------------|---|------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|
| Толщина, мк             |   | 8                | 10               | 20  | 30  | 50  | 60  |
| $\mathcal{J}$ , имп/сек |   | $5,2 \cdot 10^4$ | $2,4 \cdot 10^3$ | 861 | 611 | 554 | 548 |

Из приведенных данных следует, что первые препятствия незначительной толщины резко снижают интенсивность счета. Основная масса электронов обладает энергиями ниже 40 кэВ. Увеличение толщины препятствия свыше 30 мк уже не влияет на интенсивность счета.

При разрушении адгезионного контакта, помимо электронной эмиссии, наблюдается проникающее излучение, способное проходить значительные препятствия. Излучение это могло возникать при торможении электронов высоких энергий в самом препятствии. Однако опыты, поставленные со слоистыми экранами одинаковой задерживающей способности, но с различной последовательностью расположения материалов (например, Al — Pb и Pb — Al) показали независимость остаточного счета от последовательности экранов. Эта инвариантность указывает на то, что излучение происходит из самого места отрыва и вызвано, очевидно, торможением первичных электронов в материале самой подложки.

Существование проникающего излучения можно подтвердить и опытами, в которых вместо вторично-электронного умножителя в качестве регистрирующего устройства использовалась стеклянная пластина с нанесенным на ее поверхность люминофором. Когда пластина была обращена люмине-

Таблица 11

Зависимость адгезии  $A$  и интенсивности эмиссии  $\mathcal{J}$  от скорости отрыва

| Система                 | $v, \text{см/сек}$ | $A, \text{эрд/см}^2$ | $\mathcal{J}, \text{имп/сек}$ |
|-------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------|
| Гуттаперча — стекло     | $10^{-3}$          | $2,8 \cdot 10^4$     | 350                           |
|                         | $10^{-2}$          | $4,2 \cdot 10^4$     | $8 \cdot 10^3$                |
|                         | $10^{-1}$          | $2,06 \cdot 10^5$    | $4 \cdot 10^4$                |
|                         | 1                  | $2,94 \cdot 10^5$    | $5,5 \cdot 10^4$              |
| Нитроцеллюлоза — стекло | $10^{-3}$          | $1,9 \cdot 10^3$     | 251                           |
|                         | $10^{-2}$          | $2,3 \cdot 10^4$     | 836                           |
|                         | $10^{-1}$          | $5,3 \cdot 10^4$     | $5,5 \cdot 10^3$              |
|                         | 1                  | $7,1 \cdot 10^4$     | $1,01 \cdot 10^4$             |

сцирующим слоем к ролику с отрываемой пленкой, то наблюдалось свечение всего экрана, вызванное электронами, эмитируемыми с самыми различными энергиями (в том числе уже оторванными участками пленки) и распределенными поэтому в широком телесном угле. Если же пластина по отношению к ролику размещалась таким образом, что люминесцирующий слой находился на его обратной стороне, то наблюдалось локальное свечение небольшого участка, расположенного непосредственно напротив устья отрыва. В этом случае свечение могло быть вызвано только проникающим

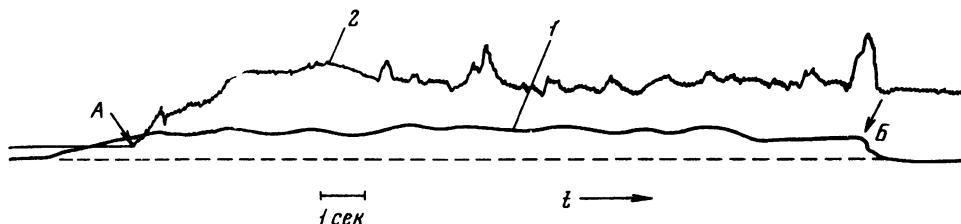


Рис. 24. Одновременная запись напряжения отрыва (1) и интенсивности эмиссии (2) при отрыве полимера от стекла  
А — начало, Б — конец отрыва пленки

излучением из устья, где имеет место торможение эмитируемых электронов, так как наличие электронов, способных пройти такое препятствие (толщина стеклянной пластины 2 мм), практически исключено.

Увеличение скорости отрыва, приводящее к увеличению работы отрыва, имеет следствием резкое возрастание электронной эмиссии (табл. 11). Имея незначительную величину при  $v=10^{-3}$  см/сек, интенсивность эмиссии при повышении скорости отрыва до 1 см/сек достигает высокого значения, увеличиваясь, например для гуттаперчи, более чем на два порядка.

Связь между интенсивностью эмиссии, скоростью и работой отрыва вытекает из теории. Действительно, при больших скоростях в зазоре реализуются сильные поля, приводящие к интенсивной полевой эмиссии и одновременно растет разрядный зазор  $h$ . С другой стороны, известно, что в определение electrostatickoy komponenty adhesion vходит величина напряженности поля, согласно уравнению

$$A = \frac{v^2}{8\pi h} = \frac{E^2 h}{8\pi}. \quad (3.14)$$

Следовательно, величина адгезии и интенсивность эмиссии являются функцией одной и той же величины — напряженности поля в зазоре (рис. 24).

### § 6. Влияние химической природы контактирующих поверхностей на интенсивность эмиссии быстрых электронов

Влияние активности функциональных групп на прочность адгезионной связи, обусловленное изменением плотности зарядов двойного электрического слоя, возникающего в процессе образования контакта, должно сказываться и на параметрах электронной эмиссии, наблюдающейся при его разрушении.

Переходы электронов в элементарных донорно-акцепторных взаимодействиях приводят в конечном счете к заряжению контактирующих поверхностей зарядами противоположного знака, причем поверхности эти сохраняют заряд и после нарушения контакта в том случае, если разрушение проходит по плоскости раздела донорно-акцепторных пар. Различные функциональные группы имеют неодинаковое средство к электрону, что определяет их донорно-акцепторные и адгезионные свойства. Один из авторов [62] теоретически показал зависимость числа прореагировавших донорно-

акцепторных пар от разностей уровней энергии электронов в донорном и акцепторном поверхностных центрах. От числа же этих пар, следовательно, от разности уровней, зависит плотность электризации двойного слоя и адгезия:

$$A = \frac{2\pi (ea)^2 h}{e}. \quad (3.15)$$

Увеличение плотности двойного электрического слоя должно соответственно сбуслсвить возрастание интенсивности электронной эмиссии при его разрушении.

Т а б л и ц а 12

Интенсивность эмиссии при отрыве от стекла пленок различных полимеров ( $v=1 \text{ см/сек}$ )

| Система                  | $N \cdot 10^{-3}, \text{ имп/сек}$ | Система   | $N \cdot 10^{-3}, \text{ имп/сек}$ |
|--------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|
| Ацетилцеллюлоза — стекло | 1,4                                | Сополимер СКС-30 с метакриловой кислотой — стекло | 7,2                                |
| Этилцеллюлоза — стекло   | 4,0                                | Гуттаперча — стекло                               | 55                                 |
| Нитроцеллюлоза — стекло  | 5,5                                | Каучук СНК-40—стекло                              | 80                                 |

При отслаивании от стекла [необработанная поверхность которого характеризуется наличием донорных гидроксильных групп (OH)] пленок различных полимеров наблюдалась (табл. 12) следующая последовательность в изменении интенсивности эмиссии электронов: наименьшая эмиссия была у пленок эфиров целлюлозы, характеризующихся группами —OCOR, далее располагался сополимер бутадиенстирольного каучука (группы —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) с метакриловой кислотой, группы которой —COOH являются весьма активными в отношении адгезии, и наибольшая интенсивность эмиссии наблюдалась при отслаивании пленок натурального каучука СНК-40, адгезионная активность которого обеспечивается наличием акцепторных нитрильных групп —CN. По убыванию донорных свойств эти группы располагаются в ряд:



Различие в интенсивности эмиссии для ряда эфиров целлюлозы определяется в свою очередь уже активностью радикала R в функциональной группе —OCOR. При этом, если справедливо исходное положение о том,

Т а б л и ц а 13

Влияние природы заместителя в эфире целлюлозы на интенсивность эмиссии при отрыве от стекла

| Эфир целлюлозы | $A \cdot 10^{-4}, \text{ эрг/см}^2$ | $N \cdot 10^{-3}, \text{ имп/сек}$ |
|----------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Ацетил-        | 1,7                                 | 1,4                                |
| Этил-          | 3,3                                 | 4,0                                |
| Нитро-         | 5,3                                 | 5,5                                |

что от плотности двойного электрического слоя зависит как интенсивность электронной эмиссии  $J$ , так и работа адгезии  $A$ , то, очевидно, должна наблюдаться симбатность изменения величины  $A$  и  $J$ . Действительно (табл. 13),

ацетилцеллюлоза, характеризующаяся ацетильной группой —  $\text{OCOCH}_3$ , дает наименьшую эмиссию и обладает самой низкой адгезией, замена ацетильной группы более активной этоксильной ( $—\text{OC}_2\text{H}_5$ ), или нитрогруппой ( $—\text{ONO}_2$ ) приводит к повышению адгезии, что сопровождается увеличением интенсивности электронной эмиссии при отрыве.

Исследование влияния функциональных групп на адгезионную активность ряда сополимеров бутадиенстирольного каучука с метакриловой кислотой (МАК) показали, что увеличение процентного содержания МАК ведет к возрастанию адгезии сополимера к стеклу [43]. Используя аналогичный ряд, было изучено [44] влияние числа карбоксильных групп (входящих в состав молекулы метакриловой кислоты) на интенсивность электронной эмиссии (рис. 25). Хорошее совпадение в ходе кривых наглядно показывает, что как адгезия, так и интенсивность электронной эмиссии определяются в первую очередь природой и концентрацией активных функциональных групп в полимере.

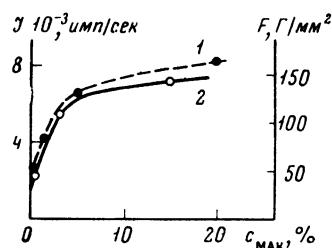


Рис. 25. Влияние содержания метакриловой кислоты в сополимере на величину адгезии ( $F$ ) (1) и на интенсивность эмиссии ( $I$ ) при отрыве пленки от стекла (2)

Замена адгезионно-активных функциональных групп неактивными (например, силанизирование поверхности стекла) ведет к уменьшению адгезии и к падению интенсивности электронной эмиссии при разрушении адгезионной связи.

После модифицирования стекла алкилхлорсиланами адгезия к нему полимеров и интенсивность эмиссии при отрыве резко снижаются: до обработки  $A=2,06 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^2$ ,  $I=3 \cdot 10^4 \text{ имп/сек}$ , после обработки  $A=4 \times 10^4 \text{ эрг/см}^2$ ,  $I=2,6 \cdot 10^3 \text{ имп/сек}$  (при  $v=0,1 \text{ см/сек}$ ). Обработка стекла производилась в парах диметилдихлорсилана, что приводит к частичной гидрофобизации поверхности благодаря химической реакции между гидроксильными группами и галоидом алкилхлорсилана. Это отражается на инфракрасных спектрах поверхности: высота пика гидроксилов, характерного для чистого стекла, резко уменьшается и появляется новый пик метильных групп.

Использование вторичного электронного умножителя в качестве детектора электронов дало возможность регистрировать длительную послеэмиссию со свежеоторванных пленок полимеров. Послеэмиссия вызывается теми же причинами, что и эмиссия электронов из зазора, а именно, она обусловлена полем остаточного заряда поверхности. Спад эмиссии со свежеобразованной поверхности полимера происходит в высоком вакууме (в темноте) без какого-либо подвода энергии извне в течение длительного времени. Очевидно, в основе этого явления лежит холодная эмиссия, обусловленная понижением потенциального барьера за счет наличия на поверхности значительного заряда, оставшегося после разрушения двойного электрического слоя.

Как показывает эксперимент, спад эмиссии происходит по степенному закону

$$I = At^{-b} \text{ или } \lg I = \lg A - b \lg t. \quad (3.16)$$

Если предположить, что интенсивность эмиссии пропорциональна заряду, имеющемуся на обкладке, то можно видеть, что задача теоретического анализа механизма спада эмиссии оказывается весьма близкой к той, которая рассматривается в главе IX. Рекомбинация зарядов

двойного слоя на начальной стадии происходит благодаря туннельному эффекту. В дальнейшем определяющими факторами оказываются поверхностная проводимость и ток автоэлектронной эмиссии. Плотность тока автоэлектронной эмиссии определяется величиной напряженности электрического поля  $E$ :

$$j_1 = \alpha E^2 \exp(-\beta/E), \quad (3.17)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — константы.

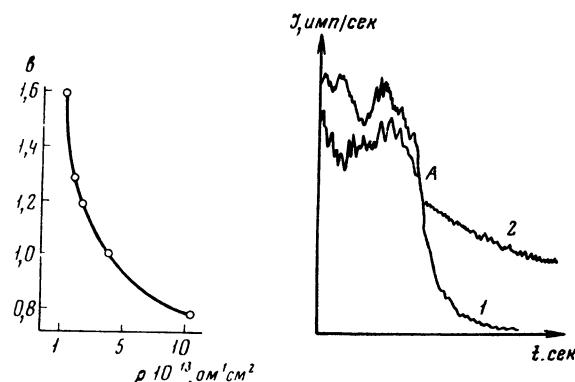
Однако теоретический вывод уравнения (3.17) представляет известные трудности, и мы не будем останавливаться на этом вопросе.

**Рис. 26.** Зависимость показателя  $b$  в уравнении  $J = At^{-b}$  от электропроводности подкладки (резины) при отрыве от нее наирита

**Рис. 27.** Эмиссия при отрыве пленок нитрильного каучука от германия

1 — пленка контактирует с подкладкой (A — конец отрыва)

2 — пленка не контактирует с подкладкой

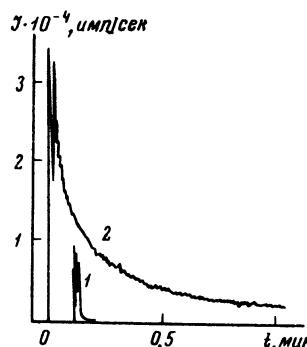


Величина  $b$  существенно зависит от электросопротивления  $R$ . Экспериментальная зависимость  $b = f(R)$  приведена на рис. 26.

Эксперименты показали, что в том случае, когда поверхностный заряд отводится, константа  $b$  зависит от электропроводности подкладки, с которой пленка полимера продолжает быть связанный. Рис. 27 представляет запись эмиссии при отрыве пленок нитрильного каучука от германия. Если после отрыва пленка контактирует с проводящей подложкой, то эмиссия спадает значительно быстрее, чем в том случае, если пленка оторвана полностью [45]. Зависимость эмиссии от электропроводности подложки подтверждается серией опытов, в которых один и тот же полимер отрывается от подкладок с различной электропроводностью, варьируемой в широких пределах (рис. 28). При этом необходимо, чтобы конец отрываемой пленки продолжал контактировать с подложкой.

**Рис. 28.** Эмиссия в процессе отрыва пленки наирита от резин различной электропроводности

1 — с ацетиленовой сажей;  
2 — без наполнителя



Начальная плотность электризации двойного слоя  $\sigma$  тесно связана с химической природой компонентов адгезионной пары, в частности с характером и числом адгезионно-активных функциональных групп в полимере. Она характеризует также адгезионную прочность соединения, так как, согласно уравнению (3.15), адгезия может быть представлена как функция числа донорно-акцепторных пар в зоне контакта компонентов адгезионной

пары, взаимодействие которых приводит к образованию двойного слоя с величиной поверхностной электризации  $\sigma$ . Донорами и акцепторами в адгезии полимеров являются адгезионно-активные функциональные группы, которые могут быть расположены в ряды по убыванию их донорных свойств.

При отрыве пленки полимера от металла и полупроводника (германия) поверхность полимера также приобретает отрицательный заряд и эмитирует электроны. Однако, если в случае стекла и металла нельзя получить достаточно полных сведений об изменении свежеобразованной поверхности, то для полупроводника можно выявить изменения в слое пространственного заряда, аналогичные тем, которые наблюдаются при наложении внешнего электрического поля.

В табл. 14 представлены данные, характеризующие зависимость работы адгезии, интенсивности эмиссии  $J$  и изменения поверхностной проводимости германия  $\Delta\eta$  от скорости отслаивания от его поверхности пленки гуттаперчи.

Подобные же закономерности наблюдаются для пленок других полимеров, например, нитрильного каучука.

Данные по изменению интенсивности эмиссии с пленки полимера и изменению поверхностной проводимости германия дают возможность сделать

Т а б л и ц а 14  
Отрыв пленки гуттаперчи от германия

| $v, \text{ м/сек}$ | $A, \text{ эрг/см}^2$ | $\Delta\eta$ | $\sigma, \text{ имп/сек}$ |
|--------------------|-----------------------|--------------|---------------------------|
| $10^{-3}$          | $8,15 \cdot 10^3$     | 0            | 100                       |
| $10^{-2}$          | $5,2 \cdot 10^4$      | 6            | $1 \cdot 10^4$            |
| $10^{-1}$          | $1,25 \cdot 10^5$     | 20           | $2,3 \cdot 10^4$          |
| 1                  | $6,05 \cdot 10^5$     | 30           | $3,7 \cdot 10^4$          |

заключение о природе сил адгезии. Изменения работы отрыва и проводимости, свидетельствующие об изменении структуры поверхностных уровней, подтверждают наличие химической связи между полупроводником и полимером, поскольку нарушение связей, обусловленных силами Ван-дер-Ваальса, не могло бы вызвать побочных резких изменений.

Метод комплексного исследования электроадгезионных явлений может быть с успехом применен для анализа адгезионной связи. В частности, на комплексных адгезиометрах [46] могут определяться три величины: отрывающее усилие (или работа отрыва), параметры эмиссии электронов в процессе отрыва (а также послеэмиссии) и изменение поверхностной проводимости полупроводника.

Интересной особенностью эмиссии быстрых электронов является систематически наблюдаемое явление, заключающееся в том, что при отслаивании пленки наблюдаются периодические всплески эмиссии, соответствующие выбросу определенной порции электронов (рис. 29). Это явление связано с тем, что в основе отрыва пленки полимера лежат процессы скачкообразного отслаивания ее элементарных участков.

#### Эмиссия быстрых электронов при разрушении кристаллов

Нарушение адгезионного контакта является частным случаем разрушения твердого тела. Опыт показывает, что при раскалывании кристаллов (слюды, гипса, щелочно-галоидных кристаллов, ZnS, турмалина, кварца и ряда других) наблюдаются в общем те же явления, что и при нарушении адгезии.

зационного контакта. При атмосферном давлении наблюдается свечение трещин (триболюминесценция) — явление, в которое значительный вклад вносят газоразрядные процессы. Причины свечения те же, что и в случае нарушения адгезии, т. е. возникновение сильных электрических полей в развивающейся трещине и лавинных электронных процессов. Однако разрушение кристаллов более сложный случай, чем нарушение адгезии, так как не всегда ясны причины, приводящие к разделению зарядов в трещине кристалла.

Более изученной в этом отношении является слюда, у которой показано существование знакопеременной мозаики или системы микроКонденсаторов вдоль плоскостей скольжения [47]. В других случаях появление зарядов на стенках трещины объясняется выходом на поверхность заряженных дислокаций [48]. Некоторые исследователи считают, что свечение при раскалывании кристаллов объясняется возникновением локальных состояний микроплазмы в самом твердом теле и в окружающей газовой среде [49].

В высоком вакууме вместо разряда возникает эмиссия быстрых электронов, энергии которых, определяемые по пробиванию препятствий, составляют десятки килоэлектрон-вольт и выше. Наряду с начальной эмиссией при раскалывании кристаллов может наблюдаться более или менее длительная послеэмиссия (рис. 30). Скорость спада послеэмиссии со свежеобразованной поверхности кристалла, как и в случае нарушения адгезии, связана с его электропроводимостью (рис. 31).

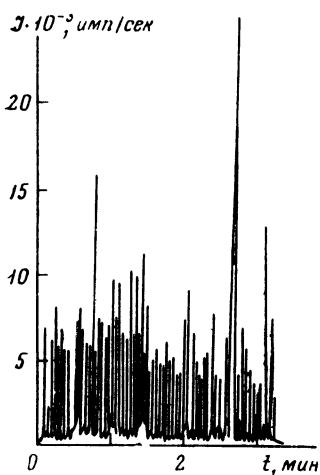
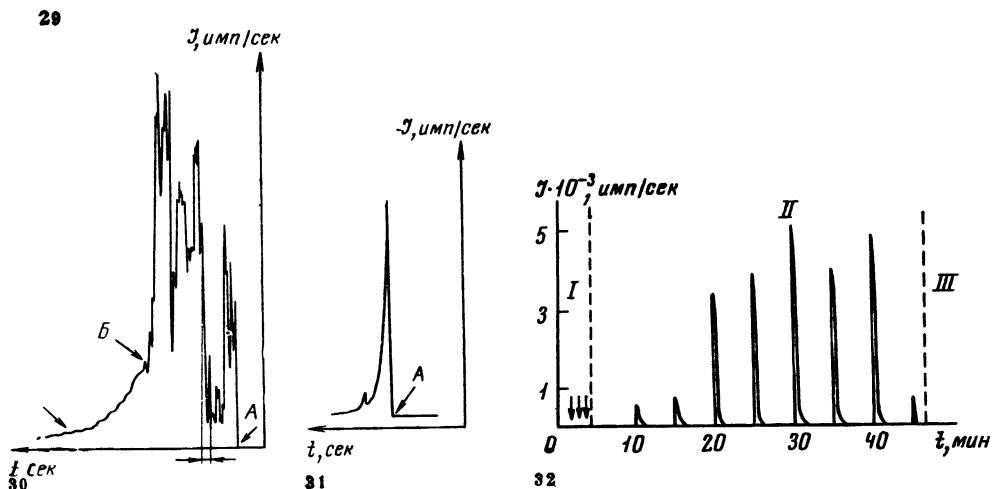


Рис. 29. Колебания интенсивности эмиссии при отрыве

Рис. 30. Эмиссия при расщеплении слюды  
A — начало,  
Б — конец расщепления,  
В — послеэмиссия

Рис. 31. Эмиссия при раскалывании кристаллов поваренной соли (A — начало раскалывания)

Рис. 32. Эмиссия при деформации гуттаперчи  
I — область упругих деформаций;  
II — область пластических деформаций;  
III — разрыв



Следует заметить, что в некоторых случаях, когда раскалывание кристаллов (или нарушение адгезии) происходит в малом замкнутом объеме, вакуум может снижаться за счет выделения летучих продуктов разрушения. Это наблюдалось как нами, так и другими авторами даже в условиях сверхвысокого вакуума.

При этом наряду с эмиссией электронов высоких энергий возникает и эмиссия фотонов [50]. Подобных явлений не наблюдается в тех случаях, когда разрушение происходит в большом вакуумном объеме при непрерывной откачке.

Как уже было сказано, с помощью быстрых электронов можно получать снимки в результате воздействия их на чувствительные пластины. Эти снимки, увеличенные в несколько раз, позволяют судить о распределении излучающих участков, выявлять зоны предразрушения кристаллов. Весьма заманчивой является перспектива получения увеличенного изображения эмитирующей поверхности. Однако решение этого вопроса сталкивается с большими экспериментальными затруднениями.

Можно представить себе, что поверхность свежерасколотого кристалла диэлектрика ведет себя как эмитирующая поверхность металла в эмиссионном микроскопе, конечно, причины, вызывающие эмиссию, в обоих случаях различны.

### *Эмиссия электронов при деформации и истирании полимеров*

Эмиссию электронов при деформации полимеров нельзя обнаружить, пользуясь методом почернения чувствительной пленки. Применение более точного метода детектирования излучения с помощью вторичного электронного умножителя позволяет, однако, обнаруживать более слабые эффекты, например наличие пиков эмиссии при деформации пленок полимеров, подвергающихся непрерывной или ступенчатой, т. е. осуществляющей прерывистую деформацию растяжения. При растяжении в упругой области в каждом акте ступенчатой деформации пленка растягивалась на 10 % первоначальной длины.

Эмиссия электронов, не обнаруживается в области малых обратимых деформаций, первый пик эмиссии связан с появлением на образце сдвигов. При увеличении степени деформации в каждом акте растяжения можно наблюдать высокие пики эмиссии. В области механического упрочнения эмиссия исчезает (рис. 32).

Эмиссия, возникающая в результате деформации, отличается по своим параметрам от той, которая наблюдается при разрушении адгезионного контакта. Скорость и интенсивность эмитируемых электронов в данном случае значительно ниже, кроме того, не наблюдается заметных явлений после эмиссии.

Вклад «деформационной» эмиссии в «адгезионную» эмиссию ничтожен даже в том случае, если сам эффект становится измеримым. Отсюда можно со значительной степенью вероятности предположить, что эмиссия при отрыве пленок полимера почти полностью обусловливается процессами, протекающими при нарушении двойного электрического слоя.

Эмиссия наблюдается также при истирании поверхности твердых тел [51]. Для ее обнаружения была использована вакуумная установка с регистрацией электронов вторично-электронным умножителем. Перед входом ВЭУ помещали камеру с мелющими телами или гранулами полимера, прикрепленную к вибратору, создающему колебания с частотой 50 Гц (см. рис. 29).

Эксперименты осуществляли с различными мелющими телами (стекло, кварц, керамика, металл), различными полимерами (полистирол, полиме-

Таблица 15

## Интенсивность эмиссии при истирании твердых тел

| № опыта | Материал ампул      | Объект воздействия    | $\mathcal{I}$ , имп/сек | Характер счета | Послеэмиссия                |
|---------|---------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|-----------------------------|
| 1       | Сталь               | Сталь                 | 0                       |                | Отсутствует                 |
| 2       |                     | Керамика              | 15                      | Быстрый спад   | »                           |
| 3       | Кварц               | Кварц                 | 2                       | Равномерный    | Отсутствует                 |
| 4       |                     | Стекло необработанное | 150                     | Быстрый спад   | »                           |
| 5       | Полиэтилен          | Полиэтилен, гранулы   | $20 \cdot 10^8$         | Сбросы         | Высокая, медленно спадающая |
| 6       |                     | То же                 | $13 \cdot 10^8$         | »              | То же                       |
| 7       |                     | »                     | $10 \cdot 10^8$         | »              | »                           |
| 8       | Сталь заземленная   | Полиэтилен, гранулы   | $17 \cdot 10^8$         | Равномерный    | Высокая, медленно спадающая |
| 9       |                     | То же                 | $7 \cdot 10^8$          | »              | То же                       |
| 10      | Сталь незаземленная | Полиэтилен, гранулы   | $6,5 \cdot 10^8$        | Равномерный    | Высокая, медленно спадающая |
| 11      |                     | То же                 | $3,3 \cdot 10^8$        | »              | То же                       |
| 12      | Сталь               | Полистирол, гранулы   | $20 \cdot 10^8$         | Равномерный    | Высокая, медленно спадающая |
| 13      |                     | То же                 | $22 \cdot 10^8$         | »              | То же                       |
| 14      |                     | »                     | $22 \cdot 10^8$         | »              | »                           |

Примечание. Опыты 5—7 проводились на одних и тех же гранулах; то же относится к опытам 8—11 и 12—14.

тилметакрилат, полиэтилен, поливиниловый спирт) и проводили в камерах, изготовленных из различных материалов (табл. 15).

В первых экспериментах исследовали эмиссию электронов при вибрационном воздействии на кварцевые и стеклянные шарики, помещенные в кварцевый сосуд с открытым входом, обращенным к умножителю. Если шарики до проведения эксперимента подвергались механическому воздействию, т. е. имели уже «отработанную» поверхность, то интенсивность эмиссии была ничтожной.

Если же в качестве образцов были взяты шарики с неповрежденной поверхностью, то интенсивность эмиссии значительно возрастила, однако по мере механической обработки она падала, и в дальнейшем эмиссионные свойства уже не восстанавливались. В этом процессе, очевидно, происходило разрушение поверхностного напряженного слоя стекла. Увеличение интенсивности вибрационной обработки стеклянных шариков сопровождалось существенным возрастанием уровня эмиссии, спадавшей в дальнейшем до едва заметной величины.

Виброобработка металлических шариков в металлическом сосуде не дает значительного эффекта.

Иная картина наблюдается при вибрационных воздействиях на органические высокомолекулярные соединения (рис. 33). Гранулы полиэтилена, помещенные в полиэтиленовую камеру и подвергнутые вибрационному воздействию, дают эмиссию, интенсивность которой достигает  $2 \cdot 10^4$  имп/сек. При этом равномерный ход эмиссии сопровождается через каждые 2—3 мин характерными сбросами, обусловленными накоплением зарядов на стенах камеры и их нейтрализацией.

Обработка полиэтиленовых гранул в металлической ампуле не сопровождается сбросами, хотя интенсивность эмиссии находится на том же уровне (рис. 34). Заземление металлической ампулы не изменяет характера и интенсивности эмиссии. Гранулы полиэтилена, подвергнутые вибрационной обработке, обнаруживают потемнение.

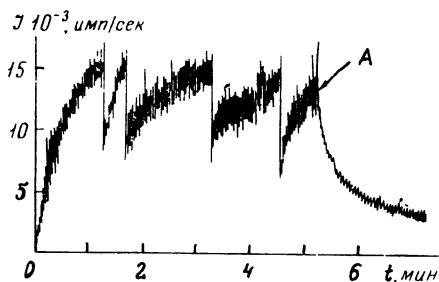


Рис. 33. Эмиссия при истирании поверхности полиэтилена при вибрационных воздействиях. Стеклянные шарики покрыты пленкой полиэтилена, вибрация в стеклянном сосуде (A — окончание вибрации)

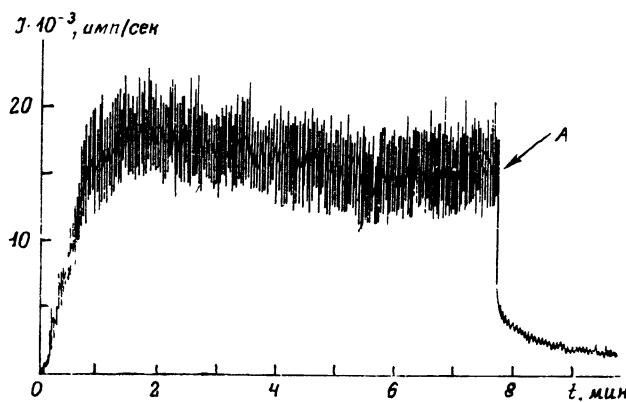


Рис. 34. Эмиссия при истирании поверхности полиэтилена путем вибрационных воздействий в металлическом сосуде (A — окончание вибрации)

Гранулы полимеров в процессе вибрации сильно заряжаются и по окончании испытаний прилипают к стенкам камеры за счет остаточного заряда. При испытании полиэтилена и полистирола наблюдалась длительная и интенсивная послезадиссия.

### § 7. Свойства свежеобразованной поверхности, полученной путем нарушения адгезионной связи и механического разрушения полимеров

Известно, что в результате механических воздействий на полимеры, приводящих к возникновению свежих поверхностей, возможно осуществление так называемого механохимического синтеза. Подобные воздействия сводятся в основном к пластикации или вибропомолу в присутствии различных реагентов. Прививка и сополимеризация могут осуществляться при взаимодействии двух полимеров или полимера с мономером или же полимера с наполнителем. При этом считается, что в основе подобных процессов лежит разрыв углерод-углеродных и других химических связей полимера и крекинг макромолекулы с образованием свободных радикалов [52]. Механическая энергия, необходимая для разрыва химических связей, подводится извне. Различными исследователями были произведены соответствующие расчеты, касающиеся баланса энергии в подобных процессах [53]. Крекинг макромолекулы может осуществляться также в растворах при действии ультразвука и искрового разряда, при замораживании и размораживании полимеров и других воздействиях.

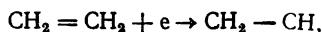
Возникновение свободных радикалов при измельчении полимеров было констатировано Бреслером, Бутягиным и другими исследователями [54]. Обычно считается, что в основе механохимических реакций лежит именно образование свободных радикалов. Однако деструкция, по-видимому, неразрывно связана с электронными процессами. Исследовалась [55] люминесценция полимеров при механических воздействиях. Были также исследованы спектры ЭПР при разрушении полимеров.

Радикалы, возникающие при механической деструкции полимеров, активны и способны вступать в различные реакции друг с другом и с мономерами. При взаимодействии с кислородом образуются перекисные радикалы. Гибель первичных радикалов заканчивается за минуты. В кварце первичные радикалы реагируют с кислородом только непосредственно при механическом воздействии.

Спектры ЭПР радикалов, полученных механическим методом, во многих случаях сходны со спектрами радикалов, образующихся при действии ионизирующего излучения на полимеры. Для полистирола, полиэфиракрилата, поливинилового спирта, карбоксиметиллюлозы, желатины оба типа спектров тождественны. Различие состоит только в том, что радикалы, полученные в результате облучения, более стабильны.

Процессы роста новой поверхности, падения молекулярного веса и образования радикалов в твердых полимерах не коррелируют друг с другом. Число радикалов во много раз превышает число разрывов в главной цепи. Таким образом, в работе [55] подчеркивается два важных момента: сходство между процессами радиационной и механической деструкции и аномально высокие концентрации радикалов, возникающих во втором процессе.

Платэ и Каргин [56] предположили, что при интенсивном дроблении кристаллов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$  и т. п. происходит образование дефектов в структуре решетки типа F-центров, ионизация которых должна сопровождаться электронной эмиссией. Способность ионных солей быть доносчиками электронов за счет ионизации F-центров в процессе вибрационно-механических воздействий была доказана и методом ЭПР. Считается, что эмитируемые электроны образуют ион-радикал, например:



к анионному, или же радикальному концу которого могут в дальнейшем присоединяться другие молекулы мономера.

В экспериментах одного из авторов, Хрусталева и Шиповского использовали монокристаллы  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiF}$ , выращенные из расплава и применяющиеся для оптических целей. Образцы крепили изолирующими зажимами против входа ВЭУ. Надкол кристалла осуществляли ножом (без контакта с чим образующейся поверхности) с помощью механизма, действующего через сильфон. Отколотая часть кристалла участие в дальнейшем эксперименте не принимала. Эмиссию регистрировали в момент раскола и со свежеобразованного скола поверхности. Эмитируемые электроны обладали энергиями порядка  $10^2$ — $10^3$  эВ. Скорость их определяли по методу прохождения препятствий и по отклонению в электрическом поле. Специальные опыты показали, что в темноте поверхность скола обнаруживает темновую эмиссию с интенсивностью  $10^8$  имп/сек. При освещении видимым светом интенсивность фотостимулированной эмиссии резко возрастает. Эксперимент проводился таким образом, что после спада темновой эмиссии и достижении фонового счета поверхность свежего скола освещалась видимым светом. Это приводило к мгновенному возрастанию тока эмиссии.

В наших опытах при освещении свежего скола кристалла  $\text{NaCl}$  видимым светом наблюдается фотостимулированная эмиссия. Энергия фотонов стимулирующего света для максимума кривой эмиссии составляет 2,53 эВ. Это свидетельствует о том, что центрами эмиссии являются локальные энергетические уровни, находящиеся в запрещенной зоне, где электроны слабо связаны. Примечательно то, что для различных кристаллов (образцов  $\text{NaCl}$ ) и различных сколов одного образца максимум кривой обнаруживается всегда при  $\lambda = 4900\text{\AA}$ . Это свидетельствует о том, что при расколе образуются одни и те же определенные дефекты (локальные уровни). Такими центрами могут быть в щелочно-галоидных кристаллах известные электронные центры окраски, образующиеся в момент раскола кристалла в приповерхностном слое.

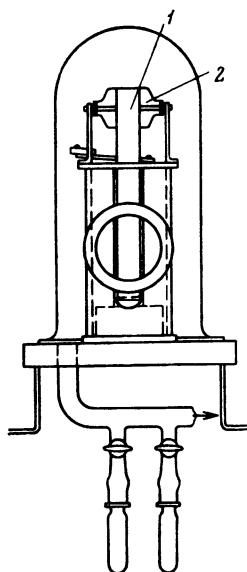


Рис. 35. Прибор для регистрации спектров свежесбразованной поверхности, модифицированной газообразным мономером

лимера и ОН стекла. Если представить себе реагирующие группы расположеными в плоскости раздела полимер — стекло, то взаимодействие всех противолежащих пар должно привести к несимметричному распределению заряда в плоскости раздела. Более глубокая потенциальная яма для всех протонов должна быть расположена вблизи групп ОН поверхности стекла. После нарушения адгезии и разрыва водородных связей поверхность стекла оказывается положительно заряженной (протонизированной), так как до нарушения адгезии протоны были локализованы вблизи этой поверхности. Отрицательно заряженная пленка полимера обнаруживает явление послеэмиссии.

Свежая поверхность полимера излучает электроны высоких энергий (до десятка килоэлектрон-вольт). Естественно, что химические процессы на подобной поверхности должны стимулироваться излучением. Для доказательства этого положения в вакууме производился отрыв полимера от стекла в специально сконструированном приборе (рис. 35). Пленку полимера 1 отрывали от стеклянного ролика 2 грузом, освобождаемым с помощью электромагнита, причем после отрыва ее располагали на пути инфракрасного излучения в инфракрасном спектрофотометре ИКС-14. К свежеобразованной таким путем поверхности подводили газообразный мономер (например акрилонитрил или другой мономер винилового ряда), реагировавший с ней, затем производили запись спектров. В контрольном опыте записывали спектры пленки полимера, образованной на гидрофобизированной поверхности стекла и отслаивавшейся после высыхания.

В первой серии опытов исследовали ряд эфиров целлюлозы. Адгезия в этом случае обусловливается взаимодействием гидроксильных групп эфира целлюлозы и стекла. Присутствие заместителей в эфире целлюлозы влияет только косвенным образом, в большей или меньшей степени ослабляя гидроксил-гидроксильное взаимодействие. Исследование полученных экспериментальных данных устанавливает, что в спектрах свежей поверхности ацетил- и нитроцеллюлозы, контактировавших с акрилонитрилом, появляются новые полосы поглощения, наблюдаемые в различных областях спект-

Присутствие адсорбированной пленки воды, образующейся в атмосферных условиях на поверхности кристалла при влажности большей 80 %, гасит эмиссию, что связано, очевидно, с влиянием поверхностной проводимости. Эмиссия наблюдается только на специально подготовленных обезвоженных образцах щелочно-галоидных кристаллов.

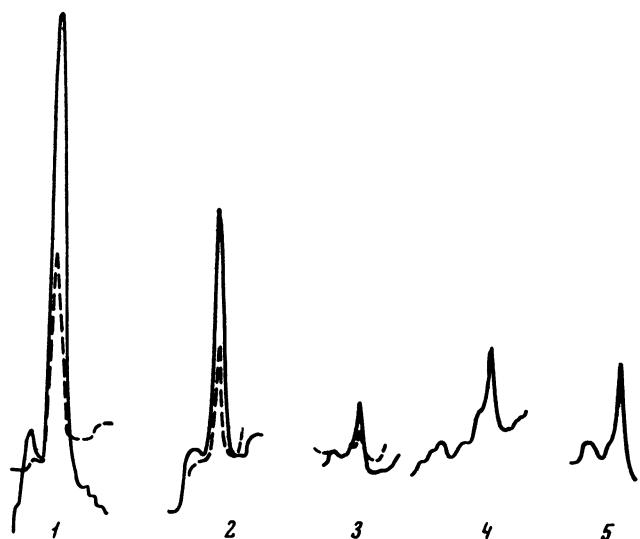
Отсюда следует, что за эмиссию ответственны поверхностные заряды, стекающие в том случае, если на образце присутствует адсорбированная вода. В наших прежних работах [6] это обстоятельство не учитывалось и поэтому эмиссия электронов со щелочно-галоидных кристаллов нами не могла быть обнаружена.

Химические изменения, происходящие при механических воздействиях (деформации), были продемонстрированы Журковым [57] на примере полиэтилена с помощью метода ИК-спектроскопии.

В работах [58] была четко установлена связь между электрическими параметрами эмиссии, с одной стороны, и химическим строением соединяемых поверхностей и их адгезией, с другой стороны. Спектроскопические исследования показывают, что во многих случаях между стеклом и полимером возникают водородные связи, имеющие электростатический характер [59]. При этом распределение заряда несимметрично по отношению к группам RO полимера и OH стекла. Если представить себе реагирующие группы расположеными в плоскости раздела полимер — стекло, то взаимодействие всех противолежащих пар должно привести к несимметричному распределению заряда в плоскости раздела. Более глубокая потенциальная яма для всех протонов должна быть расположена вблизи групп OH поверхности стекла. После нарушения адгезии и разрыва водородных связей поверхность стекла оказывается положительно заряженной (протонизированной), так как до нарушения адгезии протоны были локализованы вблизи этой поверхности. Отрицательно заряженная пленка полимера обнаруживает явление послеэмиссии.

Свежая поверхность полимера излучает электроны высоких энергий (до десятка килоэлектрон-вольт). Естественно, что химические процессы на подобной поверхности должны стимулироваться излучением. Для доказательства этого положения в вакууме производился отрыв полимера от стекла в специально сконструированном приборе (рис. 35). Пленку полимера 1 отрывали от стеклянного ролика 2 грузом, освобождаемым с помощью электромагнита, причем после отрыва ее располагали на пути инфракрасного излучения в инфракрасном спектрофотометре ИКС-14. К свежеобразованной таким путем поверхности подводили газообразный мономер (например акрилонитрил или другой мономер винилового ряда), реагировавший с ней, затем производили запись спектров. В контрольном опыте записывали спектры пленки полимера, образованной на гидрофобизированной поверхности стекла и отслаивавшейся после высыхания.

В первой серии опытов исследовали ряд эфиров целлюлозы. Адгезия в этом случае обусловливается взаимодействием гидроксильных групп эфира целлюлозы и стекла. Присутствие заместителей в эфире целлюлозы влияет только косвенным образом, в большей или меньшей степени ослабляя гидроксил-гидроксильное взаимодействие. Исследование полученных экспериментальных данных устанавливает, что в спектрах свежей поверхности ацетил- и нитроцеллюлозы, контактировавших с акрилонитрилом, появляются новые полосы поглощения, наблюдаемые в различных областях спект-



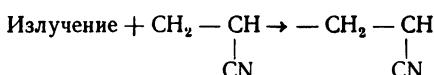
**Рис. 36.** ИК-спектры модифицированных акрилонитрилом поверхностей пленок полимеров, свежеобразованных путем отрыва (сплошные кривые), и исходных пленок (пунктир)

- 1 — нитроцеллюлоза;
  - 2 — ацетилцеллюлоза;
  - 3 — бензилцеллюлоза;
  - 4 — этилцеллюлоза;
  - 5 — контрольный образец

ра. В ИК-спектрах появляется новая полоса  $2230\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям CN-групп акрилонитрила, кроме того, наблюдается некоторое изменение частоты, формы и интенсивности полосы поглощения OH-групп ацетил- и нитроцеллюлозы (рис. 36). Эти изменения в спектре могут быть истолкованы как результат прививки мономера акрилонитрила на свежеобразованную поверхность эфира целлюлозы.

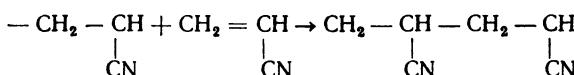
В опытах с контрольной пленкой эфира целлюлозы наблюдается весьма незначительное изменение характера первоначальных спектрограмм.

Особенно четко описываемый эффект повышенной химической активности выявляется при взаимодействии винилиденхлорида со свежеобразованной пленкой полиметилметакрилата. В этом случае контрольные опыты не обнаруживают никаких изменений исходных ИК-спектров. Если принять во внимание, что процесс нарушения адгезионного контакта сопровождается интенсивной электронной эмиссией, то можно предложить следующее объяснение наблюдающихся явлений. Длительное излучение с оторванной пленки полимера (спадающее по степенному закону) инициирует возникновение свободных радикалов в окружающей среде по следующей схеме:

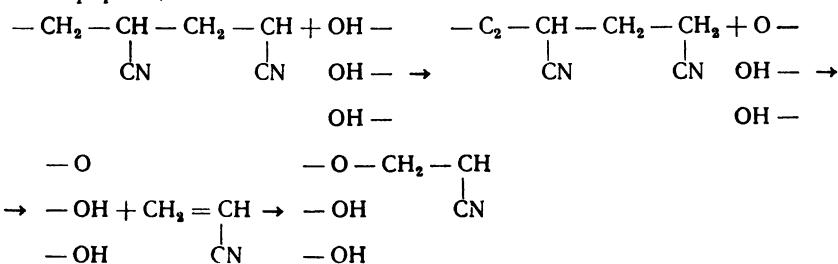


В дальнейшем происходит рост цепи гомополимера и прививка на активных центрах поверхности полимера по механизму передачи цепи:

#### **1. Рост цепи акрилонитрила и образование гомополимера:**



2. Прививка акрилонитрила по механизму передачи цепи на поверхность эфира целлюлозы:



Активными адсорбционными центрами в этом процессе служат электроны, находящиеся в приповерхностном слое и играющие роль свободных валентностей.

Описанные эксперименты и их интерпретация позволяют с новой точки зрения осветить механизм химических процессов, протекающих вблизи свежей поверхности полимера, образованной путем механического нарушения адгезионной связи его со стеклом или с другим полимером. Подобный же механизм в принципе может объяснить механохимические процессы, протекающие в газообразных средах.

### § 8. Радиационное действие быстрых электронов

Необходимо сказать еще об одном весьма интересном свойстве быстрых электронов, эмитируемых свежеобразованными поверхностями, а именно, о способности их генерировать свободные радикалы в газовой фазе и на поверхности облучаемых тел и тем самым давать эффекты, аналогичные радиационным. Это дает возможность получения привитой полимеризации на поверхности излучающего полимера и гомополимеризации в объеме контактирующего с ним мономера. Впервые прививка акрилонитрила и других мономеров на пленках эфиров целлюлозы была получена в работах [60]. В дальнейшем была осуществлена твердофазная полимеризация акриловой кислоты под действием быстрых электронов, генерируемых в результате процессов раздробления твердых тел.

По аналогии с радиационной полимеризацией можно предположить следующую схему протекающих в этих случаях процессов. При разрушении с поверхности твердого тела возникает эмиссия быстрых электронов. Излучение генерирует свободные радикалы в мономере, приводимом в контакт с облученной пленкой. Радикалы инициируют рост цепи в окружающей среде мономера и на излучающей поверхности.

С целью показать подобную последовательность процессов было осуществлено два варианта опытов. В первом варианте свежеобразованная

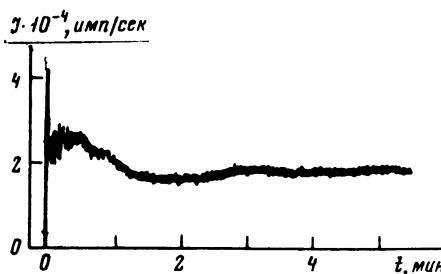


Рис. 37. Эмиссия при нарушении контакта эпоксидной смолы с фторопластом, сработанным в тлеющем разряде

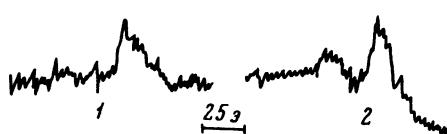


Рис. 38. Сигналы ЭПР на поверхности политетрафторэтилена, облученного электронами, генерируемыми вибродиспергированием (1) и нарушением адгезионной связи (2)

путем отрыва в вакууме поверхность полимера или кристалла приводилась в контакт с парами мономера и после откачки, методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии определялось образование на поверхности слоя привитого полимера.

В втором варианте внешним источником облучения пленки служила продолжительная эмиссия при нарушении прочного адгезионного соединения (рис. 37) или раскалывании кристалла. Так как элементарный акт разрушения весьма непродолжителен, то для усиления эффекта использовался метод истирания поверхности твердого тела. В этом процессе также

генерируются электроны и одновременно происходит уменьшение молекулярного веса разрушаемых полимеров. Процесс истирания может (с перерывами) осуществляться достаточно долго. В пленке политетрафторэтилена, облученной электронами с интенсивностью  $10^4$  имп/сек и энергией  $4 \times 10^4$  эВ в течение 1 час, генерируются свободные радикалы, о чем свидетельствует сигнал ЭПР (рис. 38).

Таким образом, установлено наличие радиационных эффектов по механизму, показанному в табл. 16-17.

Т а б л и ц а 16-17

Схема радиационных процессов по Чарльси [61]

| Элементарная стадия              | Реакция   |
|----------------------------------|---|
| Образование радикалов            | Мономер + излучение $\rightarrow$ радикал   |
| Инициирование цепи               | $R^\cdot + M \rightarrow RM^\cdot$  |
| Рост цепи                        | $RM_n^\cdot + M \rightarrow RM_{n+1}^\cdot$   |
| Взаимный обрыв                   | $RM_n^\cdot + RM_m^\cdot \rightarrow RM_{m+n}R$<br>$RM_n^\cdot + RM_m^\cdot \rightarrow$<br>$\rightarrow RM_nH + RM_{m-1}CH = CH_2$ |
| Обрыв первичными радикалами      | $RM_n^\cdot + R^\cdot \rightarrow RM_nR$  |
| Рекомбинация первичных радикалов | $R^\cdot + R^\cdot \rightarrow RR$  |
| Реакция переноса                 | $RM_n^\cdot + M \rightarrow RM_nH + M^\cdot$  |
| Реакция переноса                 | $RM_n^\cdot + P \rightarrow RM_nH + P^\cdot$  |

П р и м е ч а н и е.  $R^\cdot$  — первичный или инициирующий радикал;  $M$  — молекула мономера;  $RM^\cdot$  — растворящий полимерный радикал;  $P$  — молекула стабильного полимера

В работе [61] была установлена связь распределения концентрации инициирующих частиц с основными параметрами ионизирующего излучения.

С этой целью была рассмотрена модель, представляющая свежеобразованную плоскую поверхность, эмитирующую электроны в объем, заполненный газообразным мономером. Интересно было сравнить возможности radicalной прививки полимера на поверхность под действием электронов со способами радиационно-химической прививки от источников, энергия которых намного превышает параметры эмиссии электронов. В последнем случае облучение может продолжаться неопределенно долгое время. При этом поглощается большое количество энергии. Однако проникающее излучение от внешних источников является мало эффективным в отношении поверхности, так как в основном энергия распределяется в объеме. Эмитируемые свежеобразованной поверхностью электроны концентрируются вблизи нее, вследствие чего их действие в отношении инициирования привитой полимеризации является более эффективным (рис. 39, 40).

Начальным и очень важным этапом в цепи развивающихся процессов полимеризации является генерирование свободных радикалов в газовой среде мономера под действием быстрых электронов. Теоретическое рассмотрение показывает, что концентрация радикалов вблизи поверхности определяется скоростями их возникновения и диффузии в объем газа, причем концентрация не зависит от длины цепи полимера. Принимая, что интенсивность эмиссии, так же как энергия электронов, спадает во времени, ав-

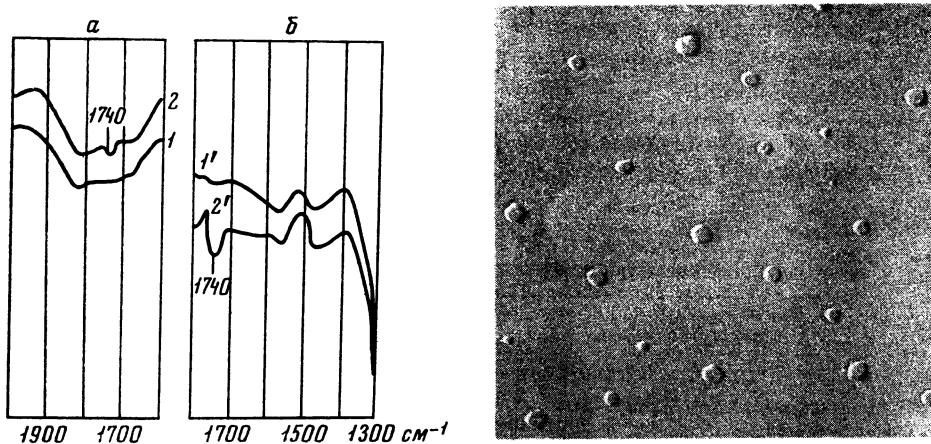


Рис. 39. Прививка метилметакрилата (ИК-спектры) на поверхностях слюды (а) и фоторастяга (б)  
1 и 1' — исходные поверхности; 2 и 2' — с привитым МАК

Рис. 40. Прививка метилметакрилата на свежем сколе слюды (электронно-микроскопический снимок)

тор работы [60] приходит к следующему выражению для концентрации радикалов  $n(0\tau)$  соответствующей времени  $t = \tau$ :

$$n(0, \tau) = kI_0 E_0 g \frac{\sqrt{p}}{T^{3/4}} \sum_{t=\tau_0}^{t_2=0.99\tau} \frac{\Delta\tau_t}{\tau_i^2 \ln \frac{T}{F(\tau)} \sqrt{\tau - t}}, \quad (3.18)$$

где  $I_0$  — начальная интенсивность эмиссии;  $E_0$  — начальная энергия электронов;  $p$  — давление пара мономера;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — потенциал ионизации молекул мономера;  $g$  — радиационно-химический выход радикалов в данном мономере.

Из этого выражения следует, что концентрация радикалов должна уменьшаться во времени (рис. 41). Это происходит благодаря расходованию их на взаимодействие с молекулами газа при инициировании роста цепи и на различные радикальные реакции.

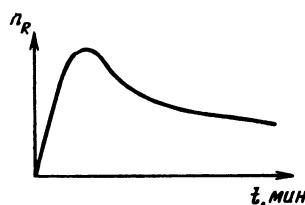


Рис. 41. Изменение концентрации свободных радикалов  $n_R$  от времени [60]

Для случая нарушения адгезии нитроцеллюлозы — стекло было подсчитано, что эта энергия соответствует той, которая поглощается при действии ускорителя электронами с энергией 1 МэВ и мощностью дозы 150 рад/сек в течение суток. При облучении электронами с ювенильных поверхностей не происходит изменений структуры в объеме облучаемого образца, что естественно является положительным в практическом отношении фактом.

Наличие радиационных эффектов, являющихся следствием эмиссии быстрых электронов, свидетельствует о возможности практического применения эмиссии и ее роли в механохимических превращениях.

Таким образом, в настоящее время на основании развития исследований в области эмиссии быстрых электронов имеется возможность привести во взаимосвязь различные, ранее самостоятельно развивавшиеся направления: исследование электроадгезионных явлений, свойств свежеобразованных, находящихся в неравновесном состоянии поверхностей, трибоЛюминесценции и механохимических процессов. Это дает возможность по-новому подойти к решению ряда вопросов, выдвигаемых наукой и практикой, а также ставить и разрешать задачи, которые ранее не могли быть вообще поставлены.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Thiessen. Vorträge zum Festkolloquium 65 Geburtstag von P. A. Thiessen. Berlin, Akad. Verlag, 1966.
2. В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин. Докл. АН СССР, 88, 777 (1953).
3. Н. А. Кротова, В. В. Карасев. Докл. АН СССР, 92, 607 (1953); Н. А. Кротова, В. В. Карасев, Ю. М. Кириллов. Труды Ин-та физической химии АН СССР, вып. 6. Новые методы физико-химических исследований, т. 2. М., «Наука», 1957, стр. 111.
4. И. В. Обреимов, Е. С. Трехов. Сб. «Исследования по экспериментальной и теоретической физике». М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 119.
5. А. М. Поляков, Н. А. Кротова. Докл. АН СССР, 151, 130 (1963); Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1967, стр. 213.
6. Л. Леб. Основные процессы электрических разрядов в газах. М., Гостехиздат, 1950; Н. А. Капцов. Электрические явления в газах и в вакууме. М., Гостехиздат, 1950.
7. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Ю. М. Кириллова. Докл. АН СССР, 97, 475 (1954); Ohara Keiji, Nata Toshio. J. Appl. Polym. Sci., 14, 2079 (1970).
8. B. V. Derjaguin, V. P. Smilga. Vorträge des III Internationalen Kongresses für Grenzflächenaktive Stoffe. Bd 11. Köln am Rhein, 1960, S. 349.
9. Н. П. Князева, Д. М. Мамбетов. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Фрунзе, изд-во «Илим», 1969, стр. 21; Д. М. Мамбетов, Т. Мусуральев. Докл. АН СССР, 180, 589 (1968); 185, 122 (1969).
10. S. M. Skinner, R. L. Savage, J. E. Rutzler. J. Appl. Phys., 24, 438 (1953); S. M. Skinner. J. Appl. Phys., 26, 498 (1955).
11. Н. Ф. Мотт, Р. В. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., ИЛ, 1950.
12. N. Cabrera, N. F. Mott. Reports on progress in physics, XII, 163 (1948).
13. R. C. Williams. J. Appl. Phys., 28, 1043 (1957).
14. Л. А. Тюрикова, Ю. М. Евдокимов, Н. И. Москвитин, Б. Г. Авербух. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Фрунзе, изд-во «Илим», 1969.
15. Н. И. Москвитин, Ю. М. Евдокимов, Л. А. Тюрикова. Рефераты докладов научно-технической конференции Московского лесотехнического института. Секция химии. М., 1969, стр. 25. Л. А. Тюрикова, Ю. М. Евдокимов, Н. И. Москвитин, Н. А. Кротова. Докл. АН СССР, 184, 658 (1969).
16. Э. Э. Вирлич, Н. А. Кротова. Коллоидн. ж., 30, 204 (1968).
17. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 50.
18. Я. И. Френкель. ЖЭТФ, 18, 799 (1948).
19. Ю. М. Евдокимов. Рефераты докладов научно-технической конференции Московского лесотехнического института. Секция химии. М., 1967.
20. P. A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke. Grundlagen der Tribochemie. Berlin, Akad. verlag, 1967.
21. Л. М. Беляев, Ю. Н. Мартышев. Кристаллография, 9, 1, 117 (1964); Л. М. Беляев, В. В. Набатов, Ю. Н. Мартышев. Кристаллография, 7, 4, 576 (1962); L. M. Beljaev, Ju. N. Martyshev. Phys. Stat. Solidi, 34, 57 (1969).
22. K. Meyer. Z. phys. Chem., 240, 309 (1969); Physikalisch Chemische Kristallographie. Leipzig, 1968.
23. G. Alzetta, N. Minaja, S. Santucci. Nuovo Cimento, 23, 910 (1962). G. Alzetta, G. Chella, S. Santucci. Physics Letter (Amsterdam), 26A, 94 (1967).
24. А. А. Урусовская. УФН, 96, 39 (1968); L. Sodomka. Czech. J. Phys., 18, 497 (1968); L. Sodomka, L. Dvorak, L. Kupka. Czech. J. Phys., 18, 1142 (1968); J. Chudacek. Czech. J. Phys., 17, 1B, 34 (1967).
25. I. W. Obreimoff. Proc. Roy. Soc., A127, 290 (1930).
26. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 29.
27. Б. В. Дерягин, М. С. Мецик. ФТТ, 1, 1521 (1959); М. С. Мецик. ЖТФ, 28, 109 (1958); В. О. Бржезанский, М. С. Мецик. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Фрунзе, изд-во «Илим», 1969.
28. Д. М. Мамбетов, З. Х. Губайдуллин, С. Халимурзаев. Сб. «Материалы юбилейной сессии АН КиргССР». Фрунзе, изд-во «Илим», 1966; З. Х. Губайдуллин. Физические свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов. Фрунзе, изд-во «Илим», 1967; Д. М. Мамбетов. Докл. АН СССР, 171, 97 (1966).

29. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. В. Карасев, Ю. М. Кириллова, И. Н. Алейникова. Труды II Международного конгресса по поверхностной активности (Лондон). М., ИЛ, 1957, стр. 117.
30. J. Kramer. Z. Phys., 133, 629 (1952); Der Metallische Zustand. Göttingen, 1950; Naturwiss., 41, 169 (1954); A. Bohun. Czech. J. Phys., 5, 64 (1955); H. Nissenstein. Z. Naturforschung, 10a, 944 (1955); B. Sujak. Acta Phys. Austr., 10, 460 (1957); Acta phys. Polon., 26, 3 (1964); A. Bohun. J. Physique, 26, 149 (1965).
31. И. Крамер. Сб. «Экзоэлектронная эмиссия». М., ИЛ, 1962, стр. 91.
32. Л. Грунберг, К. Райт. Там же, стр. 127; L. Grunberg, K. H. R. Wright. Acta Phys. Austr., 10, 375 (1957).
33. J. Lohff. Z. Phys., 145, 4, 504 (1956); Naturwiss., 44, 228 (1957).
34. И. Л. Ройх, Л. Я. Яровецкий. Усп. химии, 28, 168 (1959); И. В. Крылова. Сб. «Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлектронной эмиссии». Свердловск, Издание Уральского политехн. ин-та, 1969, стр. 81.
35. В. С. Кортов, Р. И. Минц, И. Е. Мясников. Тезисы XIV Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Ташкент, изд-во «ФАН», 1970, стр. 61.
36. A. Bohun. Phys. Stat. Solidi, 3, 779 (1963); В. С. Кортов, Р. И. Минц. ФММ, 19, 876 (1965); Р. И. Минц, В. С. Кортов, В. И. Крюк. ФТП, 1, 1859 (1967); V. S. Kortov, R. I. Mints, J. E. Myasnikov, Yu. A. Schevchenko. Phys. Stat. Solidi, 2, 55 (1970); Изв. вузов, серия физ., № 1, 118 (1968).
37. X. Ф. Клямбре. Труды Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, 21, 173 (1962).
38. K. Seeger. Z. Phys., 149, 543 (1957).
39. Д. М. Мамбетов, В. Ф. Реснянский. ФТТ, 9, 1808 (1967); Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Материалы VI Всесоюзной юбилейной конференции по коллоидной химии. Воронеж, Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1968.
40. В. В. Караваев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин. Докл. АН СССР, 109, 728 (1956).
41. В. И. Вернадский. Изв. Росс. Акад. наук, 24, 69 (1906).
42. Н. А. Кротова. О склеивании и прилипании. М., Изд-во АН СССР, 1960.
43. Н. А. Кротова, Ю. П. Топоров. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 247.
44. N. A. Krotova, A. M. Poljakov, G. A. Ssokolina. Chemistry, Physics and Application of Surface aktive Substances, vol. 11 (ed by S. B. Overbeek). London — New York — Paris, Gordon and Breach Science publishers, 1967, p. 115.
45. Г. А. Соколина, А. М. Поляков. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1968, стр. 469.
46. В. И. Анисимова, Н. А. Кротова, Л. А. Сухарева. Там же, стр. 281. В. И. Анисимова, Н. А. Кротова. Докл. АН СССР, 181, 131 (1968); 180, 1385 (1968).
47. М. С. Мецик. Физика расщепления слюды. Иркутск, Вост. Сиб. Книгоиздательство, 1967.
48. А. А. Урусовская. УФН, 96, 39 (1968); Г. Де Батист, Э. Ван Дюнгенен, Ю. Н. Мартышев, И. М. Сильвестрова, А. А. Урусовская. Кристаллография, 12, 812 (1967).
49. K. Meyer, D. Obrikat, M. Rossberg. Kristall und Technik, 5, 5 (1970); 5, 181 (1970).
50. К. Майер. Тезисы II Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Фрунзе, изд-во «Илим», 1969, стр. 31.
51. А. М. Поляков, Ю. Ф. Курдубов, Н. К. Барамбайм, Н. А. Кротова. Докл. АН СССР, 175, 72 (1967).
52. Н. К. Барамбайм. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., «Наука», 1971; Г. С. Ходаков. Усп. химии, 32, 860 (1963).
53. Р. Цереза. Блок- и привитые сополимеры. М., «Мир», 1964.
54. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Э. Е. Томашевский. ЖТФ, 29, 3, 358 (1959); П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд. ВМС, 1, 6, 865 (1959); А. М. Дубинская, В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков. ФТТ, 4, 9, 2468 (1962); В. Р. Регель, Т. М. Муинов. ФТТ, 8, 2364 (1966).
55. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг. Усп. химии, 38, 593 (1969).
56. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин. ВМС, 1, 1713 (1959); В. А. Каргин, Н. А. Платэ, И. Л. Литвинов, В. П. Шibaев, Е. В. Лурье. ВМС, 3, 1091 (1961). В. А. Каргин, Н. А. Платэ, ВМС, 1, 330 (1959).
57. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, В. А. Закревский. ФТТ, 3, 9, 2841 (1961).
58. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, А. М. Поляков, Г. А. Соколина, Н. Н. Стефанович. Коллоидн. ж., 26, 200 (1964).
59. Л. П. Морозова, Н. А. Кротова. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1967, стр. 443.
60. В. А. Капитанчук. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии. Фрунзе, изд-во «Илим», 1969, стр. 27.
61. А. Чарльби. Ядерные излучения и полимеры. М., ИЛ, 1962.
62. В. П. Смилга. Кандидатская диссертация. М., ИФХ АН СССР, 1961.

## Г л а в а IV

### ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ АДГЕЗИИ

#### § 1. Двойной электрический слой на границе аморфных тел, обусловленный донорно-акцепторной связью. Его роль в явлениях адгезии

Систематическое исследование двойных электрических слоев, возникающих при контакте твердых тел, мы начнем со случая, представляющего, пожалуй, наибольший интерес для практики, а именно — с исследования адгезии полимеров и аморфных тел с их весьма сложной и нерегулярной молекуларной структурой [1, 2].

При изучении закономерностей образования двойного электрического слоя при контакте полимеров или аморфных тел по необходимости надо использовать методы, отличные от тех, которые применимы для изучения полупроводников или более обще — кристаллических тел с регулярной структурой. Действительно, поскольку в данном случае (за некоторыми исключениями) нельзя ввести понятие единого электронного газа, представление об уровне Ферми — химическом потенциале электронного газа, столь плодотворное для твердых тел с периодической структурой, оказывается в известном смысле бессодержательным.

Очевидно, что двойной слой на границе тел возникает тогда, когда при его образовании уменьшается свободная энергия системы. В процессе образования двойного слоя одно из контактирующих тел является донором, а другое акцептором электронов. Возможны случаи, когда двойной слой имеет мозаичную структуру (т. е. разные участки одной поверхности несут различные заряды), но сейчас для простоты мы не будем учитывать такие возможности.

Это тем более целесообразно, если вспомнить, что, как уже говорилось ранее, наша основная задача состоит в выяснении общих качественных закономерностей и в оценке возможной роли двойного слоя в явлениях адгезии. Учет же мозаичной структуры не даст ничего принципиально нового, так как если размеры ячейки мозаики достаточно велики, чтобы ее можно было рассматривать как макроскопический объект, то в пределах ячейки имеется однородный двойной слой, а в противном случае вообще не имеет смысла говорить об упорядоченном двойном слое.

Далее мы считаем, что приповерхностный слой одного из контактирующих тел насыщен донорными, а другого акцепторными молекулами или функциональными группами. Обозначим числа донорных и акцепторных центров на 1 см<sup>2</sup>  $N_d$  и  $N_a$  соответственно. Введем некоторое усредненное положение донорных и акцепторных центров. Кривая на рис. 42 характеризует энергию электрона, причем энергетическая яма —  $N_d$  соответствует основному уровню электрона в донорном, а  $N_a$  — в акцепторном центре;  $d_1$  и  $d_2$  — расстояния доноров и акцепторов до границы раздела и, наконец,  $W_0$  — разность энергетических уровней электрона в донорном и акцепторном центрах.

Когда энергетический уровень электрона в акцепторном центре расположен ниже, чем в донорном, величина  $W_0$  — положительная величина. Ввиду того, что в данной задаче нас интересует не кинетика реакции, приводящей к образованию двойного слоя, а состояние равновесия, мы не будем учитывать возбужденные электронные состояния. Следует указать, что  $W_0$  — не совпадает с теплотой реакции, поскольку после перехода электро-

на, во-первых, изменяется поляризация среды, во-вторых, меняется равновесное расстояние  $d_1 + d_2$  между донорным и акцепторным центром, и, наконец, в-третьих, несколько изменяется характер взаимодействия между молекулами. Однако можно предположить, что первые два фактора играют сравнительно незначительную роль, а что касается третьего, то основной член, характеризующий изменение кулонаевского взаимодействия между донором и акцептором, как видно из дальнейшего, учитывается при вычислении  $W_0$ . Соответственно в макроскопическом приближении тем самым учитывается и изменение поляризации среды, обусловленное реакцией.

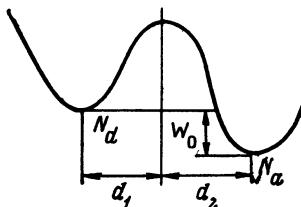


Рис. 42. Энергия электронов в донорном и акцепторном центрах

В соответствии со сказанным выше довольно очевидно, что теплота реакции  $W_0$  зависит от  $d_1, d_2$  и от диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_1, \epsilon_2$ . Если как параметр теории ввести величину  $W_\infty$  — теплоту реакции в случае, когда донорные и акцепторные центры находятся весьма далеко от границы раздела, то можно записать

$$W_0(d_1, d_2, \epsilon_1, \epsilon_2) = W_\infty + \Delta W(d_1, d_2, \epsilon_1, \epsilon_2). \quad (4.1)$$

Здесь  $\Delta W(d_1, d_2, \epsilon_1, \epsilon_2)$  — кулонаевское взаимодействие донора и акцептора. Весьма несложно написать точное выражение для  $\Delta W$ , но, поскольку оно нам не понадобится в дальнейшем, мы не будем это делать.

Специфика рассматриваемой задачи состоит в том, что реакция проходит по всей поверхности, так что каждая донорно-акцепторная пара оказывается в электростатическом поле, созданном другими прореагировавшими парами. Это поле изменяет разность между энергетическими уровнями электрона, и теплота реакции зависит, таким образом, от числа прореагировавших центров.

Очевидно, что электростатическое поле, возникающее в результате реакции, затрудняет дальнейший переход электронов. Иначе, разность между потенциальными энергиями электрона в донорном и акцепторном центре определяется выражением

$$W(n) = W_0 - e\Delta V(n). \quad (4.2)$$

Здесь  $\Delta V(n)$  — разность потенциалов между центрами потенциальных ям для электрона в донорном и акцепторном центрах, созданная полем остальных, уже прореагировавших донорно-акцепторных пар. Очевидно, что в том случае, когда  $W_0 > 0$ , теплота реакции уменьшается по мере ее протекания, причем может оказаться, что начиная с некоторого момента [ $W_0 = e\Delta V(n)$ ] реакция становится эндотермической. Если же  $W_0 < 0$ , то по мере протекания реакции ее эндотермичность возрастает.

Предположим для определенности, что плотность донорных центров меньше, чем акцепторных ( $N_d < N_a$ ). Далее будем считать, что акцепторные центры достаточно плотно расположены на поверхности, так что электрон донорного центра переходит в ближайший акцепторный центр, расположенный напротив или «почти напротив» донорного. Стоит указать, что все дальнейшие выкладки остаются почти неизменными и тогда, когда электрон данного донорного центра может «выбирать» между несколькими акцепторами. Отметим также, что всюду в дальнейшем мы полагаем, что электроны не могут свободно передвигаться вдоль поверхности.

Состояние равновесия системы определяется из условия минимума сво-

бодной энергии как функции числа прореагировавших донорно-акцепторных пар. Иначе, свободная энергия системы

$$F = F_0 + \Delta F(n) = F_0 + \Delta E(n) - T\Delta S(n) \quad (4,3)$$

в состоянии равновесия должна удовлетворять условию

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0, \quad (4.4)$$

где  $n$  — число прореагировавших пар на  $1 \text{ см}^2$ .

Как это обычно делается в аналогичных задачах (см. например, [3]), мы в первом приближении пренебрегаем, во-первых, изменением объема твердых тел в процессе реакции, а во-вторых, тем вкладом в  $\Delta F$ , который связан с изменением частот колебаний атомов в результате реакции. При этих предположениях изменение свободной энергии  $\Delta F$  определяется только числом прореагировавших донорно-акцепторных пар  $n$ .

Увеличение энтропии в процессе реакции определяется соотношением

$$\Delta S(n) = k \ln \frac{N_d!}{(N_d - n)!n!}. \quad (4.5)$$

Используя формулу Стирлинга, представляем  $\Delta S$  в виде

$$\Delta S(n) = k [N_d \ln N_d - (N_d - n) \ln (N_d - n) - n \ln n]. \quad (4.5a)$$

Естественно, если число акцепторов меньше числа доноров, то в формулах (4.5) и (4.5a) вместо  $N_d$  должно фигурировать  $N_a$ .

В случае, когда для электрона каждого донорного центра есть возможность выбора между несколькими акцепторными центрами, выражение для  $\Delta S(n)$  несколько изменится и в пределе, когда электрон любого донора может оказаться на любом акцепторе, примет вид

$$\Delta S(n) = k \left[ \ln \frac{N_d!}{(N_d - n)!n!} + \ln \frac{N_a!}{(N_a - n)!n!} \right]. \quad (4.56)$$

Мы, однако, ограничимся рассмотрением того случая, когда справедлива формула (4.5a), поскольку все характерные черты реакции полностью проявляются в этой модели, и применительно к реальным задачам модель весьма правдоподобна. Изменение внутренней энергии системы имеет вид

$$\Delta E(n) = -n[W_0 - e\Delta V(n)]. \quad (4.6)$$

Итак, минимизируя по  $n$  выражение

$$F = F_0 - nW_0 + ne\Delta V(n) - kT [N_d \ln N_d - n \ln n - (N_d - n) \ln (N_d - n)], \quad (4.7)$$

получаем условие равновесия:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = -W_0 + e\Delta V(n) + en \frac{\partial \Delta V(n)}{n} - kT \ln \frac{N_d - n}{n} = 0. \quad (4.8)$$

Откуда

$$\frac{n}{N_d - n} = \exp \left[ \frac{(W_0 - e\Delta V(n) - en \frac{\partial \Delta V(n)}{n})}{kT} \right]. \quad (4.9)$$

Чтобы определить  $n$ , необходимо знать вид функции  $\Delta V(n)$ . Довольно очевидно, что, если в состоянии равновесия число прореагировавших пар достаточно мало,  $\Delta V(n)$  практически равно нулю; далее, когда  $n$  растет, функция  $\Delta V(n)$  имеет достаточно сложный вид, поскольку необходимо учитывать дискретную структуру двойного слоя. Задача определения  $\Delta V(n)$ , естественно, совпадает с проблемой вычисления микропотенциала и локального поля дискретной решетки. Мы уже обсуждали эту проблему во второй главе и отметили там характерные черты всей проблемы. При не слишком больших концентрациях зарядов (обкладок) двойного слоя микропотенциал заметно отличается от усредненного значения, и строгое вычисле-

ние  $\Delta V(n)$  с учетом дискретной структуры двойного слоя показывает, что практически до тех пор, пока  $r \ll d$ ,  $\Delta V(n) \approx 0$ . При достижении плотностей двойного слоя, при которых  $r \sim d$ ,  $\Delta V(n)$  определяется формулой для плоского конденсатора. Однако здесь мы не будем приводить строгого расчета  $\Delta V(n)$ , имея в виду следующие соображения.

Во-первых, рассматривая двойной слой с дискретной структурой, также необходимо предложить какую-либо конкретную модель (например прореагировавшие пары образуют плоскую гексагональную решетку) так, что характер функции  $\Delta V(n)$  по-прежнему неизбежно остается несколько условным. Во-вторых, когда число прореагировавших пар настолько велико, что средние расстояния между центрами того же порядка, что и толщина двойного слоя (а для нас интересен именно этот случай), то, как ясно из оценок, проведенных ранее, описывая двойной слой как конденсатор с «размазанным» по плоскостям зарядом, мы получим достаточно хорошее приближение. Наконец, в настоящее время, когда экспериментальный материал по изучению закономерностей донорно-акцепторной связи при контакте твердых тел весьма скучен, вряд ли нужно стремиться к обманчивой строгости, но следует дать качественное описание процесса и количественно оценить, насколько велико значение силы адгезии, обусловленной донорно-акцепторными реакциями.

Гипотеза «плоского конденсатора» более или менее удовлетворяет этим целям. При этом  $\Delta V(n)$  определяется соотношением

$$\Delta V(n) = \frac{4\pi en}{\alpha} \left( \frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right). \quad (4.10)$$

Заметим, что, определив  $\alpha$  как функцию числа прореагировавших пар  $n$ , мы нашли бы точное решение задачи. Но, естественно, это снова сводится к точному учету дискретной структуры.

Качественно вид функции  $\alpha(n)$  ясен заранее. Пока средние расстояния между зарядами много больше толщины двойного слоя ( $1/\sqrt{n} \gg d_1 + d_2$ ) реакция в каждой паре протекает совершенно независимо от остальных. Это соответствует значению  $\alpha(n) = \infty$ . По мере того как возрастает плотность двойного слоя, растет и влияние прореагировавших пар на реакцию данной пары, и самосогласованное поле двойного слоя все более приближается к усредненному полю конденсатора. Иными словами,  $\alpha(n)$  монотонно убывает, стремясь к единице. Когда ( $1/\sqrt{n} \leq d_1 \sim d_2$ ), величину  $\alpha(n)$  можно считать равной единице с достаточно хорошей точностью, поскольку в этой области  $\alpha(n)$  — медленно меняющаяся функция. Итак, для полукачественного определения плотности зарядов двойного слоя при больших плотностях можно ограничиться приближением плоского конденсатора, считая  $\alpha(n) = 1$ .

Подставляя (4.10) в (4.9), получаем

$$\frac{n}{N_d - n} = \exp[W_0 - e\beta V(n)/kT], \quad (4.11)$$

где  $V(n) = 4\pi en(d_1/\epsilon_1 + d_2/\epsilon_2)$  — разность потенциалов между обкладками двойного слоя, а  $\beta = 2/\alpha$  не зависит от  $n$  и по порядку величины близко к двойке.

Как видно из (4.11), для определения  $n$  следует решить трансцендентное уравнение, что можно сделать графически, если задать определенные значения параметров. Одна из наших задач состоит в оценке порядка величины  $n$ , поэтому следует сделать разумные предположения относительно параметров и посмотреть, какие значения  $n$  мы получим. Если положить, что

$$W_0 \approx 0,5 \pm 1 \text{ эВ}; \quad d_1 + d_2 \approx 5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}; \\ N_d \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}; \quad \epsilon_1 \approx \epsilon_2 \approx 10, \quad (4.12)$$

то легко убедиться, что  $n$  по порядку величины равно  $10^{11} - 10^{13}$ . Такие значения  $n$  соответствуют плотности заряда двойного слоя  $10^2 - 10^4$  CGSE и могут обеспечить силы адгезии порядка сотен и тысяч килограммов на квад-

ратный сантиметр. Таким образом, можно думать, что в определенном классе случаев донорно-акцепторная связь и обусловленный ею двойной электрический слой играют решающую роль в явлениях адгезии.

Конечно, необходимым условием образования достаточно плотного двойного электрического слоя является предварительное насыщение одной из реагирующих поверхностей донорными, а другой — акцепторными функциональными группами. В частности, известно [26], что длинные молекулы с сопряженными связями, содержащие в основной цепи атом азота, легко теряют электрон, и, возможно, следует попробовать проследить донорные свойства полимеров с поверхностью, насыщенной такими функциональными группами. Для развития сформулированных выше положений (как, впрочем, и для всей проблемы адгезии) необходимо широкое экспериментальное изучение адгезионных свойств в зависимости от сознательной модификации химической структуры поверхности (см. главу VI).

В настоящее время известно достаточно большое число молекул и функциональных групп, обладающих донорными или акцепторными свойствами, и, подбрав соответствующие пары и насыщая ими поверхность, можно рассчитывать на создание высокой адгезии. Следует подчеркнуть, что в работе [4] наблюдалась зависимость плотности двойного электрического слоя и адгезионных свойств от химической модификации поверхности. При этом минимальная адгезия наблюдалась в том случае, когда двойной электрический слой не образовывался (в «изоэлектрической точке»). Насыщенная поверхности донорными и акцепторными группами, авторы наблюдали симметричное изменение работы адгезии и плотности зарядов в возникающем двойном слое.

Используя (4.11), можно сделать некоторые любопытные выводы о характере процесса образования двойного слоя. Специфика рассматриваемой реакции, как уже говорилось, в том, что теплота реакции меняется по мере ее протекания. Точнее, процесс образования двойного слоя является самозатормаживающимся. Если с самого начала переход электрона от донора к акцептору связан с поглощением энергии ( $W_0 < 0$ ) и реакция эндотермична, то ее эндотермичность возрастает по мере образования двойного слоя. В итоге состояние равновесия достигается значительно быстрее (при меньших значениях  $n$ ), чем, если бы энергия, поглощаемая реакцией, оставалась неизменной. Если  $W_0 > 0$ , реакция вначале экзотермична. По мере образования двойного слоя теплота реакции уменьшается, и может оказаться, что еще до достижения равновесия реакция из экзотермической станет эндотермической [в момент, когда  $e\Delta V(n)$  окажется больше  $W_0$ ].

Чтобы проанализировать возможные случаи, удобно переписать (4.11) в виде

$$\frac{n}{N_d} = \left\{ 1 + \exp \left[ - \frac{W_0 - e\beta V(n)}{kT} \right] \right\}^{-1} \quad (4.13)$$

или, вводя обозначение  $\gamma = 4\pi e^2 \beta (d_1/\varepsilon_1 + d_2/\varepsilon_2)$ ,

$$\frac{n}{N_d} = \left[ 1 + \exp \left( - \frac{W_0 - \gamma n}{kT} \right) \right]^{-1}. \quad (4.13a)$$

Рассматривая  $n$  как функцию  $T$ , можно легко убедиться, что если корень уравнения (4.13a) расположен в области  $\gamma n < W_0$ , то  $n$  падает с ростом  $T$ . Напротив, если корень уравнения расположен в области, где  $\gamma n > W_0$ ,  $n$  — монотонно возрастающая функция температуры.

Прежде всего это можно показать, исследуя уравнение (4.13a) графически. Корень уравнения определяется точкой пересечения прямой  $y = n/N_d$  с кривой, определяемой правой частью уравнения (4.13a). Легко видеть, что правая часть как функция  $\gamma n$  имеет совершенно тот же вид, что и распределение Ферми — газа по энергиям (аналогом химического потенциала Ферми в нашем случае является  $W_0$ ). Поэтому график для решения (4.13a) имеет вид, показанный на рис. 43. Как видно из графика, увеличивая при

прочих неизменных условиях значение  $N_d$ , можно добиться того, чтобы корень уравнения, ранее расположенный в области  $\gamma n < W_0$ , оказался в районе  $\gamma n > W_0$ . Иначе говоря, увеличивая начальную концентрацию донорных центров, можно экзотермическую реакцию, превратить в эндотермическую.

Этот вывод представляется особенно интересным, так как аналогичная ситуация возникает и в задачах хемосорбции, когда последняя сопровождается образованием донорно-акцепторной связи, а также в проблемах, связанных с образованием двойного слоя на границе твердое тело — электролит. Правда, надо еще раз отметить, что мы молчаливо предполагали, что

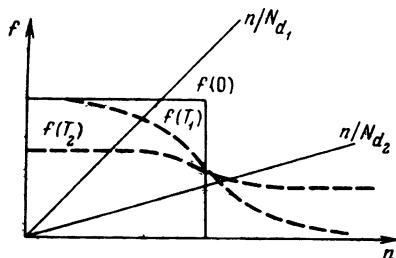


Рис. 43. График для расчета числа прореагировавших донорно-акцепторных пар  $T_1 < T_2$

$$N_{d1} < N_{d2}, f = \left[ 1 + \exp \left( - \frac{W_0 - \gamma n}{kT} \right) \right]^{-1}$$

вся теплота реакции обусловлена изменением энергии электрона, не учитывая то изменение внутренней энергии, которое вызвано перегруппировкой реагирующих атомов. Однако в определенном классе случаев наше допущение, безусловно, должно выполняться с хорошей степенью точности.

В заключение мы приведем несколько другой вид энергетической кривой, представленный на рис. 44. Это новое представление, пожалуй, несколько нагляднее и его удобно использовать, исследуя термодинамику хемосорбции. Сплошная кривая соответствует тому случаю, когда молекулы неионизованы; пунктирная кривая описывает состояние комплекса, когда донорная молекула  $A$  потеряла электрон, приобретенный акцепторной молекулой  $B$ .

При стремлении  $r_{AB}$  к бесконечности, расстояние между кривыми, естественно, равно разности между энергией сродства к электрону акцепторной молекулы  $E_B$  и потенциалом ионизации донорной молекулы  $I_A$ . На рисунке представлен случай, когда  $(E_B - I_A) > 0$ . Естественно, возможна и обратная ситуация. Реакция  $A + B \rightarrow A^+ + B^-$  может иметь как экзотермический, так и эндотермический характер. Соответственно минимум на потенциальной кривой, описывающей комплекс  $A^+ + B^-$ , расположен ниже или выше минимума на кривой, описывающей состояние  $A + B$ .

Укажем теперь, какое отношение имеют полученные ранее результаты к исследованию процесса хемосорбции. В работах Волькенштейна и сотр. [5] детально исследовались различные аспекты электронной теории адсорбции на полупроводниках. В дальнейшем это направление развивалось и рядом других авторов. Не имея возможности сколько-нибудь подробно изложить содержание этой обширной группы работ, ограничимся только замечанием, что, как было установлено в широком классе явлений, связанных с адсорбцией и катализом, решающую роль играет процесс передачи электрона («полной» или «частичной») от атомов или молекул адсорбирующегося вещества к адсорбтиву или соответственно обратный процесс захвата электрона адсорбирующими веществом.

Соображения, развитые в этом параграфе, непосредственно связаны с задачей об адсорбции на изоляторе, на поверхности которого имеются донорные (либо акцепторные) активные центры. Действительно, в предыдущем анализе предполагалось, что проводимость реагирующих тел равна нулю, и потому невозможен обмен электронами между активными центрами, расположеннымными на поверхности.

В остальном развитая схема целиком приложима к задаче о термодинамике хемосорбции, но при этом надо, естественно, считать, что роль активных центров одного из реагирующих тел в рассмотренной ранее задаче играет слой адсорбированного газа на поверхности адсорбтива, насыщенной активными центрами. При этом, до того как произошла реакция переноса электрона, можно полагать, что газ находится в состоянии так называемой физической адсорбции. Впрочем, конечно возможна ситуация, когда и до переноса электрона атомы адсорбирующегося газа хемосорбированы, и при детальном анализе следует учитывать эту возможность. Однако с принципиальной точки зрения этот случай не вносит ничего существенно нового и также может быть исследован в рамках развитых ранее представлений.

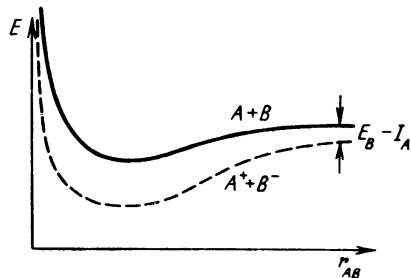


Рис. 44. Зависимость энергии  $E$  бимолекулярной системы от расстояния между центрами тяжести молекул  $A$  и  $B$

Хотя соображения, развитые выше, применялись к таким адсорбтивам, которые по своему характеру отличны от объектов, для которых была разработана электронная теория хемосорбции, однако возможно провести аналогичный анализ и для адсорбции на полупроводниках, причем общий характер выводов остается прежним. Таким образом, развитые выше соображения могут оказаться полезными при исследовании термодинамических вопросов электронной теории хемосорбции.

## § 2. Исследование общих закономерностей поведения электростатической составляющей при контакте металл — полупроводник с произвольным спектром поверхностных состояний

Приступая к систематическому исследованию электростатической составляющей силы адгезии при контакте кристаллических твердых тел, следует подчеркнуть, что случай контакта металл — диэлектрик является сравнительно мало благоприятным для возникновения двойных слоев с высокими зарядами, поскольку при прочих равных условиях плотность двойного слоя на границе металл — диэлектрик значительно меньше, чем на границе полупроводник — металл или полупроводник — полупроводник (если, конечно, пренебречь наличием поверхностных состояний). То, что суммарный заряд двойного слоя в диэлектриках сравнительно мал, сразу следует из того, что длина экранирования в диэлектриках значительно больше, чем в полупроводниках. Действительно, эффективная толщина двойного слоя приблизительно равна дебаевской длине  $L \sim 1/\kappa$  и потому очевидно, что при данной контактной разности потенциалов заряд тем меньше, чем больше дебаевская длина.

В этой главе мы рассмотрим общий случай контакта — контакт полупроводника с металлом; причем специально разбирается случай тонкой пленки полупроводника в контакте с металлом, а также тонкой пленки полупроводника между двумя металлами («тонкая» пленка означает, что ее толщина сравнима с длиной экранирования). Результаты, сообщаемые далее, были изложены в работах [2, 6—10]. Сразу отметим, что, как будет показано ниже, плотность заряда и электростатическая слагающая силы адгезии в ряде случаев могут достигать весьма значительной величины и таким

образом играть определяющую роль в явлениях адгезии твердых тел. Полученные результаты одновременно представляют интерес для практических задач, связанных с изготовлением фотоэлементов и плоскостных транзисторов.

Поскольку зонная структура полупроводников весьма разнообразна и рассмотреть все возможные случаи не представляется возможным, хотя бы из-за недостатка места, мы ограничимся выявлением характерных черт процесса, выбрав наиболее естественную модель. При этом желательно, чтобы результаты, полученные для одной определенной модели с качественной точки зрения оказалось возможным переносить и на другие системы. Это позволит получить общее представление о роли поверхности в образовании электростатической составляющей силы адгезии.

В первую очередь необходимо провести общее исследование и получить формулы, позволяющие рассчитывать электростатическую составляющую силы адгезии для полупроводников с любой зонной структурой и произвольным спектром поверхностных состояний. Настоящий параграф и посвящен этому вопросу. Возможность решения задачи в общем виде определяется тем, что достаточно сделать одно общее предположение о характере плотности заряда в полупроводниках, а именно: считать, что как плотность объемного заряда  $s$ , так и заряд поверхностных состояний являются функциями только электростатического потенциала  $V$ , чтобы уравнение Пуассона — Больцмана, определяющее ход электростатического потенциала в полупроводнике, а в конечном счете и электростатическую составляющую силы адгезии, можно было свести к квадратурам. Решение аналогичной задачи было проведено в работе [9].

Следует отметить, что почти все реальные системы удовлетворяют поставленному выше условию. Исключением могут явиться лишь полупроводники типа германия и кремния, у которых концентрация доноров или акцепторов является явной функцией расстояния от поверхности, т. е. концентрация внесенных извне примесей непостоянна. Заметим, однако, что все дальнейшие расчеты будут проведены в рамках метода самосогласованного поля и соответственно исходным пунктом для всех дальнейших выводов явится уравнение Пуассона — Больцмана. Хотя это приближение используется почти во всех расчетах плотности двойных слоев в полупроводниках, как мы указывали ранее, область применимости этого приближения значительно уже, чем это обычно принято полагать.

Пределы применимости уравнения Пуассона — Больцмана при рассмотрении двойного слоя у границы поверхности были установлены в работе [11]. Вне этих рамок описание двойного слоя с помощью уравнения Пуассона — Больцмана может претендовать лишь на полукачественные оценки. С другой стороны, как показано ранее, учет дискретной структуры заряда поверхности также может привести в ряде случаев к определенным изменениям в рассчитанной плотности двойного слоя. Однако класс случаев, когда оба указанных фактора играют несущественную роль, достаточно широк и, кроме того, цель всех наших расчетов — выявление скорее качественных закономерностей и полукачественные оценки, поскольку сама сложность реальных систем обуславливает нереалистичность более строгих требований.

Далее мы рассматриваем полупроводник, отделенный от металла микроскопическим зазором  $d$  с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_3$ . Поле в зазоре и определяет силу адгезии. Полупроводник имеет поверхностные состояния, причем мы допускаем, что в результате распределения зарядов между поверхностью и объемом поверхность полупроводника, даже изолированного от металла («взятого самого по себе»), может оказаться заряженной относительной объема (т. е. у границы полупроводника возникает двойной слой). Этот заряд, естественно, изменяет работу выхода полупроводника. Для дальнейшего анализа, следуя методу, примененному в работе [8], нам удобно ввести величину  $V_k^0$ , обозначающую контактную разность

потенциалов между данным металлом и некоторым модельным полупроводником, который во всем тождествен нашему за исключением того, что на его свободной поверхности суммарный заряд поверхностных состояний равен нулю. Очевидно, как частный случай такого полупроводника может фигурировать полупроводник вообще без поверхностных состояний.

Итак, согласно сказанному

$$eV_k^0 = \Phi_m - \Phi_s^0,$$

где  $\Phi_m$  — работа выхода металла;  $\Phi_s^0$  — работа выхода полупроводника с нулевым зарядом поверхностных состояний.

Как легко видеть, работа выхода исследуемого полупроводника  $\Phi_s$  связана с величиной  $\Phi_s^0$  простым соотношением

$$\Phi_s = \Phi_s^0 + e\varphi^c,$$

где  $\varphi^c$  — потенциал свободной поверхности изолированного полупроводника относительно точек в глубине полупроводника за слоем пространственного заряда, возникающего под влиянием заряда поверхностных состояний (индекс  $c$  означает здесь и далее свободную поверхность). Для определенности далее мы будем считать, что  $V_k^0 > 0$ . В соответствии с поставленным ранее условием ход электростатического потенциала внутри полупроводника определяется уравнением Пуассона, имеющим вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho(\varphi)}{\epsilon_s}. \quad (4, 14)$$

Здесь  $\epsilon_s$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Далее учтем, что все изменения плотности заряда в полупроводниках определяются не столько самим электростатическим потенциалом  $\varphi$ , сколько безразмерной потенциальной энергией электрона  $\tilde{\varphi} = -e\varphi/kT$ , и перепишем уравнение в виде

$$\frac{d^2\tilde{\varphi}}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon_s kT} \rho(\tilde{\varphi}). \quad (4, 15)$$

Наконец, выдели из  $\rho(\tilde{\varphi})$  сомножитель  $en_i$ , где  $n_i$  — некоторая средняя концентрация носителей в данном полупроводнике, получим окончательно

$$\frac{d^2\tilde{\varphi}}{dx^2} = L^{-2}\rho_1(\tilde{\varphi}), \quad (4, 16)$$

где

$$\rho_1(\tilde{\varphi}) = \frac{\sigma(\tilde{\varphi})}{en_i}, \quad L = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_i}{\epsilon_s kT}}.$$

(Здесь  $L$  — дебаевская длина для данного полупроводника).

Выбор «характерной средней концентрации»  $n_i$  зависит от конкретного вида полупроводника. Например, для полупроводника с носителями одного типа  $n_i$  — просто концентрация носителей, для германия и кремния  $n_i$  удобно определять как концентрацию носителей в собственном полупроводнике (полупроводник, в котором уровень Ферми расположен точно посередине между зонами) и т. д. Далее, концентрация заряженных донорных и акцепторных уровней на поверхности, как известно, определяется соотношением

$$\rho_d = \sum_a \frac{N_d^a}{1 + \exp [(\mu - e\varphi - E_d^a)/kT]}, \quad (4.17)$$

$$n_d = \sum_a \frac{N_d^a}{1 + \exp [(E_d^a + e\varphi - \mu)/kT]}. \quad (4.18)$$

Здесь суммирование проводится по уровням с различной энергией,  $N_d^\alpha$  и  $N_a^\alpha$  — соответственно полные числа донорных и акцепторных уровней с данными энергиями  $E_d^\alpha$  и  $E_a^\alpha$ ;  $\mu$  — уровень Ферми в полупроводнике.

За начало отсчета энергетической шкалы принята вершина нормальной зоны в глубине полупроводника за слоем поверхности заряда. Заряд поверхности равен

$$\sigma(\tilde{\phi}) = p_d(\tilde{\phi}) - n_a(\tilde{\phi}).$$

Соответственно заряд поверхности свободного полупроводника определится выражением

$$\sigma^c = p_d^c - n_a^c.$$

Сформулируем теперь граничные условия для решения задачи. Суммарное падение потенциала в зазоре между металлом и полупроводником,

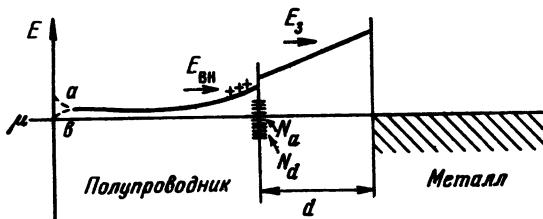


Рис. 45. Энергетическая схема контакта полупроводник — металл. (Здесь и далее  $E_z$  и  $E_{\text{вн}}$  — электрические поля в зазоре и внутри полупроводника)

а также в самом полупроводнике до области в глубине полупроводника за слоем пространственного заряда равно  $V_k^0$ . На рис. 45 изображена в виде схемы потенциальная энергия электрона в зоне проводимости и в зазоре. Пунктирные кривые  $a$  и  $b$  соответствуют отрицательному и положительному зарядению свободной поверхности полупроводника. Очевидно

$$eV_k^0 = e\varphi + edE_z. \quad (4.19)$$

Положительным направлением поля условимся далее считать направление из полупроводника в вакуум.

К условию (4.19) надо добавить условие непрерывности вектора электростатической индукции на границе полупроводника:

$$\epsilon_s E_z - \epsilon_s E_i = 4\pi\sigma(\tilde{\phi}). \quad (4.20)$$

Далее мы считаем, что толщина полупроводника много больше дебаевской длины, так что уравнение (4.14) можно интегрировать, положив  $\varphi \rightarrow 0$  и  $d\varphi/dx \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \infty$ . Тогда получаем

$$\frac{eE_i}{kT} = \frac{d\tilde{\phi}}{dx} = L^{-1} \sqrt{2 \int_0^{\tilde{\phi}} \rho_1(\tilde{\phi}) d\tilde{\phi}}. \quad (4.21)$$

Отметим, что поскольку в реальных полупроводниках  $\rho_1(\tilde{\phi})$  всегда является простой суммой постоянных чисел и функций вида  $\exp \tilde{\phi}$ , то интеграл в (4.21) элементарно вычисляется для любых систем. Отметим далее, что в соответствии с выбором характерной концентрации  $n_i$  все численные коэффициенты в функции  $\rho_1(\tilde{\phi})$  близки к единице. Используя (4.19) и (4.20), получаем систему уравнений относительно потенциала поверхности  $\tilde{\phi}$  и поля в зазоре  $E_z$ .

Подставив теперь (4.21) в (4.20) имеем:

$$\frac{eE_z}{kT} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_s} L^{-1} \sqrt{2 \int_0^{\tilde{\phi}} \rho_1(\tilde{\phi}) d\tilde{\phi}} + \frac{4\pi e}{kT\epsilon_s} \sigma(\tilde{\phi}). \quad (4.22)$$

Подставляя в (4.19) значение для  $E_3$  из (4.20), получаем уравнение для определения потенциала поверхности  $\Phi$ :

$$V_k^0 = \tilde{\Phi} + d \left[ \frac{\epsilon_s}{\epsilon_3} L^{-1} \sqrt{2 \int_0^{\tilde{\Phi}} \rho_1(\tilde{\Phi}) d\tilde{\Phi}} - \frac{4\pi e}{kT\epsilon_3} \sigma(\tilde{\Phi}) \right]. \quad (4.23)$$

Если зонная структура полупроводника и спектр его поверхностных состояний известны, то, используя уравнения (4.22) и (4.23), можно рассчитать электростатическую составляющую силы адгезии.

Однако качественное рассмотрение систем (4.22) и (4.23), позволяющее сделать ряд существенных выводов, можно провести и без специализации конкретного вида зонной схемы полупроводника. Прежде всего высажем некоторые соображения общего характера. Очевидно, что усредненная сила адгезии  $F = \epsilon_3 E_3^2 / 8\pi$  при данном  $V_k^0$  тем больше, чем больше  $E_3$ , т. е. чем больше падение потенциала в зазоре. Поскольку нас интересуют именно те случаи, когда существенная часть контактной разности потенциалов падает в зазоре, а в объеме полупроводника электрическое поле сравнительно невелико, то ясно, что рассматриваемая нами задача по существу адекватна задаче об экранировании от внешнего поля внутренних областей полупроводника поверхностными состояниями.

Впервые для специфической модели эта задача была рассмотрена Брэттеном и Бардиным [12]. Поскольку данный вопрос в целом весьма актуален для физики полупроводников, то, как нам кажется, это существенно повышает интерес к полученным выше уравнениям, описывающим самый общий случай.

Следует далее отметить, что уравнения (4.22) и (4.23) определяют также решение задачи, чрезвычайно существенной для физико-химии коллоидов и теории двойного слоя. А именно, они позволяют рассчитать ход потенциалов в двойном электрическом слое, возникающем у поверхности раздела раствор — металл для электролита произвольного сложного состава с учетом возможной специфической адсорбции ионов разных сортов. В этом случае адсорбированные ионы играют роль поверхностных состояний в полупроводнике, и функция  $\sigma(\phi)$  определяется изотермой адсорбции ионов.

Приступим теперь к общему качественному анализу задачи, имея в виду только полупроводники с различным потенциалом поверхности.

А. Потенциал свободной поверхности равен нулю (поверхность не заряжена относительно объема). В этом случае, очевидно,  $\sigma(0) = 0$  и  $V_k^0$  равна экспериментально измеряемой контактной разности потенциалов  $V_k$ . Здесь уместно заметить, что  $V_k^0$  представляется более фундаментальной характеристикой контакта металл — полупроводник, чем величина  $V_k$ , и потому использование всюду в теории  $V_k^0$  вместо  $V_k$  представляется оправданным. Нас интересуют условия, при которых для данных  $V_k^0$  и  $d$  значения потенциала поверхности  $\phi$  будут минимальны (поскольку этот случай соответствует максимальному падению потенциала в зазоре). Для полупроводника с носителями одного типа и с двумя сортами поверхностных уровней, расположенных далеко от уровня Ферми, эта задача была решена в работе [8]. В этом случае  $\sigma(\phi) \approx C \ln \phi$ , где  $C$  — число состояний любого типа, ионизованных до момента контакта.

Как будет показано в следующем параграфе, при  $C \approx 10^{11} — 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ,  $L = 10^{-4} \text{ см}$ ,  $d = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  и  $e = 10$  внутренние области полупроводника практически полностью экранируются, и вся контактная разность потенциалов падает в зазоре. Там же приведена подробная таблица, характеризующая это явление. Можно, однако, провести оценки и для общего случая.

Во-первых заметим, что практически для любого полупроводника в широком классе случаев должно выполняться простое соотношение

$$\sqrt{2 \int_0^{\tilde{\Phi}} \rho_1(\tilde{\Phi}) d\tilde{\Phi}} \approx A e^{\tilde{\Phi}/2},$$

где  $A$  — некоторый численный множитель порядка единицы.

Если вспомнить замечание о характере функции  $\rho_1(\tilde{\Phi})$ , сделанное ранее, то эта аппроксимация представляется достаточно очевидной по крайней мере, если  $\tilde{\Phi} > 5$ . Поскольку при комнатной температуре последнее условие означает, что  $\tilde{\Phi} > 0,13$  эв, а контактная разность  $V_k^0$  составляет

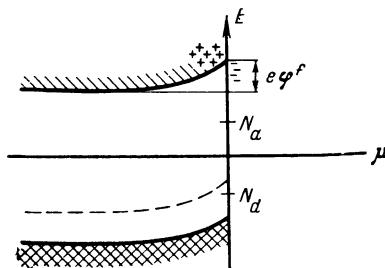


Рис. 46. Энергетическая схема полупроводник — металл при отрицательном заряжении поверхности  
 $\mu$  — уровень Ферми,  $N_a$  и  $N_d$  — акцепторные и донорные уровни на поверхности,  $\Phi_f$  — величина изгиба зон у свободной поверхности полупроводника

обычно  $0,5 \div 1$  эв, то ясно, что ситуации, когда  $\Phi \leq 0,1$  эв, не представляют существенного интереса. Поэтому можно сохранить наше приближение и в этой области.

Очевидно также, что падение основной части потенциала и, следовательно, максимальное экранирование происходит в зазоре, если

$$\tilde{\Phi}_k \ll d \left[ \frac{4\pi e}{\epsilon_0} L^{-1} e^{\tilde{\Phi}/2} + \frac{4\pi e}{kT_e} \sigma(\tilde{\Phi}) \right]. \quad (4.24)$$

Первый член в правой части (4.24) имеет практически тот же вид, что и в работе [8], что же касается  $\sigma(\tilde{\Phi})$ , то здесь возможны самые различные варианты. Очевидно, однако, что максимальный эффект экранирования и соответственно максимальные значения силы адгезии можно ожидать в том случае, если  $\sigma(\tilde{\Phi})$  будет быстро возрастающей функцией  $\tilde{\Phi}$ , достигающей больших значений уже при  $\tilde{\Phi} = 5$ . Действительно, численный расчет [1] показывает, что, если в правой части неравенства (4.24) главную роль играет первый член, то это неравенство в реальных полупроводниках практически не выполняется.

Здесь следует отметить, что функция  $\sigma(\tilde{\Phi})$  вообще будет заметно реагировать на изменение  $\tilde{\Phi}$  в том случае, если на свободной поверхности донорные (или акцепторные) уровни расположены несимметрично относительно уровня Ферми. Это означает, что определяющим фактором экранирования является начальное число ионизированных состояний каждого сорта [8].

Анализируя функцию распределения для почти вырожденного Ферми-газа, можно легко заключить, что функция  $\sigma(\tilde{\Phi})$  будет наиболее резко изменяться с ростом  $\tilde{\Phi}$ , если имеются заметные несимметричные группы уровней каждого сорта вблизи уровня Ферми. Эти качественные соображения можно подтвердить, рассматривая различные модели, но ввиду достаточно очевидного характера наших утверждений последнее не представляется необходимым.

Б. Свободная поверхность заряжена, причем потенциальная энергия электрона у поверхности ( $\tilde{\Phi}^0$ ) имеет тот же знак, что и  $V_k^0$  (рис. 46).

Подчеркнем здесь еще раз, что когда поверхность заряжена,  $V_k^0$  никоим образом не следует путать с экспериментально определяемой контактной

разностью  $V_k$ . Потенциал свободной поверхности, очевидно, определяется из уравнения

$$e_s L^{-1} \sqrt{2 \int_0^{\tilde{\phi}} \rho_1(\tilde{\phi}) d\tilde{\phi} + \frac{4\pi e}{kT} \sigma(\tilde{\phi})} = 0. \quad (4.25)$$

Ясно, что в этом случае в зазоре падает значительно меньшая часть потенциала, поскольку второй член (4.23) еще равен нулю, в то время как  $\tilde{\phi} = \tilde{\phi}^c$ . Поэтому начальной точкой отсчета здесь является не значение  $\tilde{\phi} = 0$ , а  $\tilde{\phi} = \tilde{\phi}^c$  и, если  $\tilde{\phi}^c \approx V_k^0$ , то, практически, никакого экранирования внутренних областей быть не может, а, соответственно, поле в зазоре и сила адгезии будут малы. Отсюда следует, что обработка поверхности полупроводника таким образом, чтобы для данной пары полупроводник — металл потенциал  $\tilde{\phi}^c$  имел тот же знак, что и  $V_k^0$ , ведет к уменьшению электростатической составляющей адгезии.

В. Поверхность заряжена, но потенциал  $\tilde{\phi}^c$  имеет знак, противоположный потенциалу  $V_k^0$ .

При данном  $V_k^0$  этот случай соответствует максимальному полю в зазоре. Действительно, этот случай может осуществляться только, если второй член в (4.23) имеет положительный знак и по модулю больше  $\tilde{\phi}$ . Уже при  $V_k^0 = 0$  второй член равен  $\tilde{\phi}$  по абсолютной величине. С ростом  $V_k^0$  второй член также возрастает по абсолютной величине, а  $\tilde{\phi}$  убывает. При этом, как видно из (4.22) и (4.23), поле в зазоре удовлетворяет неравенству  $eE_z/kT > V_k^0/d$ . При некотором значении  $V_k^0$  величина  $\tilde{\phi}$  равна нулю. Эта точка соответствует перезарядке поверхности. При этом поле в зазоре равно  $E_z = kT\tilde{V}_k^0/ed$ , и  $\tilde{\phi}$  принимает положительные значения, однако, оставаясь значительно меньше второго члена. Этот случай соответствует максимально возможной величине силы адгезии. Относительно характера поведения функции  $\sigma(\tilde{\phi})$  в обоих рассмотренных случаях остаются в силе соображения, высказанные при анализе случая А.

Таким образом, приведенные в этом параграфе формулы для расчета величины электростатических полей в контакте металл — полупроводник, позволяют сделать вывод о том, что для получения больших значений силы адгезии в контакте необходимо наличие поверхностных состояний в полупроводнике.

### § 3. Роль свойств поверхности в образовании двойного слоя и явлениях адгезии

*Расчет электростатической компоненты силы адгезии  
при контакте металла и полупроводника  
с поверхностными состояниями двух типов*

В теории, развитой в предыдущем параграфе, наличие поверхностных состояний в полупроводнике было учтено в самом общем виде. Между тем представляется крайне интересным провести более детальный анализ для какой-либо конкретной модели спектра поверхностных состояний. Действительно, роль поверхностных состояний, как уже ясно из предыдущего параграфа, почти решающая для явлений адгезии. Чтобы электростатическая составляющая силы адгезии достигала значений порядка десятков килограммов на квадратный сантиметр, соответствующих адгезионной прочности промышленных kleев, необходимо, чтобы значения электрического поля на границе металл — полупроводник достигали нескольких миллионов вольт на сантиметр; это случай маловероятный для контакта металла — полупроводник без поверхностных состояний.

Отметим, однако, что при контакте двух металлов на границе возникают именно такие поля, в чем легко убедиться из простых расчетов. Но при разделении двух разнородных металлов электростатическая слагающая сила адгезии может не проявиться, так как ввиду большой проводимости заряды стекают с уже разделенных участков на те, которые еще находятся в контакте (одновременный отрыв по всей плоскости контакта, естественно, никогда не осуществляется). Если бы, однако, проводимость была ничтожно мала и подобной рекомбинации зарядов не происходило, то имелась бы весьма значительная адгезия одного металла к другому (заметим здесь, что, как будет показано далее, хотя рекомбинация зарядов двойного слоя благодаря туннельному эффекту и уменьшает силу адгезии, но роль ее значительно менее существенна, чем роль рекомбинации за счет проводимости разделяемых тел).

В связи с изложенным выше довольно очевидно, что именно полупроводник с большим числом поверхностных состояний является весьма благодарным объектом для получения значительной адгезии, так как, с одной стороны, происходит «металлизация» поверхности полупроводника (на поверхности создается резервуар для электрических зарядов), а, с другой стороны, большое число экспериментальных фактов [13] указывает, что поверхностная проводимость полупроводников весьма мала.

В этом параграфе суммируются результаты работ [8, 14], посвященных учету свойств поверхности. Мы рассмотрим контакт металл — полупроводник. При этом, чтобы результаты были более конкретны, мы зададимся вполне определенной зонной схемой полупроводника, позволяющей выделить характерные моменты.

Как известно, поверхностные состояния могут возникать как в результате обрыва периодической структуры (поверхностные зоны Тамма), так и в результате присутствия на поверхности большого числа примесных центров.

В рассматриваемой ниже схеме мы учтем поверхностные уровни второго типа, причем будем считать, что имеются всего два типа поверхностных состояний — доноры и акцепторы. Эта схема поверхностных состояний во многом напоминает первый вариант схемы, предложенной Бардиным и Бреттеном [12] для объяснения выпрямляющих свойств германия. Эти авторы допустили, что имеются два типа поверхностных состояний — доноры и акцепторы, причем доноры расположены над уровнем Ферми, а акцепторы под ним. В дальнейшем также предполагается, что есть два сорта поверхностных уровней, однако рассматривается случай, когда доноры расположены под уровнем Ферми, а акцепторы над ним. Используемая модель обладает тем преимуществом, что дает возможность хорошо классифицировать качественные закономерности, имея в то же время довольно общий характер. Так же как и в работе [12], рассматривается полупроводник с носителями одного типа.

Прежде чем перейти к решению задачи, сразу подчеркнем еще один аспект проблемы поверхностных состояний в адгезии, представляющий общий интерес. Как уже говорилось, электростатическая теория адгезии всегда в конечном счете изучает донорно-акцепторную связь между поверхностями контакта в общем смысле. Достаточно очевидно, что изучение перераспределения плотности электронного газа при контакте твердых тел совершенно аналогично задаче определения электронной плотности в какой-либо гетерополярной молекуле, но с той весьма существенной разницей, что в случае твердых тел мы можем воспользоваться методами статистики и провести феноменологическое описание явления, тогда как определение электронной плотности в молекуле требует трудных квантовомеханических расчетов. Учет поверхностных состояний также можно провести в рамках феноменологической теории, таким образом, мы имеем возможность феноменологически рассмотреть донорно-акцепторную химическую связь и учсть влияние функциональных донорных или акцепторных групп.

Стоит, пожалуй, еще раз напомнить, что подобная связь вызывает особый интерес ввиду дальнодействующего характера сил (поле заряженной плоскости постоянно!), что приводит, во-первых, к большой прочности соединения по отношению к ударным нагрузкам, которые дают малые полости, захлопывающиеся после снятия нагрузки, а во-вторых, к росту работы отрыва пропорционально квадрату числа единичных донорно-акцепторных связей, в том случае когда плотность состояний достаточно велика, чтобы хорошо работало макроскопическое усреднение.

### Постановка и решение задачи

Рассматривается полупроводник с носителями одного типа (для определенности в дальнейшем рассматривается электронный полупроводник). Расположение поверхностных уровней видно на рис. 46, т. е. мы предполагаем, что на поверхности имеется всего два типа уровней, причем акцепторные уровни расположены над, а донорные под уровнем Ферми.

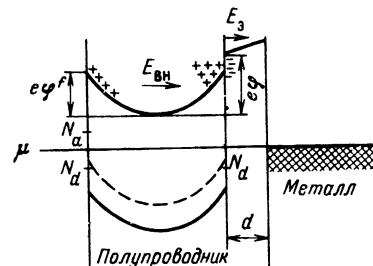


Рис. 47. Зонная схема при контакте полупроводник — металл через малый зазор  $d$

Схема рис. 46 соответствует случаю, когда поверхность заряжена отрицательно. В случае контакта полупроводника с металлом через малый зазор  $d$  зонная схема имеет вид, показанный на рис. 47. Здесь показан случай, когда работа выхода металла больше работы выхода полупроводника, и напряженности поля имеют один и тот же знак с обеих сторон поверхности полупроводника. Знак заряда поверхности не определен.

Возможны и другие случаи. Например, случай, изображенный на рис. 48, интересен тем, что электрическое поле имеет противоположное направление с обеих сторон поверхности полупроводника. Нам удобно будет разбить все случаи контакта полупроводника с металлом на две группы: 1) электрическое поле по обе стороны поверхности полупроводника имеет одно и то же направление и 2) электрическое поле имеет разное направление по обе стороны поверхности полупроводника.

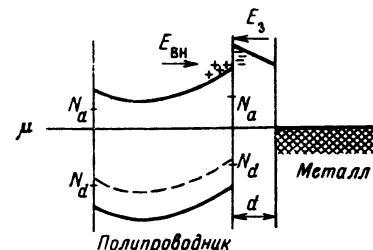


Рис. 48. Контакт полупроводника с металлом. Электрическое поле имеет разное направление с обеих сторон поверхности полупроводника

Для дальнейшего анализа, как и в предыдущем параграфе, удобно ввести величину  $V_k^0$ , равную контактной разности потенциалов между данным металлом и полупроводником, тождественным данному, но без поверхностных состояний

$$eV_k^0 = \varphi_m - \varphi_s^0, \quad (4.26)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $\varphi_m$  — работа выхода металла,  $\varphi_s^0$  — работа выхода полупроводника без поверхностных состояний.

Легко видеть, что в случае, изображенном на рис. 47, мы имеем

$$eV_k^0 = eE_s d + e\varphi. \quad (4.27)$$

В случае, соответствующем рис. 48,

$$|eV_k^0| = |-eE_s d + e\varphi|. \quad (4.28)$$

Мы будем считать, что зона проводимости полупроводника расположена далеко от уровня Ферми, и тогда для рассматриваемой модели уравнение Пуассона, как известно, имеет вид

$$\frac{d^2\tilde{\Phi}}{dx^2} = \kappa^2 \sinh \tilde{\Phi}, \quad \tilde{\Phi} = \frac{e\varphi}{kT}, \quad (4.29)$$

где  $\kappa = 1/L$  — обратная дебаевская длина.

На поверхности полупроводника, граничащей с металлом, имеем

$$E_s - eE_{\text{вн}} = 4\pi\sigma, \quad (4.30)$$

где  $\sigma$  — заряд поверхности полупроводника (положительным считается направление из полупроводника в вакуум).

Точку в глубине полупроводника, где  $d\varphi/dx = 0$ , выбираем за начало отсчета потенциальной энергии  $\varphi = 0$ .

Из формулы (4.5) видно, что в случае рис. 47 поверхность заряжена положительно при  $E_s > eE_{\text{вн}}$  и отрицательно при  $E_s < eE_{\text{вн}}$ . В случае рис. 48 поверхность всегда заряжена отрицательно (либо всегда положительно, если металл имеет отрицательный заряд). Заряд поверхности равен

$$\sigma = e(p_d - n_a), \quad (4.31)$$

где  $p_d$  — концентрация свободных донорных центров на поверхности;  $n_a$  — концентрация занятых акцепторных центров на поверхности.

Как известно

$$p_d = \frac{N_d}{1 + \exp [(\mu - e\varphi - E_d)/kT]}, \quad n_a = \frac{N_a}{1 + \exp [(E_a + e\varphi - \mu)/kT]}. \quad (4.32)$$

Здесь  $E_a$  и  $E_d$  — энергия акцепторных и донорных уровней соответственно. За начало отсчета энергии выбрана вершина нормальной зоны в глубине полупроводника (за слоем пространственного заряда). Соответственно  $N_a$  и  $N_d$  — числа акцепторных и донорных уровней на единице поверхности.

Рассмотрим теперь случай, когда поверхность полупроводника в отсутствие контакта с металлом была не заряжена. В этом случае  $p_d^f = n_a^f$  и  $\varphi^f = 0$  (индекс  $f$  означает, что рассматривается свободная поверхность). Из (4.32) имеем на свободной поверхности

$$\frac{N_d}{1 + \exp [(\mu - E_d)/kT]} = \frac{N_a}{1 + \exp [(E_a - \mu)/kT]} = C. \quad (4.33)$$

Согласно (4.33),  $C$  есть число ионизованных центров того или иного типа на свободной поверхности полупроводника. После того как полупроводник приведен в контакт с металлом через малый зазор  $d$  (зазор введен для удобства и общности рассмотрения), зонная схема имеет вид, изображенный на рис. 46. В нашем случае  $V_k^0$  совпадает с  $V_k$  — контактной разностью между металлом и полупроводником с поверхностными состояниями (в общем случае  $V_k^0$  и  $V_k$  связаны соотношением  $V_k = V_k^0 - \varphi^f$ ).

Чтобы упростить анализ, будем считать, что как до, так и после контакта расстояние донорных и акцепторных уровней до уровня Ферми много больше величины  $kT$ . Тогда (4.33) и (4.32) принимают вид

$$N_d \exp [-(\mu - E_d)/kT] = N_a \exp [-(E_a - \mu)/kT] = C, \quad (4.34)$$

$$p_d = C \exp \left( -\frac{e\varphi}{kT} \right), \quad n_a = C \exp \left( -\frac{e\varphi}{kT} \right). \quad (4.35)$$

Из (4.35) имеем

$$eE_3 - e\varepsilon E_{\text{вн}} = 4\pi e^2 (p_d - n_a) = 2\pi e^2 C \operatorname{sh} \tilde{\varphi}. \quad (4.36)$$

Поле у внутренней стороны поверхности полупроводника получаем, интегрируя уравнение (4.29) с условием  $\varphi = 0$  при  $d\varphi/dx = 0$ . Тогда

$$\frac{eE}{kT} = \frac{d\tilde{\varphi}}{dx} = 2x \operatorname{sh} \tilde{\varphi}. \quad (4.37)$$

Из (4.36) и (4.37) имеем

$$eE_3 = 2\pi kT e \operatorname{sh} \frac{\tilde{\varphi}}{2} + 2\pi e^2 C \operatorname{sh} \tilde{\varphi}. \quad (4.38)$$

Из (4.27) и (4.39)

$$V_k = 2d \left( \frac{\pi kT e}{e} \operatorname{sh} \frac{\tilde{\varphi}}{2} + C \pi e \operatorname{sh} \tilde{\varphi} \right) + \frac{kT}{e} \tilde{\varphi}. \quad (4.39)$$

Найдем поле в зазоре, считая, что

$$d = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}, \quad \kappa = 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad kT = 4,16 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} (300^\circ\text{K}), \quad \varepsilon = 10. \quad (4.40)$$

Величины  $V_k$  и  $C$  варьируются. Результаты численного решения уравнений (4.38) и (4.39) представлены в табл. 18 (точность вычислений 5%). Видно, что поле в зазоре быстро возрастает с увеличением  $C$  — числа центров, ионизованных до контакта. Этот результат представляется довольно естественным, так как способность поверхности принимать или отдавать электроны характеризуется, с одной стороны, числом примесных центров, а с другой стороны, расстоянием поверхностных уровней до уровня Ферми. Оба эти параметра и определяют значение  $C$ . Можно сказать, что число центров, ионизованных до контакта, характеризует донорно-акцепторные свойства поверхности.

Если считать, что число поверхностных уровней составляет  $10^{14}$ — $10^{15}$ , выбранные значения  $C$  соответствуют ионизации от  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  до  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  от общего числа примесных центров, т. е. вполне реальному случаю.

Данные табл. 18 показывают, что на контакте возникают поля, которые обеспечивают силу адгезии порядка десятков килограммов на квадратный сантиметр. Действительно, определяя силу адгезии на единицу площади по формуле  $F = E^2/8\pi$ , получаем для  $E = 10^7 \text{ в/см}$ ,  $F = 40 \text{ кГ/см}^2$ . Можно видеть также, что чем больше число ионизованных центров на свободной поверхности полупроводника, тем более интенсивно экранирующее действие поверхности и тем более значительная часть контактной разности падает в зазоре. Заметим также, что, рассматривая полупроводники с поверхностными состояниями при подсчете силы адгезии, мы все время использовали макроскопическое усреднение поля. Как было показано ранее, это приближение вполне пригодно при изучении полупроводников без поверхностных состояний.

Однако для полупроводников с поверхностными состояниями ситуация оказывается более сложной. В частности, для полупроводников типа герmania и кремния, где на поверхности имеется окисная пленка — слой диэлектрика с толщиной порядка 100 Å, при расчете той части силы адгезии, которая обусловлена ионизованными состояниями на внешней стороне пленки, непосредственно контактирующей с другим телом, макроскопиче-

Таблица 18

Зависимость напряженности поля в зазоре  $E$  от контактного потенциала  $V_k$  и числа ионизованных центров  $C$

| $V_k, \text{ в}$ | Напряженность $E \cdot 10^{-6}$<br>(в/см) при $C, \text{ см}^{-2}$ |           |           |
|------------------|--|-----------|-----------|
|                  | $10^{10}$  | $10^{12}$ | $10^{14}$ |
| 0,1              | 0,17   | 1,35      | 1,87      |
| 0,3              | 0,27   | 4,7       | 5,75      |
| 0,5              | 6,3  | 8,4       | 10        |

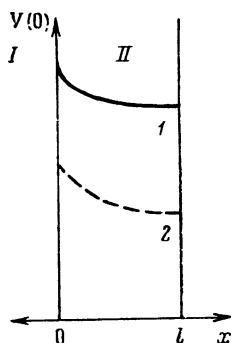


Рис. 49. Зонная схема контакта металла (I) — полупроводник (II)  
1 — дно зоны проводимости;  
2 — примесные уровни

ское приближение должно давать существенно заниженные значения силы адгезии. Для полупроводников без окисной пленки такого типа, которые рассматривались в предыдущем и этом параграфе, макроскопическое приближение более оправдано, но и в этом случае значения силы адгезии будут несколько занижены.

Подробное рассмотрение адгезии полимеров к германию и кремнию проведено в главе V.

Только что проведенный анализ показывает, что при наличии большого числа поверхностных состояний на границе металл — полупроводник весьма реально возникновение электрических полей, обеспечивающих существенную адгезию. Этот результат, впрочем, довольно понятен, если вспомнить, что при контакте двух металлов на границе возникают поля порядка  $10^7 \text{ в/см}$ , а поверхностные состояния «металлизуют» поверхность полупроводника в том смысле, что на поверхности имеется резервуар для электрических зарядов.

Из результатов, полученных в этом и предыдущем параграфах, довольно ясно также, как будет себя вести поверхность полупроводника, несущая заряд еще до контакта с металлом. Если на поверхности преобладают донорные центры, то она может служить хорошим резервуаром для положительных зарядов, но не может принимать отрицательные заряды. Если же преобладают акцепторы, ситуация противоположна. Поэтому, если поверхность насыщена донорами, при контакте полупроводника с металлом большие поля возникнут в том случае, когда работа выхода полупроводника меньше, чем у металла. Соответственно заполненная акцепторами поверхность обеспечит хорошую адгезию, если работа выхода металла меньше, чем у полупроводника.

#### § 4. Определение удельной силы адгезии (давления прилипания) при контакте металла с пленкой полупроводника

В этом и следующем параграфах мы займемся исследованием электростатической составляющей адгезии для полупроводников без поверхностных состояний [6, 7]. Такие полупроводники менее интересны в качестве объектов для получения значительной адгезии. Однако анализ, который будет проведен, представляется весьма важным, поскольку, с одной стороны, случаи, когда поверхностных состояний весьма мало, все же достаточно реальны, а с другой стороны, как будет показано далее, и при отсутствии поверхностных состояний сила адгезии может достигать реально интересующих практику значений. Помимо сказанного, ряд закономерностей, проявляющихся для таких полупроводников, представляют несомненный интерес и достойны изучения.

Начнем с исследования контакта с металлом пленки полупроводника толщины  $l$ . Согласно сделанным предположениям, зонная схема после контакта имеет вид, показанный на рис. 49. Распределение зарядов в полупроводнике в нашем случае, как известно, определяется уравнениями Пуассона и Больцмана:

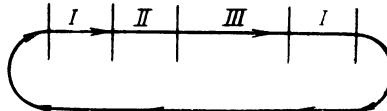
$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 n_1(\infty)}{\epsilon} \left[ \frac{n_1(\infty)}{n_1(x)} - \frac{n_1(x)}{n_1(\infty)} \right], \quad (4.41)$$

$$n_1(x) = n_1(l) e^{-\frac{V(x)}{kT}}, \quad (4.42)$$

где  $V$  — потенциальная энергия электрона, за начало ее отсчета мы принимаем правую границу полупроводника;  $n_1(x)$  — концентрация электро-

нов в зоне проводимости в точке  $x$ ,  $n_1(\infty)$  — концентрация электронов на бесконечности (концентрация электронов проводимости в свободном полупроводнике);  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная полупроводника. (Напомним, что уравнение (4.41) получается сразу, если учесть, что объемный заряд  $\rho = e [n_1(x) - n_d(x)]$ , где  $n_d(x)$  — концентрации ионизированных доноров, и что в нашем случае условие равновесия для  $n_1(x)$  и  $n_d(x)$  имеет простой вид  $n_1(x) n_d(x) = n^2_1(\infty)$ .)

Рис. 50. Схема циркуляции электрона  
I — металл; II — полупроводник; III — вакуум



Отметим, что разность потенциалов между левой и правой границами полупроводниковой пленки  $V'_k$  отнюдь не равна контактной разности потенциалов [15]. Для тонкой пленки  $V'_k$  всегда меньше контактной разности  $V_k$ . Чтобы пояснить это положение, заметим, что концентрация носителей на свободном конце тонкой полупроводниковой пленки, находящейся в контакте с металлом, не совпадает с концентрацией носителей в полупроводнике до контакта. Поэтому уровень химического потенциала, отсчитанный, например, от вершины нормальной зоны на свободном конце пленки, несколько сдвинут относительно начального положения (изолированный полупроводник). Так как суммарный сдвиг уровня химического потенциала по сравнению со свободным полупроводником равен  $V_k$  (необходимое условие равновесия), то падение электростатического потенциала между свободной границей пленки и линией контакта отлично от  $V_k$ . Из дальнейшего видно, что эта величина всегда меньше  $V_k$ .

Из (4.41) и (4.42) сразу следует:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 n_1(\infty)}{\varepsilon} \left[ \frac{n_1(\infty)}{n_1(l)} \exp\left(\frac{V(x)}{kT}\right) - \frac{n_1(l)}{n_1(\infty)} \exp\left(-\frac{V(x)}{kT}\right) \right] \quad (4.43)$$

с граничными условиями

$$V(l) = 0, \quad V(0) = V'_k, \quad \frac{dV}{dx} \Big|_{x=l} = 0. \quad (4.44)$$

Следует помнить, что  $n_1(l)$  — неизвестная величина, и, таким образом, задача не является переопределенной. Переходим к определению  $V'_k$ . Производя циркуляцию электрона по замкнутому контуру (рис. 50), из условия равенства суммарной работы нулю получаем

$$V'_k = V_k - kT |\ln \gamma|, \quad (4.45)$$

где  $V_k$  — контактная разность потенциалов;  $\gamma = n_1(l)/n_1(\infty)$ .

Эта формула получается сразу, если учесть, что уровень химического потенциала (отсчитанный от вершины нормальной зоны) на правом крае полупроводника сдвинут вниз относительно того положения, которое он занимал бы на бесконечности, на величину  $kT |\ln \gamma|$ .

Действительно,

$$\frac{n_1(\infty)}{n_1(l)} = A \exp\left[\frac{-\Delta E - \mu(\infty)}{kT}\right]; \quad n_1(l) = A \exp\left[\frac{-\Delta E - \mu(l)}{kT}\right], \quad (4.46)$$

где  $\Delta E$  — расстояние между нормальной зоной и зоной проводимости;  $\mu(\infty)$  — уровень химического потенциала в полупроводнике до контакта. Отсюда

$$\frac{n_1(l)}{n_1(\infty)} = \exp\left[\frac{\mu(l) - \mu(\infty)}{kT}\right] \quad \text{и} \quad \mu(l) = \mu(\infty) + kT \ln \gamma = \mu(\infty) - kT |\ln \gamma|. \quad (4.47)$$

В рассматриваемом случае полупроводник обедняется носителями и  $\gamma$  меньше единицы.

Из формулы (4.47) видно, что работа выхода полупроводника возрастает на величину  $kT |\ln \gamma|$ .

Первый интеграл выражения (4.43) имеет вид

$$\left( \frac{dV}{dx} \right)^2 = \left( \frac{kT}{L} \right)^2 \left[ \frac{1}{\gamma} \left( e^{\frac{N}{kT}} - 1 \right) + \gamma \left( e^{-\frac{V}{kT}} - 1 \right) \right], \quad (4.48)$$

где  $L = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi\epsilon^2 n_1(\infty)}}$  — длина экранирования.

Поскольку из (4.41) и (4.42) с учетом (4.43) и (4.48), очевидно, следует, что

$$F = \frac{\varepsilon^2}{8\pi\epsilon^2} \left( \frac{dV}{dx} \right)^2_{x=0}, \quad (4.49)$$

получаем

$$F = \left( \frac{kT}{L} \right)^2 \frac{\varepsilon^2}{8\pi\epsilon^2} \left[ \frac{1}{\gamma} \left( \frac{V_k'}{e^{kT}} - 1 \right) + \gamma \left( e^{-\frac{V_k}{kT}} - 1 \right) \right]. \quad (4.50)$$

Подставляя (4.44) в (4.50), получаем

$$F = \left( \frac{kT}{L} \right)^2 \frac{\varepsilon^2}{8\pi\epsilon^2} \left[ \frac{V_k}{e^{kT}} - \frac{1}{\gamma} + e^{-\frac{V_k}{kT}} - \gamma \right]. \quad (4.51)$$

В (4.51) от толщины пленки зависит член  $-(\gamma + 1/\gamma)$ . Для случаев, когда  $l \gg L$ ,  $\gamma$  естественно стремится к единице, и если  $V_k \gg kT$  (как это обычно имеет место), можно считать

$$F \approx \left( \frac{kT}{L} \right)^2 \frac{\varepsilon^2}{8\pi\epsilon^2} e^{-\frac{V_k}{kT}}. \quad (4.52)$$

Чем тоньше пленка, тем меньше  $\gamma$ , и для очень малых  $l$  сила адгезии несколько падает. Расписав  $L$ , получаем из (4.52)

$$F = \varepsilon n_1(\infty) k T e^{-\frac{V_k}{kT}}. \quad (4.53)$$

В рассматриваемой области примесной проводимости, подставляя известное выражение  $n_1(\infty) = \sqrt{2} \sqrt{N_d} \left( \frac{2\pi m^* k T}{h^2} \right)^{3/4} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$  в (4.53), получаем

$$F = \sqrt{2} e \sqrt{N_d} \left( \frac{2\pi m^*}{h^2} \right)^{3/4} (kT)^{7/4} \exp \left( \frac{2V_k - \Delta E}{2kT} \right), \quad (4.54)$$

где  $N_d$  — концентрация донорной примеси;  $\Delta E$  — энергетическая щель между уровнями примеси и зоной проводимости;  $m^*$  — эффективная масса электрона проводимости.

Из (4.54) видно, что характер температурной зависимости  $F$  определяется в основном знаком разности  $2V_k - \Delta E$ . При  $L = 10^{-4}$  см,  $T = 300^\circ$  К,  $\varepsilon = 10$ ,  $F = 2.5e^{-\frac{V_k}{kT}}$  дин/см<sup>2</sup>, что при  $V_k = 0.25$ — $0.5$  в дает силу адгезии  $10^5$ — $10^6$  дин/см<sup>2</sup>. Полученные значения силы соответствуют поверхности плотности заряда  $10^2$ — $10^4$  CGSE, которая и наблюдалась экспериментально. Полученные значения силы, достигающие по порядку величин сотен килограммов на квадратный сантиметр, соответствуют адгезионным силам, которые наблюдаются на практике при изучении kleящих веществ.

Для того чтобы точно определить силу адгезии в случае контакта тонкой пленки, необходимо найти полный интеграл уравнения Пуассона.

Интегрируя (4.47) с учетом (4.44), имеем

$$\int_0^{V_k} \frac{dV}{\sqrt{\frac{1}{\gamma} \left( e^{\frac{V}{kT}} - 1 \right) + \gamma \left( e^{-\frac{V}{kT}} - 1 \right)}} = -\frac{kT}{L} e \quad (4.55)$$

(следует иметь в виду, что  $dV/dx < 0$ ).

После преобразования получаем уравнение для  $\gamma$ :

$$2\sqrt{\gamma} \left\{ F\left(\gamma, \frac{\pi}{2}\right) - F[\gamma, \varphi(\gamma)] \right\} = \frac{l}{L}, \quad (4.56)$$

где

$$F\left(\gamma, \frac{\pi}{2}\right) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\Phi}{\sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \Phi}}, \quad (4.56a)$$

$$F(\gamma, \varphi(\gamma)) = \int_0^{\varphi(\gamma)} \frac{d\Phi}{\sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \Phi}}, \quad (4.56b)$$

$$\varphi(\gamma) = \arcsin \left[ \exp \left( -\frac{V_k - kT |\ln \gamma|}{kT} \right) \right] = \arcsin \frac{1}{\gamma^{1/2}} \cdot \exp \left( \frac{V_k}{2kT} \right). \quad (4.56b)$$

Уравнение (4.56), естественно, доступно лишь численному решению.

### § 5. Исследование закономерностей поведения силы адгезии для полупроводниковой прослойки, заключенной между двумя металлами, и обобщение результатов

Как показано выше (впервые этот факт отмечен в работе [15]), при контакте полупроводниковой пленки с металлом падение потенциала в полупроводнике монотонно убывает с толщиной пленки (напомним, что эта зависимость начинает проявляться при толщинах порядка длины экранирования). В случае, когда пленка полупроводника заключена между двумя металлами, положение меняется (рис. 51). Между правой и левой границами полупроводника, независимо от его толщины, при равновесии имеется постоянная разность потенциалов, равная разности работ выхода металлов. Поэтому в этом случае зависимость напряженности поля на контактах от толщины пленки существенно отлична от разобранного примера и определяется природой обоих металлов, которые находятся в контакте с полупроводником.

Если полупроводник заключен между двумя одинаковыми металлами, то электростатический потенциал симметричен относительно средней линии (рис. 52). Минимум потенциала находится в средней точке. Для определения хода потенциала мы можем рассмотреть любую половину пленки.

Так как  $\left( \frac{dV}{dx} \right)_{x=\frac{H}{2}} = 0$ , то задача идентична рассмотренной выше.

Таким образом, задача о пленке полупроводника между одинаковыми металлическими поверхностями сводится к рассмотрению пленки половинной толщины с одной свободной поверхностью. Уменьшение толщины пленки вызывает, следовательно, уменьшение плотности двойного слоя на границах и соответственно адгезии.

Если пленка полупроводника заключена между двумя различными металлами, такими, что работа выхода обоих больше работы выхода полупроводника, картина несколько изменится. При сравнительно больших толщинах пленки потенциальная энергия имеет минимум в некоторой точке полупроводника (см. рис. 51). Между левой и правой границами имеется

постоянная разность потенциалов  $\varphi_A - \varphi_B$ . Минимум потенциала расположен на этот раз естественно не посередине, и точное определение хода потенциала не так просто.

При анализе мы учтем то обстоятельство, что с формальной стороны рассматриваемая задача совершенно идентична проблеме, возникающей при рассмотрении гетерокоагуляции коллоидов, что дает возможность использовать результаты, полученные в этой области. Общая теория гетерокоагуляции коллоидов была развита в работах [9, 16, 17] и основана на изучении электростатического и ван-дер-ваальсова взаимодействия

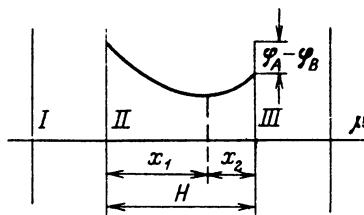


Рис. 51. Пленка полупроводника между двумя металлами  
 I — металл А;  
 II — полупроводник;  
 III — металл В;  
 $\mu$  — уровень Ферми;  
 $\varphi_A, \varphi_B$  — работы выхода металлов А, В;  
 H — толщина пленки

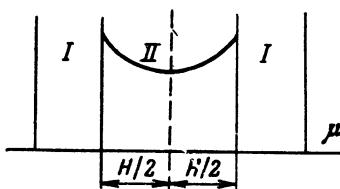


Рис. 52. Пленка полупроводника между двумя одинаковыми металлами  
 I — металл;  
 II — полупроводник;  
 $\mu$  — уровень Ферми

двух заряженных до различных потенциалов пластин, разделенных слоем электролита. Если говорить о физической сущности закономерностей, управляющих гетерокоагуляцией коллоидов, то она та же, что и в явлении гомокоагуляции (коагуляция идентичных частиц). А именно, появление или отсутствие коагуляции определяется отсутствием или наличием силового барьера, возникающего в результате борьбы электростатических сил отталкивания и ван-дер-ваальсовых сил притяжения.

Теория гомокоагуляции коллоидов, также разработанная Дерягиными и др. [16, 17] и несколько позднее авторами монографии [18], явилась основой для дальнейших исследований в этой области. Поскольку учет ван-дер-ваальсова взаимодействия тривиален, центр тяжести задачи заключается в определении электростатического взаимодействия пластин, или в вычислении квадрата напряженности электростатического поля у внутренней поверхности каждой пластины. Действительно, было показано, что электростатическая компонента силы взаимодействия двух заряженных пластин, разделенных слоем электролита, определяется выражением

$$F = \frac{\epsilon}{8\pi} [E_1^2 - E_2^2], \quad (4.57)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — напряженности поля с внутренней и внешней стороны каждой пластины.

Поскольку в данной работе нас не интересует коагуляция коллоидов, мы не будем задерживаться на обсуждении физических аспектов этой проблемы и поясним только причины математической аналогии с нашей задачей. Как при изучении электростатической составляющей адгезии в случае пленки полупроводника, заключенной между двумя различными металлами, так и в случае гетерокоагуляции необходимо найти напряженность электрического поля на границе полупроводниковой пленки с металлами в одном случае, или на границе электролит — заряженные пластины — в другом.

В обоих случаях задача сводится к решению уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \rho(\phi) \quad (4.58)$$

с граничными условиями

$$\phi(0) = \psi_1, \quad \phi(H) = \psi_2. \quad (4.59)$$

Здесь  $\phi$  — электростатический потенциал;  $\rho(\phi)$  — умноженная на  $-4\pi/\epsilon$  плотность заряда в полупроводнике или (если речь идет о коллоидах) в электролите;  $H$  — толщина пленки полупроводника (толщина слоя электролита между заряженными пластинами);  $\psi_1, \psi_2$  — значения потенциала на границах с металлами (либо заданные потенциалы заряженных пластин).

В случае пленки полупроводника  $\psi_1$  и  $\psi_2$  равны контактным разностям потенциалов на границах с металлами. При этом мы считаем контактную разность потенциалов положительной, если работа выхода для металла меньше работы выхода для полупроводника. Далее плотность заряда  $\rho(\phi)$ , как в случае бинарного одно-одновалентного электролита, так и для рассмотренного в § 2 типа полупроводника, имеет совершенно одинаковый вид:  $\rho(\phi) \sim \sinh \phi$ . Это также понятно, поскольку в полупроводнике распределение заряда определяется поведением электронно-дырочного газа, который в изучаемом случае невырожден и подчиняется статистике Больцмана, а распределение заряда в электролите определяется поведением ионного газа, который в электрическом отношении тождествен электронно-дырочному (для одно-одновалентного электролита).

Задача о гетерокоагуляции была рассмотрена в наиболее общей форме [9]. Оказывается, что в задаче, определяемой уравнением (4.58) с граничными условиями (4.59), возможно исследовать качественно ход потенциала при весьма общих предположениях относительно  $\rho(\phi)$ . Результаты, приведенные далее, дадут возможность описывать ход потенциала и определять закономерности поведения электростатической составляющей сил адгезии для полупроводниковых прослоек с различной зонной структурой.

При интегрировании уравнения (4.58) мы сначала рассмотрим наиболее сложный случай, когда потенциалы  $\psi_1$  и  $\psi_2$  не равны друг другу и имеют один и тот же знак. Для определенности предположим, что  $\psi_1 > \psi_2 > 0$ . Поскольку правая часть (4.58) зависит только от  $\phi$ , можно сразу получить первый интеграл уравнения. А именно:

$$\frac{\phi'(x)^2}{2} = \int_{\phi(0)}^{\phi(x)} \rho(\phi) d\phi + \frac{\phi'(0)^2}{2}. \quad (4.60)$$

Отметим, что нам необходимо найти полный интеграл (4.58) лишь постольку, поскольку без этого невозможно определить  $\phi'(0)$  и  $\phi'(H)$ . Иными словами, нам было бы достаточно, не решая уравнения (4.58), сформулировать для него краевую задачу Неймана, эквивалентную задаче Дирихле, поставленной условием (4.59). Это соображение возможно поможет найти более удобные пути решения для задач со сложной геометрией, но в изучаемом случае самое простое — найти полный интеграл (4.58).

Если, как мы условились,  $\psi_1 > \psi_2 > 0$ , имеются три возможных случая:

1) интегральная кривая уравнения (4.58) имеет минимум внутри полупроводниковой пленки (в интервале  $0 < x < H$ ) (полупроводниковая прослойка достаточно толста);

2) интегральная кривая не имеет минимума, но при этом

$$\phi'(0)^2 \leq 2 \int_0^{\psi_1} \rho(\phi) d\phi;$$

3) интегральная кривая по-прежнему не имеет минимума, но

$$\varphi'(0)^2 > 2 \int_0^{\psi_1} \rho(\varphi) d\varphi.$$

В дальнейшем будет разъяснено, почему мы разделяем случаи 2 и 3. Прежде чем продолжать, укажем, каким требованиям должна удовлетворять функция  $\rho(\varphi)$ . Всюду далее мы считаем, во-первых, что  $\rho(\varphi)$  — положительная

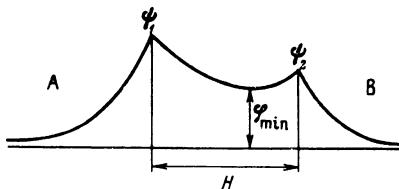


Рис. 53. Ход потенциала в прослойке полупроводника толщиной  $H$  между металлами  $A$  и  $B$

монотонно возрастающая функция  $\varphi$ , и, во-вторых, что  $\rho(\varphi)$  стремится к нулю при  $\varphi \rightarrow 0$  не быстрее, чем  $\varphi$ . Легко убедиться, что этим условиям удовлетворяет плотность заряда практически в любом из известных полупроводников.

Исследуем сначала первый случай. Ход потенциала представлен на рис. 53. Толщина полупроводниковой прослойки может варьировать в пределах  $H_m < H < \infty$ . Здесь  $H_m$  — минимальная толщина полупроводниковой прослойки, при которой интегральная кривая (4.58) может иметь минимум. Интегрируя (4.58) с учетом второго граничного условия, имеем

$$\sqrt{2}H = \int_{\varphi_{\min}}^{\psi_1} \frac{du}{\sqrt{\int_{\varphi_{\min}}^u \rho(t) dt}} + \int_{\varphi_{\min}}^{\psi_2} \frac{du}{\sqrt{\int_{\varphi_{\min}}^u \rho(t) dt}}. \quad (4.61)$$

Здесь  $\varphi_{\min}$  — минимальное значение потенциала внутри полупроводниковой прослойки.

Формула (4.61) получается сразу, если вспомнить, что в точке

$$\varphi = \varphi_{\min} \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0.$$

Если  $H$  известно, то (4.61) однозначно определяет значение  $\varphi_{\min}$ . Легко можно убедиться, что при уменьшении  $H$  от бесконечности до значения  $H_m$  величина  $\varphi_{\min}$  соответственно изменяется от 0 до  $\psi_2$ .

Как видно из (4.60) и (4.61), квадрат напряженности электростатического поля на границах с металлами  $A$  и  $B$  определяется выражениями

$$E^2(0, H) = 2 \int_{\varphi_{\min}(H)}^{\psi_1} \rho(t) dt, \quad (4.62)$$

$$E^2(H, H) = 2 \int_{\varphi_{\min}(H)}^{\psi_2} \rho(t) dt. \quad (4.62a)$$

При значениях  $H$ , много больших дебаевской длины, в полупроводнике, когда, как легко можно показать,  $\varphi_{\min}$  близко к нулю:

$$E^2(0, \infty) \approx 2 \int_0^{\psi_1} \rho(t) dt, \quad (4.63)$$

$$E^2(H, \infty) \approx 2 \int_0^{\psi_2} \rho(t) dt. \quad (4.63a)$$

Таким образом, в этом случае, как и следовало ожидать, адгезия на границах полупроводниковой прослойки с металлами такая же, как в случае контакта с металлом бесконечно толстого полупроводника. Это обстоятельство является одним из проявлений того общего факта, что, если толщина прослойки много больше длины экранирования (дебаевской длины), то ход потенциала вблизи любой границы полупроводниковой прослойки совершенно не зависит от того, что происходит на другой границе.

При критическом значении  $H = H_m$  (когда  $\Phi_{\min} = \psi_2$ ), электростатическая составляющая адгезии к тому из металлов, работа выхода которого меньше отличается от работы выхода полупроводника, равна нулю. Адгезия к другому металлу определяется при этом соотношением

$$E^2(0, H_m) = 2 \int_{\psi_2}^{\psi_1} \rho(t) dt. \quad (4.64)$$

Критическая толщина полупроводниковой пленки  $H_m$  дается выражением

$$H_m = \frac{1}{V^2} \int_{\psi_2}^{\psi_1} \sqrt{\frac{du}{\int_{\psi_2}^u \rho(t) dt}}. \quad (4.65)$$

Можно легко убедиться, что уменьшение адгезии (или, иными словами, уменьшение квадрата напряженности поля) по сравнению с квадратом напряженности поля на контакте бесконечного слоя полупроводника и металла одинаково на обеих границах полупроводниковой прослойки. Действительно, вычитая из (4.63) и (4.63a), (4.62) и (4.62a), получаем

$$E^2(0, \infty) - E^2(0, H) = \Delta E^2(0, H) = \Delta E^2(H, H) = 2 \int_0^{\Phi_{\min}(H)} \rho(t) dt. \quad (4.66)$$

Поскольку, как будет видно из дальнейшего,  $\Delta E^2(0, H) = \Delta E^2(H, H)$  во всем интервале изменения  $H$ , очевидно, что максимальное уменьшение адгезии имеет место при  $H = H_m$ . При этом существенно, что максимальное уменьшение силы адгезии целиком определяется тем металлом, работа выхода которого меньше отличается от работы выхода полупроводника<sup>1</sup>. Из сказанного выше очевидно, что

$$\Delta E^2(0, H_m) = \Delta E^2(H, H_m) = 0. \quad (4.67)$$

Прежде чем перейти к анализу остальных случаев, покажем, что  $\Delta E^2(0, H) = \Delta E^2(H, H)$  при любых значениях  $H$ , и, следовательно, это равенство выполняется во всех рассматриваемых случаях. Действительно, из (4.60) следует, что

$$\frac{\Phi'(H)^2 - \Phi'(0)^2}{2} = \int_{\psi_1}^{\psi_2} \rho(t) dt = - \int_{\psi_2}^{\psi_1} \rho(t) dt \quad (4.68)$$

или

$$E^2(0, H) - E^2(H, H) = 2 \int_{\psi_2}^{\psi_1} \rho(t) dt. \quad (4.68a)$$

Вычитая из (4.56) и (4.58)  $E^2(0, H)$  и  $E^2(H, H)$  и используя (4.68a), получаем

$$\Delta E^2(0, H) = E^2(0, \infty) - E^2(0, H) = 2 \int_0^{\psi_2} \rho(t) dt - E^2(H, H), \quad (4.69)$$

<sup>1</sup> Может быть стоит отметить, что аналогом этого утверждения в теории гетерокоагуляции коллоидов является положение о том, что максимальная высота силового барьера целиком определяется потенциалом более слабозаряженной пластины.

$$\Delta E^2(H, H) = E^2(H, \infty) - E^2(H, H) = 2 \int_0^{\Psi_1} \rho(t) dt - E^2(0, H). \quad (4.69a)$$

Заменяя в (4.69а)  $E(0, H)$  через  $E(H, H)$ , согласно (4.68а), получаем, что

$$\Delta E^2(0, H) = \Delta E^2(H, H) \quad (4.69b)$$

Для определения силы адгезии в рассматриваемом случае, как видно из (4.68) и (4.68а), необходимо отыскать  $\Phi_{\min}$ . Как указано ранее, это можно сделать, решив относительно  $\Phi_{\min}$  уравнение (4.67). Однако следует отметить, что в подавляющем числе практических интересных случаев для решения (4.67) необходимо прибегать к численным методам. Во всяком случае предыдущий анализ качественно хорошо описывает поведение  $\Phi_{\min}$  как функции  $H$ .

Проанализируем теперь случай, когда  $H_0 < H < H_m$ , причем

$$E^2(0, H) \leq 2 \int_0^{\Psi_1} \rho(t) dt. \quad (4.70)$$

Как видно из (4.69а), в этом случае уменьшение адгезии положительно, т. е. адгезия полупроводниковой прослойки к металлам меньше, чем адгезия бесконечного полупроводника. Как будет видно из дальнейшего, в рассматриваемом случае  $\varphi'(0)$  и  $\varphi'(H)$  монотонно растут с уменьшением  $H$ , и  $H_0$  как раз соответствует тому расстоянию, когда в условиях (4.69) стоит знак равенства.

Очевидно, что, когда выполняется условие (4.70), можно чисто формально ввести такое значение  $\Phi_{\min} > 0$ , при котором

$$E^2(0, H) = \varphi'(0)^2 = 2 \int_{\Phi_{\min}}^{\Psi_1} \rho(t) dt. \quad (4.71)$$

Соответственно ввиду общего соотношения (4.68)

$$E^2(H, H) = 2 \int_{\Phi_{\min}}^{\Psi_2} \rho(t) dt, \quad (4.71a)$$

и квадрат напряженности поля на границах пленки и соответственно силу адгезии можно записать в таком же виде, как и в случае  $H_m < H < \infty$ . Теперь, однако,  $\Phi_{\min}$  уже не соответствует той реальной точке интегральной кривой, где  $\varphi' = 0$ . Можно, однако, говорить, что  $\Phi_{\min}$  — потенциал, при котором производная  $\varphi'$  равнялась бы нулю, если бы продолжить решение в область  $x > H$ . Поскольку довольно очевидно, что в нашем случае  $\Phi_{\min} < \Psi_2$ , мы не будем задерживаться на обосновании этого факта (рис. 54).

Характер поведения силы адгезии легко определить, рассмотрев уравнение для  $\Phi_{\min}$ , которое мы получаем, интегрируя (4.65):

$$\sqrt{2}H = \int_{\Psi_2}^{\Psi_1} \frac{du}{\sqrt{\int_{\Phi_{\min}}^u \rho(t) dt}}. \quad (4.72)$$

Как видно из (4.72),  $H$  — монотонно возрастающая функция  $\Phi_{\min}$ . Соответственно и  $\Phi_{\min}$  есть монотонно возрастающая функция  $H$ . Если учесть (4.71) и (4.71а), то очевидно, что в нашем случае сила адгезии — монотонно убывающая функция  $H$ .

Критическое расстояние  $H_0$ , при котором  $\varphi_{\min}$  равно нулю, определяется соотношением

$$\sqrt{2} H_0 = \int_{\psi_2}^{\psi_1} \frac{du}{\sqrt{\int_u^{\psi_1} \rho(t) dt}}. \quad (4.73)$$

При этом, как следует из (4.71а), электростатическая составляющая силы адгезии к тому из металлов, работа выхода которого меньше отличается

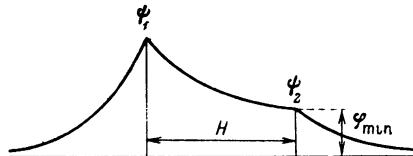


Рис. 54. Ход потенциала в полупроводнике для случая  $H_0 < H < H_m$

от работы выхода полупроводника, равна нулю. Ввиду общего характера соотношения (4.72) можно утверждать, что при этом адгезия к другому металлу минимальна.

Рассмотрим теперь последний из возможных случаев, когда  $0 < H < H_0$ .

При этом

$$E^2(0, H) > 2 \int_0^{\psi_1} \rho(t) dt \quad (4.74)$$

и соответственно нельзя ввести такое значение  $\varphi_{\min}$ , чтобы сила адгезии определялась выражением, аналогичным (4.58) и (4.71). Введем теперь некоторое значение потенциала  $\psi_0 > \psi_1$ , при котором

$$E^2(0, H) = 2 \int_0^{\psi_0} \rho(t) dt. \quad (4.75)$$

Соответственно квадрат напряженности поля на другой границе пленки определяется через  $\psi_0$  формулой

$$E^2(H, H) = 2 \left[ \int_0^{\psi_0} \rho(t) dt - \int_{\psi_1}^{\psi_2} \rho(t) dt \right]. \quad (4.75a)$$

Последнее выражение сразу следует из (4.68а) и (4.75). Чтобы определить  $\psi_0$ , снова следует проинтегрировать (4.60) и тогда мы получаем

$$\sqrt{2} H = \int_{\psi_2}^{\psi_1} \frac{du}{\sqrt{\int_0^u \rho(t) dt + \int_{\psi_1}^{\psi_0} \rho(t) dt}}. \quad (4.76)$$

Получить аналитическое выражение для  $\psi_0$  как функции  $H$  в большинстве случаев невозможно, и уравнение (4.76) следует решать при помощи численных методов. Однако качественный характер зависимости сразу виден. Действительно из (4.76) сразу следует, что  $\psi_0$  — монотонно убывающая функция  $H$ , причем при стремлении  $H$  к нулю  $\psi_0$  стремится к бесконечности. Соответственно сила адгезии также монотонно возрастает с уменьшением  $H$ .

Далее весьма просто получить асимптотический закон, определяющий зависимость силы адгезии  $F$  от толщины полупроводниковой прослойки при очень малых толщинах. Прежде чем это сделать, введем новую общую и весьма удобную характеристику адгезии полупроводниковой прослойки

к обоим металлам. Ранее было показано, что изменение величины квадрата напряженности электрического поля на границе любого из металлов имеет одно и то же значение. Поэтому удобно оперировать не с самой электростатической составляющей силы адгезии, имеющей разное значение на границах полупроводниковой пленки, а с изменением силы адгезии прослойки к данному металлу по сравнению с адгезией к тому же металлу бесконечного слоя полупроводника. Эта величина, как следует из (4.62), имеет одно и то же значение на обеих границах прослойки и, очевидно, равна

$$\Delta F = \frac{\Delta E^2(0, H)}{8\pi} = \frac{\Delta E^2(H, H)}{8\pi}. \quad (4.77)$$

Используя (4.62) и (4.69), легко убедиться, что при  $H_m < H < \infty$

$$\Delta F = \frac{\epsilon}{4\pi} \int_0^{\Phi_{\min}} \rho(t) dt. \quad (4.78)$$

Соответственно при  $H_0 < H < H_m$  формулы (4.69) и (4.71) приводят к такому же выражению:

$$\Delta F = \frac{\epsilon}{4\pi} \int_0^{\Phi_{\min}} \rho(t) dt. \quad (4.78a)$$

Как видно, положительные значения  $\Delta F$  — соответствуют уменьшению адгезии. Из формул (4.78) и (4.78a) сразу видно, что в точке  $H = H_0$   $\Delta F = 0$  и при  $H = H_m$

$$\Delta F = \frac{\epsilon}{4\pi} \int_0^{\Psi_2} \rho(t) dt.$$

Наконец, в области  $0 < H < H_0$ , как следует из (4.78) и (4.75), изменение силы адгезии определяется соотношением

$$\Delta F = -\frac{\epsilon}{4\pi} \int_{\Psi_1}^{\Psi_0} \rho(t) dt. \quad (4.79)$$

Согласно нашему определению величины  $\Delta F$ , при  $H < H_0$  адгезия возвращается по сравнению с адгезией бесконечного слоя полупроводника к соответствующему металлу.

Используя (4.78a) и (4.79), легко привести (4.72) и (4.76) к единому виду, в котором явно видна зависимость  $\Delta F$  от  $H$ . Действительно, во всей области  $0 < H < H_m$  можно записать

$$\sqrt{2}H = \int_{\Psi_1}^{\Psi_0} \frac{du}{\sqrt{\int_0^u \rho(t) dt - \frac{4\pi}{\epsilon} \Delta F}}, \quad (4.80)$$

причем  $\Delta F \geq 0$  при  $H \geq H_0$ .

Аналогичная модификация выражения (4.61) возможна, но нецелесообразна, поскольку связь между  $\Delta F$  и  $H$  уже не выражается в явном виде ввиду того, что  $\Phi_{\min}$  входит в пределы интегрирования внешних интегралов в (4.61).

Асимптотический закон, определяющий зависимость  $\Delta F$  от  $H$  при малых значениях  $H$ , сразу виден из формулы (4.80). А именно:

$$\Delta F \sim H^{-2}. \quad (4.81)$$

Этот асимптотический закон весьма просто интерпретируется. Действительно, формула (4.81) просто означает, что при малых значениях толщины полупроводниковой прослойки заряды полупроводника не в состоянии

сколько-нибудь заметно экранировать поле, обусловленное контактной разностью потенциалов между металлами, и, пренебрегая экранирующим действием зарядов, мы приходим к элементарной электростатической задаче: определение поля между пластины плоского конденсатора с заданной разностью потенциалов. Из (4.80) видно, что асимптотика для  $\Delta F$  хорошо выполняется, если соблюдается условие

$$\int_0^{\psi_1} \rho(t) dt \ll \int_{\psi_2}^{\psi_1} \rho(t) dt, \quad (4.82)$$

которое можно записать и так:

$$E^2(0, \infty) \ll \Delta E^2(0, H). \quad (4.82a)$$

Учитывая (4.82) и удерживая члены первого порядка малости, можно получить более точную асимптотику, чем (4.81). А именно, если выполняется (4.82), формулу (4.80) можно переписать в виде

$$2 \sqrt{\frac{2\pi}{e}} H \Delta F^{1/2}(H) = \int_{\psi_2}^{\psi_1} \left[ 1 - \frac{e}{8\pi \Delta F(H)} \int_0^u \rho(t) dt \right] du \quad (4.83)$$

или

$$2 \sqrt{\frac{2\pi}{e}} H \Delta F^{1/2}(H) = (\psi_1 - \psi_2) - \frac{e}{8\pi \Delta F(H)} \int_{\psi_2}^{\psi_1} \int_0^u \rho(t) dt du. \quad (4.83a)$$

Используя (4.83а), можно найти  $\Delta F$  как функцию  $H$ , решая возникшее кубическое уравнение. Если отбросить члены первого порядка малости, то в нулевом приближении получаем уже упомянутую асимптотику  $\Delta F \sim H^{-2}$ .

Следует подчеркнуть, что, поскольку в любом полупроводнике  $\rho(t)$  представляет собой более или менее сложную комбинацию экспоненциальных функций вида  $e^{\alpha t}$ , интеграл в (4.83а) весьма просто вычисляется в конечном виде во всех интересующих нас случаях.

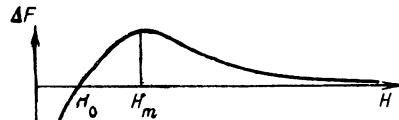


Рис. 55. Изменение адгезии  $\Delta F$  пленки полупроводника к металлу в зависимости от ее толщины  $H$

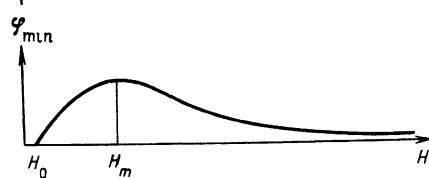


Рис. 56. График зависимости потенциала  $\varphi_{min}$  от толщины  $H$  пленки полупроводника

Результаты, полученные в настоящем параграфе, представлены на рис. 55. При этом положительные значения  $\Delta F$  соответствуют уменьшению адгезии, а отрицательные — возрастанию.

Соответствующий график для потенциала  $\varphi_{min}$  имеет вид, показанный на рис. 56.

Снова, как и в § 2, мы сознательно проводили сейчас исследование в общем виде, не специализируя характер зонной схемы полупроводника [или, иначе, вид  $\rho(\varphi)$ ]. Таким образом, полученные результаты имеют весьма общий характер. В этом параграфе приведены формулы, позволяю-

щие определить адгезию к металлу бесконечно толстого полупроводника любой природы, если известно  $\rho(\varphi)$ . Единственные предположения, использованные нами, это отсутствие поверхностных состояний, а также тот факт, что при стремлении  $\varphi$  к нулю  $\rho(\varphi)$  стремится к нулю не быстрее, чем  $\varphi$ , и является монотонно возрастающей функцией  $\varphi$ . В приведенной схеме можно учесть и поверхностные состояния, считая, что на границах полупроводника функция  $\rho(\varphi)$  имеет характер  $\delta$ -функции. Однако такое усложнение сейчас не представляется целесообразным.

Проведенное рассмотрение позволяет качественно объяснить впервые обнаруженную Гарди [19] зависимость силы адгезии тонкой прослойки от природы не только того металла, адгезия к которому изучается, но и от природы металла, находящегося у противоположной границы полупроводниковой прослойки. Аналогичный результат был также получен в работе [20]. Следует заметить также, что асимптотический закон (4.80), как и следовало ожидать, подтвердился при экспериментальном изучении адгезии [20]. Естественно, все полученные данные качественно остаются неизменными и в том случае, если прослойка состоит из диэлектрика.

В заключение мы приведем формулы, позволяющие найти значения  $H_0$  и  $H_m$  в том частном случае, когда зонная структура полупроводника такая же, как в § 4. Тогда, очевидно,  $\rho(\varphi) = \frac{4\pi e}{\epsilon} \operatorname{sh} \frac{e\varphi}{kT}$ , и некоторые из приведенных ранее интегралов можно вычислить в конечном виде. В частности, для  $H_0$  получаем после несложных вычислений

$$H_0 = \frac{1}{2} L \ln \left\{ \frac{[\exp(e\psi_1/2kT) - 1][\exp(e\psi_2/2kT) + 1]}{[\exp(e\psi_1/2kT) + 1][\exp(e\psi_2/2kT) - 1]} \right\}, \quad (4.84)$$

причем  $\psi_2 > \psi_1$ . Толщина прослойки, соответствующая максимальному уменьшению адгезии  $H_m$ , определяется в этом случае эллиптическим интегралом:

$$H_m = L K \int_{u_0}^1 \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)(1-k^2u^2)}}, \quad (4.85)$$

где

$$k = \frac{1}{\operatorname{ch}(e\psi_2/2kT)}; \quad u_0 = \frac{\operatorname{ch}(e\psi_2/2kT)}{\operatorname{ch}(e\psi_1/2kT)}; \quad \psi_2 < \psi_1.$$

Вообще же в этом случае, как показано в работах [9, 17], зависимость  $\Delta F$  от  $H$  определяется эллиптическими интегралами и, таким образом, чтобы найти  $\Delta F$  как функцию  $H$ ,  $\psi_1$  и  $\psi_2$  необходимо использовать таблицы эллиптических функций. Точные формулы, определяющие указанную зависимость, можно получить сразу, подставив выражение для  $\rho(\varphi)$ , например, в формулы (4.61), (4.78) и (4.80). В сравнительно малоинтересном случае, когда  $\psi_2$  и  $\psi_1 \ll kT$ , все интегралы весьма просто вычисляются в конечном виде, после чего возникает трансцендентное уравнение, определяющее зависимость  $\Delta F$  от  $H$ . А именно:

$$H = L \ln \left\{ \frac{\frac{e\psi_1}{kT} + \sqrt{\left(\frac{e\psi_2}{kT}\right)^2 - \frac{\Delta F}{kTn(\infty)}}}{\frac{e\psi_2}{kT} + \sqrt{\left(\frac{e\psi_1}{kT}\right)^2 - \frac{\Delta F}{kTn(\infty)}}} \right\}. \quad (4.86)$$

Чтобы закончить наш анализ, рассмотрим еще тот тривиальный случай, когда работа выхода одного из металлов меньше, а другого больше, чем работа выхода полупроводника. Иначе  $\psi_1 > 0$ , а  $\psi_2 < 0$ . Легко видеть, что с математической точки зрения рассматриваемая задача совершенно идентична уже проанализированному ранее случаю  $0 < H < H_0$  с той разницей, что теперь  $\psi_2 < 0$ . Очевидно, что общие соотношения (4.66)

и (4.68) по-прежнему выполняются, и изменение силы адгезии снова определяется формулой (4.79) или же формулой (4.80).

Для общего анализа следует использовать формулу (4.76), имея в виду при этом, что  $\psi_2 < 0$ . Сразу видно, что  $\Delta F$  всегда меньше нуля (т. е. адгезия возрастает) и монотонно убывает по абсолютной величине с ростом  $H$ . При  $H \rightarrow \infty$   $\Delta F \rightarrow 0$ . При  $H \rightarrow 0$   $\Delta F \rightarrow -\infty$  по асимптотическому закону, определяемому формулой (4.81).

Качественно эти замечания исчерпывают задачу. Более полный анализ, учитывающий некоторые математические детали, приведен в работе [9].

### § 6. Роль туннельного эффекта в разрушении двойного слоя

На самом раннем этапе разделения контактирующих поверхностей рекомбинация зарядов двойного слоя может происходить не только благодаря поверхности проводимости, но и за счет туннельного эффекта.

Следуя работе [2], оценим возможную роль туннельного эффекта и разрушения двойного электрического слоя. Соответственно мы установим, как влияет туннельный эффект на ослабление силы адгезии. Чтобы исключить возможность стекания зарядов вдоль поверхности к еще не разделенным участкам, мы рассмотрим тот случай, когда разделение поверхностей происходит одновременно по всей площади контакта. При этом естественно рекомбинация зарядов может осуществляться только благодаря туннельному эффекту. Правда, следует помнить, что на поздних стадиях разделения (при зазорах порядка  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  см) возможен и газовый разряд через зазор. Роль этого процесса в разрушении двойного слоя была детально исследована в работе [21]. Там же были рассмотрены некоторые вопросы, связанные с разрушением двойного слоя благодаря поверхности проводимости. Однако роль туннельного эффекта осталась невыясненной, и поэтому представляет интерес оценка значения этого фактора в процессе разрушения двойного слоя. При этом в первую очередь нам важно установить, насколько может измениться в процессе разделения сила адгезии.

Качественный анализ задачи можно провести на основе весьма простых соображений. При этом следует подчеркнуть, что в данном случае качественные соображения исчерпывают проблему, поскольку точное квантово-механическое решение задачи можно провести только в том случае, когда исходная схема настолько упрощена по сравнению с реальной ситуацией, что и в этом случае можно претендовать лишь на полу количественное описание процесса.

Как указывалось ранее, плотность зарядов двойного слоя в состоянии равновесия определяется соотношением

$$\sigma(0) = \frac{\Phi_k}{4\pi d}.$$

Следует отметить, что эффективная толщина двойного слоя  $d$  зависит от диэлектрической проницаемости контактирующих тел. При этом очевидно, что чем больше диэлектрическая проницаемость, тем больше  $d$ . Однако в тех случаях, когда заряды, образующие двойной электрический слой, расположены вблизи поверхности в области с глубиной порядка монослоя, диэлектрическая проницаемость в районе двойного слоя значительно отличается от своего макроскопического значения и не может быть достаточно точно определена. Можно только с уверенностью утверждать, что отличие от единицы диэлектрической проницаемости всегда увеличивает эффективную толщину двойного слоя.

Рассмотрим теперь случай адиабатического (равновесного) разделения поверхностей, когда заряды двойного слоя все время находятся в состоянии равновесия. Если расстояние между поверхностями обозначим через  $y$ , то, как указывалось ранее,

$$\sigma(y) = \frac{\Phi_k}{4\pi(d+y)}.$$

Соответственно сила адгезии (на единицу площади) равна

$$F(y) = \frac{\Phi_k^2}{8\pi(d+y)^2} \quad (4.87)$$

и работа адгезии на единицу площади

$$A = \int_0^\infty F(y) dy = \frac{\Phi_k^2}{8\pi d} = \frac{\Phi_k \sigma(0)}{2}. \quad (4.88)$$

Формула (4.88) представляет хорошо известную из элементарной электростатики величину работы разделения пластин конденсатора, когда в процессе разделения между пластинами имеется постоянная разность потенциалов.

Однако поскольку при разделении поверхностей на начальной стадии рекомбинация зарядов может происходить лишь благодаря туннельному эффекту, очевидно, что полное адиабатическое разделение практически невозможно, так как требует исключительно малой скорости разделения поверхностей. Действительно, уже при расстояниях 20–25 Å проницаемость барьера практически равна нулю, и туннельный эффект не может обеспечить рекомбинацию зарядов двойного слоя. На поверхностях разделяемых тел остается постоянный весьма значительный заряд, и в процессе разделения в зазоре между телами возникают весьма значительные поля, достигающие  $10^8$  в/см.

С другой стороны, при расстояниях между поверхностями порядка 5–10 Å проницаемость барьера настолько велика, что разделение, как правило, имеет адиабатический характер. Из сказанного выше ясно, что если рекомбинация зарядов двойного слоя может осуществляться только благодаря туннельному эффекту, то работа адгезии приближенно может оцениваться следующим выражением:

$$A = \frac{\Phi_k^2}{8\pi(d+\delta)^2} y_{kp}. \quad (4.89)$$

Здесь  $y_{kp}$  — толщина зазора, при которой начинается газовый разряд, обычно имеет порядок величины  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  см;  $\delta$  — величина, зависящая от скорости разделения и изменяющаяся в пределах 5–20 Å.

Как видно из (4.89), если  $d$  много больше  $\delta$ , то туннельный эффект практически не изменяет силы и работы адгезии. Если же  $d$  того же порядка что  $\delta$ , то туннельный эффект может уменьшить эффективную силу сцепления и соответственно работу адгезии в 5–10 раз. Однако и при этом работа разделения обоих тел, затрачиваемая против электростатических сил, на один-два порядка превышает значения работы разделения против сил иной природы.

Формула (4.89) соответствует предположению, что при разделении поверхностей между ними действует постоянная сила адгезии. Не представляет труда дать некоторое уточнение этой формулы. А именно, будем считать, что на первом этапе (расстояние между поверхностями меньше  $\delta$ ) процесс разделения имеет адиабатический характер. Тогда, учитывая (4.88), для работы адгезии можно написать

$$A = \frac{\Phi_k^2}{8\pi(d+\delta)^2} (y_{kp} - \delta) - \int_0^\delta \frac{\Phi_k^2}{8\pi} \frac{dy}{(d+y)^2},$$

или окончательно

$$A = \frac{\Phi^2}{8\pi(d+\delta)} \left[ \frac{y_{kp} - \delta}{d + \delta} + \frac{\delta}{d} \right]. \quad (4.90)$$

Легко убедиться, что практически в большинстве случаев формула (4.90) дает то же значение для работы отрыва, что и (4.89). Заметное отли-

чие может наблюдаться только, если выполняется условие  $\delta^2 \approx dy_{kp}$ . Действительно, поскольку  $y_{kp} \approx 10^{-4}-10^{-6}$  см, а  $\delta \sim 5 \cdot 10^{-8}-2 \cdot 10^{-7}$  см, то, очевидно, в первом члене в скобках можно отбросить  $\delta$ . После этого видно, что второй член в скобках может иметь тот же порядок величины, что и первый, только если соблюдаются условия: а)  $d \ll \delta$  и б)  $\delta/d \approx y_{kp}/\delta$ . Во всех остальных случаях первый член в скобках много больше, чем второй. Поэтому формулу (4.90) имеет смысл использовать в тех случаях, когда характерные параметры задачи варьируются в таких интервалах:

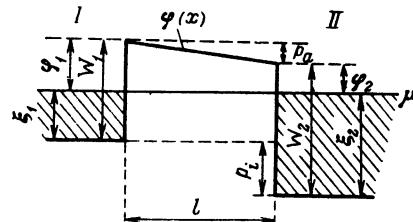


Рис. 57. Распределение потенциала в узком зазоре между двумя металлами I и II, разделенными пустотой

По оси абсцисс отложена координата  $x$ , по оси ординат — потенциал

$d \leq 5 \cdot 10^{-8}$  см,  $y_{kp} \leq 10^{-6}$  см,  $\delta \geq 2 \cdot 10^{-7}$  см. Как ясно из предыдущего, столь большие значения  $\delta$  могут встречаться в тех случаях, когда скорость разделения весьма мала.

Рассмотрим теперь рекомбинацию зарядов двойного слоя, при разделении двух металлов. Этот пример хорошо иллюстрирует характер зависимости величины остаточного заряда и работы отрыва от скорости. Кроме того, предлагаемая задача представляет интерес для объяснения экспериментов, в которых выяснялась зависимость величины остаточного заряда от природы контактирующих тел и от скорости разделения [21]. Если пре-небречь действием сил изображения, то распределение потенциала в узком зазоре между двумя металлами имеет вид, показанный на рис. 57. Потенциал внутри металлов предполагается постоянным. Линия  $\varphi(x)$  характеризует ход потенциала между двумя металлами, разделенными пустотой. На рисунке представлено состояние равновесия,  $\mu$  — уровень Ферми,  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  — предельные энергии Ферми, отсчитанные от дна зон проводимости первого и второго металлов,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — их работы выхода,  $W_1$  и  $W_2$  — разности потенциалов между внутренними областями металлов I и 2 и вакуумом;  $p_a$  и  $p_i$  — так называемые вольтова и гальваническая разности потенциалов (в состоянии равновесия  $p_a = \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_k$ ); заштрихованы занятые электронами уровни энергии.

Когда металлы находятся в непосредственном контакте, то на границе возникает двойной слой с плотностью зарядов  $\sigma(d) = \varphi_k/4\pi d$ . Ввиду размытого распределения зарядов плотность зарядов двойного слоя определена только, если известна поверхность контакта, по которой в дальнейшем произойдет адгезионный разрыв. Вычисленная отсюда эффективная толщина двойного слоя  $d$  в случае металлов имеет порядок межатомных расстояний ( $3 \cdot 10^{-8}-5 \cdot 10^{-8}$  см). Сделав некоторые грубые предположения о характере изменения потенциала вблизи поверхности металла, например, в рамках модели потенциального ящика, весьма просто вычислить  $d$ , решая уравнение Пуассона для Ферми-газа электронов [22]. При таком рассмотрении естественно оказывается, что  $d$  имеет порядок длины экранирования в Ферми-газе. Подобные вычисления представляются, однако, нецелесообразными, поскольку по необходимости приближенный характер постановки задачи не дает оснований надеяться на что-либо большее, чем качественный результат.

Учитывая нашу задачу, нецелесообразно вычислять  $d$  и по другой причине. Значение  $d$  нужно нам, чтобы определить начальное значение равновесного заряда  $\sigma(d)$  [см. формулу (4.88)], которое в свою очередь необходимо для вычисления остаточного заряда на разделенных поверхностях<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Остаточным мы называем заряд, сохранившийся на поверхностях после разделения.

Но самый первый этап разделения, пока расстояния между металлическими поверхностями не превышают 2—3 Å, заведомо протекает адиабатически. Соответственно в этой стадии на поверхности металлов все время имеется равновесный заряд. Поэтому начальное значение равновесного заряда соответствует несколько удаленным друг от друга поверхностям, и значение  $d$  оказывается несколько условным. В частности, как показано в [22], ввиду действия сил изображения при очень малых расстояниях

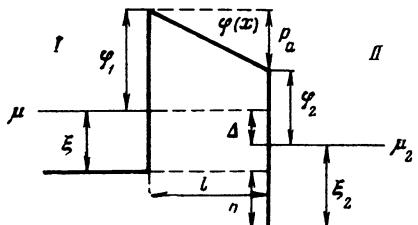


Рис. 58. Распределение потенциала между металлическими поверхностями (I и II) при неадиабатическом разделении

между поверхностями потенциальный барьер вообще отсутствует. Критическое расстояние, при котором появляется барьер, равно

$$a_0 = \frac{10}{W_0} \text{ Å.}$$

Здесь  $W_0$  — меньшая из разностей потенциалов между внутренней областью металла и пустотой, измеренная в вольтах. Поскольку обычно  $W_0 \approx 10$  в,  $a_0$  по порядку величины близко к 1 Å.

К этой формуле следует относиться осторожно, поскольку при таких малых расстояниях использование классической теории сил изображения незаконно. Далее, из-за сил изображения (см. [22]) при расстояниях между поверхностями меньших, чем  $a_{\text{кр}} = a_0 = 10/W_{\min}$ , сопротивление между поверхностями растет столь медленно, что и на этом этапе разделение поверхностей практически всегда протекает адиабатически. Короче, определяя остаточный заряд поверхности как функцию скорости отрыва, следует считать, что расстояние  $d$ , от которого зависит начальный равновесный заряд, представляет собой неопределенную величину порядка 5—8 Å, всецело определяемую природой металлов и мало зависящую от скорости.

При неадиабатическом разделении для заряда на поверхности металла имеет место очевидное уравнение

$$\frac{d\sigma}{dt} = -I_{\text{рек}}(t). \quad (4.91)$$

Ток рекомбинации  $I_{\text{рек}}$  определяется, во-первых, избытком разности потенциалов между металлическими поверхностями над контактной, а во-вторых, проницаемостью барьера. Распределение потенциала между металлическими поверхностями при неадиабатическом разделении показано на рис. 58. Здесь приведен случай, когда уровни Ферми металлов  $\mu_1$  и  $\mu_2$  не очень отличаются друг от друга. При этом разность потенциалов в пустоте  $p_a = \varphi_a + \Delta$ . Электронный ток направлен от первого металла ко второму.

Электронный ток рекомбинации, как известно, дается выражением

$$I_{\text{рек}} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dK_y \int_{-\infty}^{\infty} dK_z \int_{-\infty}^{\infty} dK_x \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial K_x} D(K_x, K_y, K_z) \times \\ \times \left\{ \left( \exp \frac{E - \zeta_1}{kT} + 1 \right)^{-1} - \left( \exp \frac{E - \zeta_2}{kT} + 1 \right)^{-1} \right\}. \quad (4.92)$$

Здесь  $K_x$ ,  $K_y$ ,  $K_z$  — компоненты квазимпульса электрона;  $E$  — энергия электрона;  $D(K_x, K_y, K_z)$  — коэффициент проницаемости;  $\hbar = n/2\pi$ .

Формула (4.92) определяет так называемую непотенциальную часть тока. Если разность потенциалов создается внешним полем, то имеется еще так называемая потенциальная часть [22], однако в нашем случае она равна нулю, и весь ток в зазоре между металлами определяется формулой (4.92).

Легко убедиться, что разность между начальными точками отсчета энергии в первом и втором металлах  $p_i(d)$  связана с гальванической разностью потенциалов  $p_i$  соотношением

$$p_i(d) = p_i - (4\pi\sigma l - \Phi_k) = \zeta_1 - \zeta_2 + \Phi_k - 4\pi\sigma l = W_1 - W_2 - 4\pi\sigma l. \quad (4.93)$$

Вычисление интеграла (4.92) проведено в работах [22—24].

Как было показано, в тех случаях, когда избыточная разность потенциалов  $\Delta$  достаточно мала (по порядку величины не более 1 в), получаем

$$\begin{aligned} I_{\text{рек}} = & \frac{e\Delta}{4\pi\hbar e^2} \left[ \exp \left( -2 \frac{l}{\hbar} \sqrt{2m\bar{\Phi}} \right) \left( 1 + 2 \frac{l}{\hbar} \sqrt{2m\bar{\Phi}} \right) - \right. \\ & \left. - \exp \left( -2 \frac{l}{\hbar} \sqrt{2m\bar{W}} \right) \left( 1 + 2 \frac{l}{\hbar} \sqrt{2m\bar{W}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.94)$$

Здесь  $l$  — расстояние между металлами;  $m$  — масса электрона;  $e$  — заряд электрона;  $\bar{\Phi} = \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}$ ;  $\bar{W} = \frac{W_1 + W_2}{2}$ .

Когда расстояние  $l$  велико по сравнению с длиной де-бройлевой волны электрона с энергией  $\bar{\Phi}\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\bar{\Phi}}}$ , то получаем для  $I_{\text{рек}}$ :

$$I_{\text{рек}} = H \frac{e}{h\lambda} \Delta \exp(-4\pi l/\lambda) = 3,88 \cdot 10^{11} \frac{\Delta}{l\lambda} 10^{-\frac{5,45l}{\lambda}} (\text{а/см}^2). \quad (4.95)$$

При  $\bar{\Phi} = 3$  в,  $\lambda = 7$  Å, так что наше условие не оказывается жестким.

Если учесть силы изображения, то при расстояниях, меньших  $a_{\text{кр}} = 10/\bar{\Phi}$ , получаем

$$I_{\text{рек}} = 4\pi \frac{me}{\hbar^3} \Delta \left( \frac{e^2}{l} \ln 2 - \bar{\Phi} \right). \quad (4.96)$$

При расстояниях  $a > d_{\text{кр}}$  ток рекомбинации определяется выражением [22]

$$I_{\text{рек}} = \frac{4e}{\pi} \frac{\sqrt{2m\bar{\Phi}}}{h^2 l} \Delta \exp \left[ -\frac{\pi a}{2\hbar} \sqrt{2m\bar{\Phi}} \sqrt{1-e^2} \ln \frac{2}{e\bar{\Phi}} \left( 1 - \frac{e^2}{2a\bar{\Phi}} \right) \right]. \quad (4.97)$$

Подставив теперь (4.95) или (4.96) и (4.97) в (4.91), получим уравнение, которое сразу интегрируется.

Действительно, записав заряд  $\sigma(l)$  в виде

$$\sigma(l) = \sigma_{\text{правн}}(l) + \sigma_{\text{изб}}(l), \quad (4.98)$$

представив  $\sigma_{\text{правн}}(l)$  в виде

$$\sigma_{\text{правн}}(l) = \frac{d\sigma_{\text{правн}}(d)}{(d+l)} = \frac{\Phi_k}{4\pi(d+l)} \quad (4.99)$$

и учитывая, что

$$\Delta = 4\pi\sigma_{\text{изб}}(l)(l+d), \quad (4.100)$$

получим

$$\Delta = 4\pi [\sigma - \sigma_{\text{правн}}(l)](l+d).$$

Тогда вместо (4.91) имеем

$$\frac{d\sigma}{dt} = -[\sigma - \sigma_{\text{правн}}(l)] 4\pi(l+d) \frac{I_{\text{рек}}}{\Delta}. \quad (4.101)$$

Обратим теперь внимание, что вне зависимости от того, какую из формул (4.95), (4.96) или (4.97) использовать для определения  $I_{\text{рек}}$ , отношение  $I_{\text{рек}}/\Delta$  не зависит от  $\sigma$  и определяется только расстоянием между разделяющими

мыми металлами  $l$ . Поскольку  $l$  — известная функция времени и скорости (в случае разделения с постоянной скоростью  $v$ ,  $l$  просто равно произведению  $v \cdot t$ ), уравнение (4.101) линейно и легко интегрируется.

При учете сил изображения при интегрировании для тока следует использовать формулу (4.94), пока расстояния меньше  $a_{kp}$ , и формулу (4.95) при больших расстояниях. Условие сшивания состоит в непрерывности решения дифференциального уравнения (4.101) в точке  $a_{kp}$ . Очевидно, что

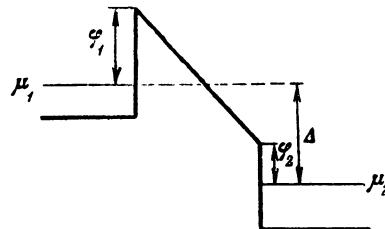


Рис. 59. График, демонстрирующий условия, при которых начинается автоэлектронная эмиссия

по своему смыслу отношение  $I_{rek}/\Delta$  не что иное, как удельная проводимость вакуумного зазора. Поэтому удобно ввести обозначение

$$\frac{I_{rek}}{\Delta} = \frac{1}{\rho}, \quad (4.102)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление вакуумного зазора.

Как показано выше,  $\rho$  — известная функция  $v$  и  $t$ . Прежде чем записать интеграл уравнения (4.101), определяющий остаточный заряд, пере пишем уравнение в более удобном виде:

$$\frac{d\sigma(t, v)}{dt} = -\frac{4\pi [l(t, v) + d]}{\rho(t, v)} \sigma(t, v) + \frac{\Phi_k}{\rho(t, v)} \quad (4.103)$$

Тогда имеем

$$\begin{aligned} \sigma(t, v) &= \frac{\Phi_k}{4\pi d} \exp \left\{ -4\pi \int_0^t \frac{[l(\zeta, v) + d]}{\rho(\zeta, v)} d\zeta \right\} + \\ &+ \Phi_k \int_0^t \frac{1}{\rho(s, v)} \exp \left\{ -4\pi \int_s^t \frac{[l(\zeta, v) + d]}{\rho(\zeta, v)} d\zeta \right\} ds. \end{aligned} \quad (4.104)$$

Получив решение (4.104), следует проверить, выполняется ли условие  $\Delta \leqslant 1 \text{ e.s.}$  Это условие можно сформулировать так:

$$4\pi\sigma(t, v)(d + l) \leq \Phi_k + 1 \text{ e.s.} \quad (4.105)$$

Условие (4.105) сразу определяет тот интервал скоростей, при котором наше приближение законно. Как уже указывалось выше, физический смысл нашего приближения состоит в том, что рассматривается такое разделение металлических поверхностей, которое не слишком отличается от адиабатического.

При больших расстояниях между металлами или при значительных скоростях разделения это условие нарушается и избыточная разность потенциалов между металлами достигает значений, при которых начинается автоэлектронная эмиссия из катодного металла в анодный (рис. 59). При этом для  $I_{rek}$  следует использовать формулы для тока автоэлектронной эмиссии [22, 25, 26]. Однако интегрирование уравнения (4.101) оказывается при этом несколько затруднительным, поскольку сопротивление вакуумного зазора в этом случае явно зависит от  $\sigma(t, v)$ . Впрочем, сразу очевидно, что в этом случае работа отрыва должна быть весьма велика, поскольку заметная эмиссия начинается при полях порядка нескольких миллионов вольт на сантиметр.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Смилга. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 76.
2. В. П. Смилга. Кандидатская диссертация. М., ИФХ АН СССР, 1961.
3. Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., ИЛ, 1950.
4. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова. Докл. АН СССР, 129, 149 (1959).
5. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
6. В. Б. Санжомирский, В. П. Смилга. ФТТ, 1, 307 (1959).
7. В. Б. Дерягин, В. П. Смилга. Докл. АН СССР, 121, 877 (1958).
8. В. П. Смилга, В. Б. Дерягин. Докл. АН СССР, 122, 1049 (1958).
9. В. П. Смилга. Коллоидн. ж., 22, 615 (1960).
10. В. П. Смилга, В. Б. Дерягин. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 273.
11. В. Н. Горелкин, В. П. Смилга. Электрохимия, 2, 422 (1966).
12. В. Браттэн, Дж. Бардин. Сб. «Проблемы физики полупроводников». М., ИЛ, 1957, стр. 74.
13. И. Ф. Иоффе. Физика полупроводников. М., Изд-во АН СССР, 1957.
14. В. V. Derjaguin, V. P. Smilga. Proc. III Intern. Congress Surface Activ. (Köln, 1960), vol. 2, Sec. B, p. 349.
15. К. Б. Толльго. ЖЭТФ, 19, 1301 (1949).
16. Б. В. Дерягин. Коллоидн. ж., 16, 6 (1954).
17. В. V. Derjaguin. Disc. Faraday Soc., N 18, 85 (1954); Б. В. Дерягин, В. Г. Левич. Докл. АН СССР, 98, 985 (1954).
18. E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek. Theory of lyophobic colloids. Amsterdam, 1948.
19. Н. К. Адам. Физика и химия поверхности. М., ОГИЗ, 1947.
20. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. М. Медведева. Коллоидн. ж., 21, 558 (1959).
21. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. Изд-во АН СССР, 1949.
22. Г. Бете, А. Зоммерфельд. Электронная теория металлов. М., ОНТИ, 1938.
23. Р. Вильсон. Кvantовая теория металлов. М., ИЛ, 1941.
24. W. Ehrenberg, H. Hohl. Z. Phys., 68, 289 (1931).
25. J. Frenkel. Phys. Rev., 36, 1604 (1930).
26. R. H. Fowler, L. Nordheim. Proc. Roy. Soc. (London), 119, 173 (1928); 121, 626 (1928). T. E. Stern, B. S. Gossina. R. H. Fowler. Proc. Roy. Soc., 124, 699 (1929).

## Г л а в а V

### ЭЛЕКТРОАДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

#### § 1. Введение

Исследование адгезии полупроводниковых материалов имеет большое научное и практическое значение. В настоящее время в связи с широким развитием промышленности полупроводниковых приборов особенно остро стоит вопрос о предохранении поверхности полупроводника и полупроводникового прибора от внешних воздействий. Специфика вопроса в этом случае осложняется тем обстоятельством, что защитное покрытие не должно менять состояние поверхности полупроводника, определяемое комплексом электрических параметров. В связи с этим широко ведутся работы, посвященные поискам различных материалов, способных служить защитными покрытиями поверхности полупроводника. Среди этих материалов важная роль отводится полимерным покрытиям. Защитное действие их непосредственно связано с адгезией. Однако до сих пор процессы, сопровождающие образование адгезионной связи полупроводника с полимером, остаются почти совершенно неизученными.

Свойства поверхности полупроводника (так же как и его объемные свойства) определяются наличием посторонних примесей. Примеси создают дефекты (поверхностные центры и соответствующие поверхностные состояния), влияющие чрезвычайно сильно на параметры поверхности полупроводника. Наряду с дефектами структурно-механического происхождения, например дислокациями, особо важную роль играют, как уже указывалось, адсорбированные на поверхности примеси. Влиянию дефектов, обусловленных адсорбцией, на электрофизические параметры состояния поверхности посвящены многочисленные работы как в области физики поверхности полупроводников, так и в области адсорбции и катализа на полупроводниковых материалах, где в основном исследуется адсорбция газов. В последнее время развивается электрохимия полупроводников, где изучаются процессы, определяемые адсорбцией на электроде ионов из растворов электролитов. В близкой связи с этими работами стоят исследования процессов травления поверхности полупроводников.

Образование адгезионной связи полимера предполагает как первую стадию процесс его адсорбции из раствора. При формировании пленки образовавшиеся связи между молекулярными группировками полимера и поверхностью полупроводника должны в основном сохраняться. При этом контакт функциональной группы полимера с поверхностью может рассматриваться как дефект, влияющий на состояние поверхности полупроводника. Поэтому при использовании полупроводника в качестве компонента адгезионной пары появляются широкие возможности экспериментального исследования и теоретической интерпретации полученных результатов. Это объясняется развитой теорией и большим экспериментальным материалом, относящимся к области поверхностных свойств полупроводников. Поэтому исследование адгезии полупроводников является чрезвычайно важным для дальнейшего развития теории адгезии.

В предыдущих главах был проведен теоретический анализ адгезии полупроводников и, в частности, установлена роль поверхностных состояний в адгезионных свойствах полупроводника и найдена зависимость силы

адгезии от числа ионизированных поверхностных состояний полупроводника.

С другой стороны, экспериментальные исследования позволяют осветить весьма важный вопрос о влиянии химического строения полимера и природы его функциональных групп на электрофизическое состояние поверхности полупроводника при образовании адгезионной связи. Этот вопрос интересен в двух аспектах: теоретическом и прикладном. При исследовании влияния химической структуры полимера на электрофизические свойства поверхности полупроводника можно использовать основные достижения физики поверхности полупроводников, полученные как теоретическим, так и экспериментальным путем. В прикладном плане этот вопрос имеет особое значение потому, что при выборе защитного покрытия для полупроводника совершенно необходимо считаться с изменением параметров поверхности последнего, обусловленным контактом с функциональной группой полимерного покрытия. Во всех других случаях при защите металлических конструкций, дерева, кожи, стекла подобные дополнительные требования о неизменяемости параметров состояния поверхности не выдвигаются, они специфичны для промышленности полупроводниковых приборов и устройств.

Для общего понимания материала настоящего раздела мы предпошлем ему краткое и качественное изложение основных положений физики поверхности полупроводников: теории слоя пространственного заряда, статистической теории поверхностной рекомбинации, изложение концепций, касающихся природы поверхностных состояний, обоснование метода эффекта поля.

## § 2. Слой пространственного заряда

Как уже неоднократно говорилось, если полупроводник контактирует с каким-либо другим полупроводником или металлом, то возникает двойной электрический слой, компенсирующий контактную разность потенциалов. Структура его существенно зависит от природы полупроводника и свойств его поверхности. В первую очередь она определяется числом свободных электронов, которые могут принять участие в образовании двойного слоя. Поясним это замечание с помощью элементарных оценок. В случае металлов заряд двойного слоя сосредоточивается в слое порядка нескольких ангстрем. Действительно, если разность контактных потенциалов по порядку величины равна 1 в, то, взяв расстояние  $r$  между «бокладками двойного слоя» порядка межатомных расстояний, т. е. около  $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , мы получим, что заряд  $1 \text{ см}^2$  поверхности, необходимый для выравнивания уровней Ферми в двух контактирующих металлах, равен

$$q = \frac{1}{4\pi 3 \cdot 10} \cdot \frac{1}{300} = 9 \cdot 10^8 \text{ эл. ст. ед.} \quad (5.1)$$

Концентрация зарядов на поверхности

$$n = \frac{9 \cdot 10^8}{4,8 \cdot 10^{-10}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^2. \quad (5.2)$$

В металлах, где число свободных электронов приблизительно равно числу атомов, на квадратном сантиметре одноатомного поверхностного слоя число свободных электронов составляет около  $10^{15}$ . Таким образом, разность контактных потенциалов двух металлов легко уравновешивается избытком электронов на поверхности одного из металлов и уменьшением их числа на поверхности другого металла при их контакте, и концентрация электронов в поверхностном слое меняется всего на несколько процентов.

При контакте металла с полупроводником или двух полупроводников свободных электронов поверхности полупроводника не хватает для образования одноатомного двойного слоя с разностью потенциалов 1 в, так как

концентрация электронов в атомном поверхностном слое достигает всего лишь  $10^9$ – $10^{12}$  см $^{-2}$ .

Поэтому разность контактных потенциалов не уравновешивается зарядами на соприкасающихся поверхностях, и электрическое поле проникает в глубь полупроводника. Как уже указывалось в главе IV, толщина двойного слоя в полупроводнике имеет порядок  $1/\kappa$  и колеблется от  $10^{-3}$  до  $10^{-7}$  см. Соответствующие оценки тривиальны и ничем по сути не отличаются от только что приведенной.

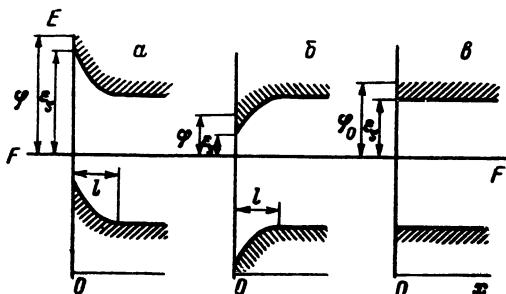


Рис. 60. Изменение работы выхода  $\phi$  с заряженной поверхности полупроводника и длина экранирования  $l$  в зависимости от изгиба зон  $e_s$   
 а — отрицательный;  
 б — положительный заряд поверхности;  
 в — отсутствие заряда

Как впервые было отмечено в работах [1, 2], наличие поверхностных состояний существенно меняет характер слоя объемного заряда. Подробный анализ влияния поверхностных состояний на слой объемного заряда и соответственно на силу адгезии был проведен нами в главе IV.

Как было там показано, в ряде случаев поверхностные состояния могут приводить к «металлизации» поверхности, практически полностью экранируя объем полупроводника. При этом заряд двойного слоя образуется за счет ионизации поверхностных состояний и по порядку величины сравним с зарядами слоев, возникающих при контакте металлов. Как уже подчеркивалось, такая ситуация приводит к максимальным значениям силы адгезии, и поэтому роль поверхностных состояний в явлениях адгезии нельзя переоценить.

Заметим в этой связи, что эффект «металлизации» поверхности, рассмотренный впервые в работе [2], помог сделать, быть может, решающий шаг для понимания работы полупроводниковых приборов. Как правило, однако, поверхностные состояния не полностью экранируют объем полупроводника.

Таким образом, в случае полупроводника заряд не концентрируется на поверхности целиком, часть его распределена в объеме полупроводника — приповерхностном слое, простирающемся на более или менее значительную глубину (рис. 60).

Следует иметь в виду наличие трех важных случаев состояния приповерхностного слоя или слоя объемного заряда: 1) обедненный слой; 2) инверсионный слой и 3) обогащенный слой.

Обедненным слоем называют область, в которой концентрации электронов и дырок малы. Обедненный слой может перейти в инверсионный слой, когда наибольший вклад в пространственный заряд вносят так называемые неосновные носители, знак заряда которых противоположен знаку заряда носителей, превалирующих в объеме. Таким образом, у поверхности полупроводника  $n$ -типа будет возникать область  $p$ -типа и, наоборот, у поверхности полупроводника  $p$ -типа может образоваться приповерхностный слой  $n$ -типа.

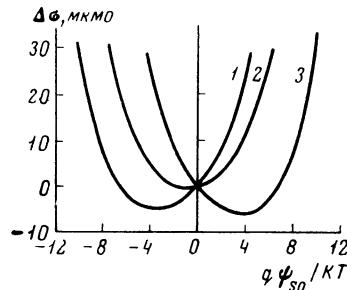
Обогащенная область возникает тогда, когда концентрация основных носителей у поверхности больше, чем в объеме. Заряд, увеличивающий напряженность электрического поля, обусловлен подвижными носителями, он концентрируется в непосредственной близости к поверхности. Изменение типа приповерхностного слоя связано с изменениями барьера, препятствующего вылету электронов (изгиб зон). Браттен и Бардин [2] впервые

проанализировали характер приповерхностного слоя в зависимости от природы поверхностных уровней для конкретной модели.

Наиболее общий анализ слоя объемного заряда для полупроводника с поверхностными состояниями проведен в главе II настоящей книги.

Слой объемного заряда можно создать также, если приложить нормально к поверхности образца электрическое поле. При изменении величины поля меняется слой пространственного заряда и соответственно поверхностная проводимость. Экспериментальный метод, основанный на этом эффекте и позволяющий определить параметры состояния поверхности

**Рис. 61.** Теоретические кривые изменения поверхностной проводимости  $\Delta\sigma$  в зависимости от потенциала поверхности для германия с различным типом проводимости  
 1 —  $N_d = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ;  
 2 — собственный;  
 3 —  $N_a = 3,16 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$



полупроводника, носит название метода эффекта поля. При изменении величины внешнего потенциала от отрицательных до положительных значений величина поверхностной проводимости проходит значение минимума (рис. 61). В точке минимума концентрации носителей обоего знака равны, т. е. здесь осуществляются условия собственной проводимости полупроводника. По обе стороны вблизи минимума наблюдается область кривой, соответствующая истощенному слою, из двух ветвей кривой одна соответствует обогащенному, другая — инверсионному слою пространственного заряда.

Сопоставляя экспериментальные и теоретические кривые зависимости поверхностной проводимости от потенциала, можно по методу, разработанному Брауном [3], определить потенциал поверхности в отсутствие внешнего поля.

### § 3. Скорость поверхностной рекомбинации

Скорость поверхностной рекомбинации носителей тока в полупроводнике, в котором равновесие между количеством носителей различных знаков нарушено каким-либо внешним воздействием, является весьма важной характеристикой состояния его поверхности. При этом появляются неравновесные носители, концентрация которых отличается от термодинамически равновесной концентрации носителей в полупроводнике. Скорость поверхностной рекомбинации носителей является структурно-чувствительной характеристикой, зависящей от природы и концентрации дефектов (ловушек) на поверхности полупроводника. Соответственно этому принимается, что за процессы рекомбинации ответственны дефекты особого типа (центры рекомбинации). Самые же процессы рекомбинации осуществляются через посредство рекомбинационных уровней, расположенных в запрещенной зоне полупроводника.

Статистическая теория объемной рекомбинации была разработана в работе [4] на базе модельных представлений, использующих понятия о центрах рекомбинации, которым соответствуют определенные рекомбинационные уровни. Браттен и Бардин [2] разработали аналогичную теорию, описывающую процессы поверхностной рекомбинации. Значительный вклад в теорию был внесен в дальнейшем Стивенсоном и Кейсом [5], которые установили зависимость скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциального барьера. Существование такого барьера связано с наличием заряженных поверхностных состояний, обусловленных в свою

очередь соответствующими поверхностными дефектами или центрами рекомбинации. Изменяя поверхностный барьер какими-либо путями, например, накладывая на полупроводник извне поперечное электрическое поле, можно вызвать характерное изменение скорости поверхностной рекомбинации, предсказываемое теорией. Путем анализа экспериментальной кривой можно получить ценную информацию об электронной структуре поверхности полупроводника.

Кривая зависимости скорости поверхностной рекомбинации  $S$  от изменений потенциала  $\varphi_s$  (изгиба зон) на поверхности полупроводника имеет характерную колоколообразную форму (рис. 62). Величина  $S_{\max}$  дает

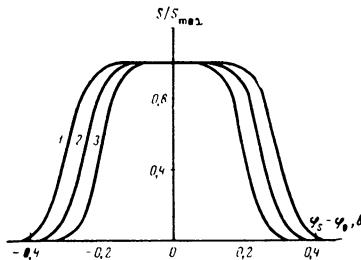


Рис. 62. Относительная скорость поверхностной рекомбинации носителей  $S/S_{\max}$  в зависимости от поверхностного потенциала ( $\varphi_s - \varphi_0$ ) при различном энергетическом положении дискретного уровня

$E_z$ , эВ: 1 — 0,31; 2 — 0,26; 3 — 0,21

соотношение сечений захвата для электронов и дырок, а из значений полуширины ветви одной какой-либо абсциссы определяется положение энергетического уровня. Точное положение энергетического уровня определяется из данных, учитывающих температурную зависимость  $S_{\max}$  [6].

Экспериментальные работы в области исследования скорости поверхностной рекомбинации полупроводников проводились рядом зарубежных и отечественных авторов. В наиболее известных работах [7—9] применен метод эффекта поля при наложении постоянного и переменного напряжений. Исследования зависимости концентрации центров рекомбинации германия от характера объемных дефектов, с одной стороны, и от типа поверхностной обработки и влияния окружающей среды, с другой стороны, позволяют предположить, что центры рекомбинации локализованы на поверхности раздела германий — окисел германия.

Благодаря работам [10—12] вопрос о природе центров и уровней рекомбинации и их зависимости от ряда внешних факторов был в известной степени решен. Ценным достижением является разработка комбинированных методов исследования величин поверхностной рекомбинации и поверхностной проводимости в эффекте поля [6]. Этими методами было установлено, что воздействие внешней среды (кислорода, прогрева при умеренных температурах, увлажнения и обезвоживания образцов) оказывает значительное влияние на концентрацию центров поверхностной рекомбинации.

#### § 4. Поверхностные состояния полупроводника

Термин «поверхностные состояния» широко используется в физике поверхности полупроводников. Первоначально он был предложен Таммом [13], показавшим, что даже в идеальной решетке, на поверхности которой нет чужеродных атомов и дефектов в виде вакансий и дислокаций, в силу нарушения периодичности могут возникнуть поверхностные состояния, которым соответствуют энергетические уровни, расположенные в запрещенной зоне.

Наряду с уровнями Тамма могут образовываться поверхностные состояния, связанные с адсорбированными на поверхности чужеродными атомами, а также с другими дефектами поверхности: вакансиями, дислокациями и т. д. В отличие от таммовских уровней, плотность которых равна числу поверхностных атомов, плотность уровней, обусловленных дефектами и примесями, может быть произвольной.

Поскольку существование таммовских уровней было установлено для весьма идеализированной модели, по-видимому, почти во всех реальных

системах поверхностные состояния обусловлены примесными атомами либо дефектами поверхности. Впрочем, для интересующих нас задач природа поверхностных состояний малосущественна. Для германия и кремния и ряда других полупроводников, на поверхности которых образуется изолирующая окисная пленка с толщиной порядка  $10\text{--}100\text{ \AA}$ , картина несколько усложняется. Различают два типа состояний на поверхности полупроводника (рис. 63).

Быстрые состояния характеризуются тем, что заряд на них быстро следует за изменениями пространственного заряда (например, при наложении внешнего поля), причем для этого требуется время порядка микросекунд и меньше. Обычно, как показывает эксперимент, плотность быстрых состояний составляет величину порядка  $10^{11}\text{--}10^{13}\text{ }1/\text{см}^2$ .

Медленные состояния обладают при комнатной температуре временами релаксации порядка секунд и минут. Считается, что они локализованы на внешней поверхности оксидной пленки полупроводника (в то время как быстрые состояния сосредоточены на поверхности раздела полупроводник — пленка окисла). При этом предполагают, что такие большие времена релаксации обусловлены тем, что взаимодействие объема с поверхностью через изолирующий слой окисла (просачивание зарядов) требует значительного времени. Изменение заряда медленных состояний может быть осуществлено в результате различных внешних воздействий, например освещения или приложения электрического поля, причем равновесное состояние восстанавливается медленно. Плотность медленных состояний может достигать  $10^{15}\text{ см}^{-2}$ . Считается, что природа медленных поверхностных состояний обусловлена в первую очередь процессами адсорбции — десорбции.

На поверхности полупроводника возможны различные формы хемосорбции. Эти формы хемосорбции и их взаимные переходы зависят от процессов локализации и делокализации электрона или дырки на адсорбционном центре [14]. Освещение полупроводника вызывает изменение его адсорбционной способности, что является следствием изменения концентрации электронного или дырочного газа на поверхности. При этом изменяется относительный вклад различных форм хемосорбции. Все эти процессы сказываются в первую очередь на медленных поверхностных состояниях.

В заключение следует заметить, что методы исследования электрофизического состояния поверхности полупроводников сильно отличаются от методов испытания полупроводниковых приборов. Такие характеристики, как потенциал поверхности или же значение барьера, препятствующего вылету электронов ( $\phi_s$ ), скорость поверхностной рекомбинации  $S$ , заряд, захваченный поверхностными состояниями  $Q_{ss}$ , возможно определить, пользуясь методом эффекта поля или же методом стационарной фотопроводимости, только для случая монокристалла полупроводника. Для характеристики же работы  $p$ - $n$ -перехода элемента полупроводникового устройства применяются уже другие методы, например определение вольт-амперных характеристик. Важной характеристикой  $p$ - $n$ -перехода является величина обратного тока, обусловленного неосновными носителями. Величина обратного тока прибора сложным образом связана с характеристиками, определяющими состояние поверхности полупроводника: скоростью поверхностной рекомбинации, временем жизни неосновных носителей и т. д., а также с геометрией прибора [15].

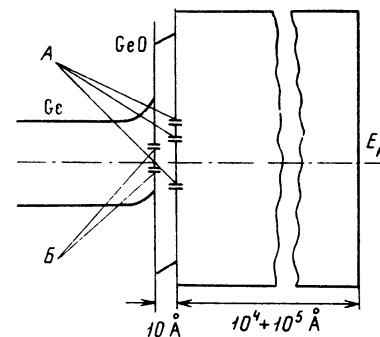


Рис. 63. Энергетическая модель поверхности германия

А — медленные,  
Б — быстрые состояния

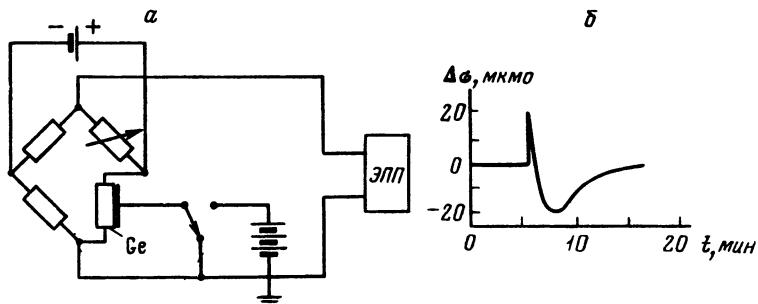


Рис. 64. Схема для измерения электропроводности (а) в эффекте поля на постоянном напряжении (а) и кинетика изменения  $\sigma$  после наложения потенциала (б)

Данные, полученные при помощи группы первых и вторых методов, обнаруживают определенную корреляцию, хотя взаимосвязь между характеристиками электрофизического состояния поверхности монокристалла и характеристиками  $p-n$ -перехода еще строго не установлена и исследование ее представляет весьма важную проблему.

### § 5. Методы исследования поверхности полупроводников при образовании адгезионного контакта

Для исследования состояния поверхности полупроводника применяется ряд методов. Сюда относятся в первую очередь методы измерения поверхностной проводимости в эффекте поля на постоянном [3] и переменном напряжениях, а также метод измерения стационарной фотопроводимости [6]. В применении к исследованию адсорбционных процессов на полупроводниках эти методы позволяют получить информацию об изменениях электрофизического состояния поверхности в результате адсорбции различных газов и паров.

В наших работах [16—18] эти методы впервые были применены к исследованию границы раздела полимер — полупроводник.

#### *Метод эффекта поля на постоянном напряжении*

Этот метод дает информацию об изменении медленных поверхностных состояний полупроводника, тогда как описываемый далее метод эффекта поля на больших синусоидальных сигналах позволяет судить об изменениях быстрых поверхностных состояний.

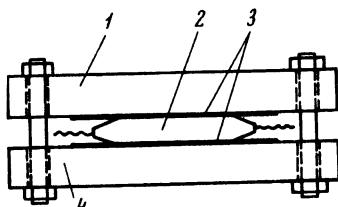


Рис. 65. Схема конденсатора для измерения  $\sigma$  в эффекте поля

1, 4 — металлические пластины-электроды;  
2 — образец германия с выводами;  
3 — слюда

Метод эффекта поля позволяет определять изменения поверхностной электропроводности  $\Delta\sigma$  при наложении на образец поперечного электрического поля. В эффекте поля используют поля с напряженностью  $10^5$ — $10^6$  в/см. Для определения поверхностной электропроводности образцов монокристалла полупроводника (германия) и регистрации изменений ее в электрическом поле используют мостовую схему (рис. 64). В одно из плеч моста постоянного тока включают исследуемый образец (пластиночку монокристалла полупроводника), входящий в схему конденсатора (рис. 65).

На полевой электрод подают напряжение от стабилизированного выпрямителя. Изменение проводимости образца регистрируют электронным самописцем, включенным в измерительную диагональ моста, и рассчитывают по формуле

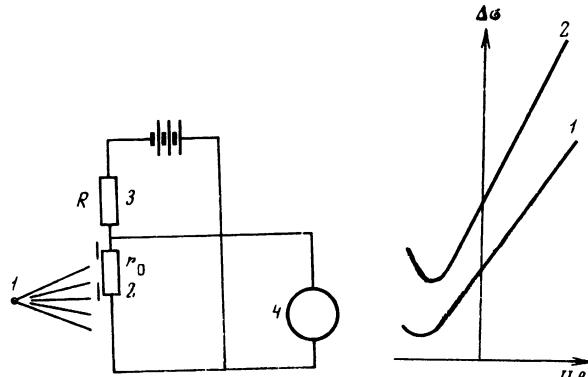
$$\Delta\sigma = \frac{(r_1 - r_2) l}{e_1 r_2 d}, \quad (5.3)$$

где  $r_1$  — сопротивление образца в отсутствие поля;  $r_2$  — сопротивление образца в поле;  $l$  и  $d$  — длина и ширина образца.

Рис. 66. Схема включения образца для измерения эффективного времени жизни неравновесных носителей

- 1 — источник света;
- 2 — образец;
- 3 — регулировочное сопротивление;
- 4 — измерительный прибор

Рис. 67. Кривые изменения проводимости образца  $\Delta\sigma$  в зависимости от поперечного электрического поля  $U$  в темноте (1) и при освещении (2)



66

67

Изменение электропроводности  $\Delta\sigma$  удобно представлять как функцию потенциала  $V$  или индуцированного заряда  $Q_i$ . В последнем случае измерение емкости конденсатора с целью определения заряда производят с помощью моста типа УМ-3. При емкости  $110-150 \text{ пФ/см}^2$  и при напряжении  $2500 \text{ в}$  величина заряда  $Q_i$  соответствует  $\sim (2,5-4,0)10^{-7} \text{ кул/см}^2$ .

При наложении потенциала равновесные значения  $\Delta\sigma$  устанавливаются не сразу, а по истечении некоторого времени, характерного для данной системы. Для построения кривых  $\Delta\sigma = f(V)$  берут только равновесные значения  $\Delta\sigma$  (см. рис. 64, б).

При анализе зависимости изменения проводимости в эффекте поля  $\Delta\sigma(Q_i)$ , а следовательно, и всех данных, получаемых на основании этого экспериментального материала, необходимо учитывать возможность утечки заряда вдоль поверхности германия или по пленке полимера. Это обстоятельство может привести к неверным выводам, если считать, что все изменения в  $\Delta\sigma$  связаны с изменением проводимости слоя пространственного заряда. Вопрос может быть решен при сравнении абсолютных величин проводимости чистого образца германия и образца, покрытого пленкой полимера, при минимальном значении поверхностной проводимости.

При постановке такого рода экспериментов необходимо проводить тщательное терmostатирование образцов. Для этой цели можно использовать печь, регулируемую автоматическим самопищущим потенциометром типа ПСР-1-03, с полупроводниковым датчиком температуры. Подобный метод терmostатирования позволяет поддерживать температуру  $300^\circ \text{ К}$  с точностью  $0,1^\circ$ .

#### *Метод спада фотопроводимости и определение времени жизни неосновных носителей*

Этот метод [19] важен для характеристики состояния поверхности полупроводника и нестационарных эффектов, связанных с процессами релаксации неравновесных носителей, возникающих под действием внешнего возбуждения (например, освещения).

Для измерения эффективного времени жизни носителей тока  $\tau$  образец германия включают в схему, представленную на рис. 66.

Сопротивление  $R$  подбирают таким образом, чтобы обеспечить постоянство тока  $i$  через образец с сопротивлением  $r_0$  [обычно  $R > (50—100) r_0$ ]. Образец германия освещают импульсной лампой-вспышкой строботахометра с длительностью импульсов около 5 мксек и с крутизной заднего фронта  $\ll 3$  мксек. Частота следования светового сигнала может изменяться от нескольких герц до 10 кгц.

Сигнал с образца, возникающий при освещении его импульсом света, поступает на вход широкополосного усилителя, откуда подается на катодный осциллограф, измеряющий изменение напряжения на образце. Осцилограммы спада фотопроводимости образца калибруют метками времени и фотографируют. Обработка осцилограммы сводится к построению зависимости логарифма амплитуды сигнала от времени  $t$ . Если зависимость  $\Delta\sigma(t)$  спрямляется в полулогарифмическом масштабе, то можно определить эффективное время жизни неравновесных носителей (время  $\tau$ , за которое  $\Delta\sigma$  падает в  $e$  раз) по формуле

$$\tau = \frac{0,43(t_2 - t_1)}{\ln \Delta\sigma_2 - \ln \Delta\sigma_1}, \quad (5.4)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — проводимости, отвечающие временем  $t_1$  и  $t_2$ .

Минимальное значение  $\tau$ , которое может быть определено данным методом, задается формой светового сигнала и частотными характеристиками усилителя.

Рассмотренный метод определения спада фотопроводимости позволяет получить величину  $\tau$  как на свободной, так и на покрытой прозрачной полимерной пленкой поверхности германия.

#### *Комбинированный метод эффекта поля на больших синусоидальных сигналах и стационарной фотопроводимости*

Этот метод позволяет получать зависимость скорости поверхностной рекомбинации от величины приложенного напряжения.

В основе комбинированного метода лежит следующий принцип. Если в экспериментах «эффекта поля» освещать образец прерывистым светом, не кратным частоте изменения поля, то на экране включенного в схему осциллографа наблюдаются две кривые: темновая и световая (рис. 67). Расстояния по вертикали между точками этих кривых при данном значении поля соответствуют величине фотопроводимости. Последняя пропорциональна эффективному времени жизни неравновесных носителей тока, появляющихся при световом возбуждении. По полученным экспериментальным данным можно рассчитать кривую скорости поверхностной рекомбинации при изгибе зон внешним полем, имеющую характерную колоколообразную форму (см. рис. 62).

Колоколообразный вид  $S = f(\phi_s)$  объясняется тем, что поскольку в процессе рекомбинации участвуют носители обоих типов, то по мере изменения поверхностного потенциала (изгиба зон) в одну сторону уменьшается концентрация одного типа носителей, а при увеличении изгиба зон в другую сторону уменьшается концентрация другого типа носителей. Ширина кривой  $S(\phi_s)$  определяется энергетическим положением уровня. Анализируя кривую, можно получить отношение сечений захвата для электронов и дырок, энергетическое положение рекомбинационного уровня и другие характеристики состояния поверхности полупроводника.

На рис. 68 приведена блок-схема установки. От звукового генератора 3 напряжение подают на прозрачные полевые электроды 2. Для измерения напряжения на полевых электродах служит ламповый вольтметр 4. Частоту поля подбирают таким образом, чтобы быстрые поверхностные состоя-

ния могли приходить в состояние равновесия, а заряд на медленных состояниях не успевал изменяться. Обычно эти частоты соответствуют диапазону 30—100 гц.

Переменный сигнал, возникающий на образце 1 при изменении его проводимости во внешнем электрическом поле, подают на усилитель 6 с симметричным входом, обладающим полосой пропускания от 2 гц до 4 Мгц и коэффициентом усиления около 100.

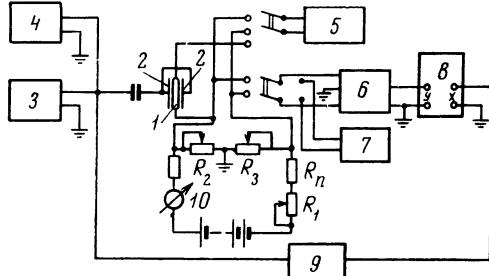


Рис. 68. Блок-схема измерительной установки эффекта поля на больших синусоидальных сигналах

Необходимость использования усилителя с симметричным входом объясняется тем, что при подаче на полевые электроды синусоидального напряжения возникает паразитный сигнал, обусловленный емкостным током конденсатора. Для компенсации этого сигнала во входную цепь усилителя включены переменные сопротивления  $R_2$  и  $R_3$ , которые образуют вместе с распределенной емкостью электрод-образец мостовую схему, в диагональ которой может быть включен либо потенциометр 5, либо усилитель 6.

С усилителя сигнала поступает на вертикальные пластины катодного осциллографа 8. Для развертки сигнала на горизонтальные пластины осциллографа подают напряжение от генератора. В цепь развертывающего напряжения вводят фазовращатель 9 для устранения возможного сдвига по фазе сигнала с усилителя относительно фазы развертывающего напряжения.

Для градуировки сигнала, получаемого на экране осциллографа, используют генератор калибровочных импульсов 7, подающий на вход усилителя импульсы известной амплитуды, которые получают при помощи реле, размыкающего постоянный ток через известное калибровочное сопротивление.

Величину постоянного тока измеряют миллиамперметром 10.

Связь между сигналом с образца  $\delta V$  и изменением его проводимости  $\Delta\sigma$ , отнесенной к  $1 \text{ см}^2$  поверхности, определяется соотношением

$$\Delta\sigma = \frac{l\tau}{dV^2} \delta V, \quad (5.5)$$

где  $l$  — длина образца;  $d$  — его ширина;  $V$  — напряжение на образце.

Освещение образца производят прямоугольными импульсами света, для формирования которых используют механический модулятор света.

Применение метода стационарной фотопроводимости в эффекте поля накладывает ряд ограничений на длительность используемых световых импульсов. С одной стороны, время освещения образца должно быть много больше эффективного времени жизни неравновесных носителей, с другой же стороны, оно должно быть достаточно малым для того, чтобы заряд медленных поверхностных состояний не успевал бы изменяться при освещении образца.

С помощью секторного диска, насаженного на ось мотора, можно получить импульсы света с длительностью в несколько миллисекунд, что вполне удовлетворяет поставленным требованиям.

Регулировку интенсивности освещения образца и фокусировку светового пучка на его поверхности производят с помощью диафрагм и специальных объективов.

Для избежания нагревания образца в объеме необходимо отфильтровывать инфракрасную составляющую светового пучка, для чего достаточно применить фильтр со слоем воды толщиной 5 см.

При измерениях освещают лишь середину образца, чтобы не возникло дополнительных эффектов, связанных с вытягиванием носителей тока через контакты и с возникновением фото-э. д. с. [20].

Зная величину стационарной фотопроводимости, можно определить эффективное время жизни неравновесных носителей:

$$k\tau_{\text{эфф}} = \sigma_{\Phi}^{\text{ст}} \quad (5.6)$$

и отсюда вычислить скорость поверхностной рекомбинации  $S$  по формуле

$$\frac{2S}{x} = \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_{\text{эфф}}}, \quad (5.7)$$

где  $\tau_0$  — объемное время жизни носителей,  $x$  — величина, зависящая от размеров образца.

Определяя  $S$  для каждой точки, соответствующей значениям приложенного напряжения, получают всю кривую скорости поверхностной рекомбинации в эффекте поля.

Описанная методика позволяет изучать изменение электрофизических свойств поверхности под действием различных факторов, в том числе в зависимости от контакта с пленкой адгезива.

### *Контроль работы полупроводниковых приборов*

Основной деталью полупроводникового прибора является электронно-дырочный  $p-n$ -переход. Контроль работы прибора производят по вольт-амперным характеристикам (рис. 69), причем особое внимание обращают на величину обратного тока. Если поверхностная рекомбинация ничтожно мала, то ток насыщения  $I_s$  в диоде составляет десятие микроампера. В реальных диодах вследствие поверхностной рекомбинации токи насыщения могут более чем в 10 раз превышать теоретическое значение. Изменение скорости поверхностной рекомбинации является основной причиной нестабильности электрических параметров полупроводниковых приборов.

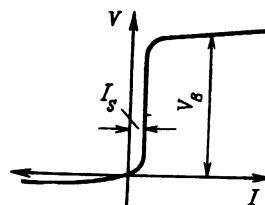


Рис. 69. Вольт-амперная характеристика  $p-n$ -перехода

$I_s$  — ток насыщения;  
 $V_B$  — пробивное напряжение

Электрическое состояние поверхности полупроводника весьма чувствительно к адсорбирующемся на ней примесям. Защита, предполагающая создание адгезионного контакта, также может отразиться на электрическом состоянии поверхности. Поэтому вопрос о надежной защите приборов и о взаимосвязи электрических параметров поверхности полупроводника с вольт-амперными характеристиками, определяющими работу приборов, стоит особенно остро.

### *Метод определения контактной разности потенциалов*

Одним из распространенных методов определения контактной разности потенциалов (КРП) является метод вибрирующего конденсатора [21, 22].

Электрод из исследуемого материала и электрод сравнения образуют конденсатор, зазор в котором изменяется по синусоидальному закону, со-

ответственно меняется емкость конденсатора. Поскольку разность потенциалов на конденсаторе поддерживается постоянной, изменение емкости  $C$  вызывает изменение тока в цепи:

$$j = V_k \frac{dC}{dt}. \quad (5.8)$$

Если изменение емкости подчиняется закону  $C = C_0/(1 + \delta \cos \omega t)$ , то  $j = V_k \omega \sin \omega t$  и ток в цепи пропорционален контактной разности потенциалов  $V_k$ .

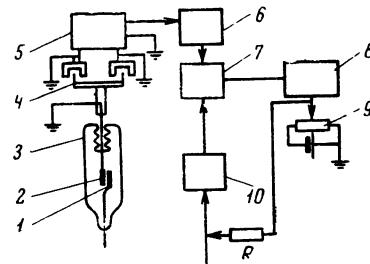


Рис. 70. Блок-схема установки для измерения контактной разности потенциалов

На рис. 70 представлена блок-схема установки для измерения КРП. Она состоит из системы возбуждения колебаний в ячейке и цепи компенсации контактной разности потенциалов.

Усиленный сигнал с образца 1 поступает через усилитель 10 на фазовый детектор 7, а затем на самопищий потенциометр 8. Двигатель потенциометра, возбужденный поданным сигналом, начинает вращаться, перемещая движок реохорда 9, с которого снимается напряжение, компенсирующее потенциал ячейки. В качестве электрода сравнения 2 применяется золотой электрод. Все измерения КРП проводятся в вакуумной ячейке 3. Система возбуждения колебаний состоит из генератора 6, усилителя 5 и электромагнита 4.

#### *Методы определения электрофизических параметров поверхности полимер — полупроводник и адгезии в вакууме*

Описанные выше методы исследования электрофизических параметров поверхности полупроводника можно применить и к случаю границы раздела полимер — полупроводник. Однако здесь необходимо предусмотреть некоторые особенности методики, связанные с подготовкой образца к испытанию, нанесением пленки полимера на поверхность полупроводника, необходимостью одновременного определения адгезии и электрических величин. С этой целью были разработаны специальные установки.

Ввиду того, что на состояние поверхности полупроводника сильное влияние оказывает окружающая среда и особенно присутствие влаги, целесообразно проводить измерения электрофизических свойств поверхности полупроводника до и после нанесения пленки полимера в контролируемой атмосфере или в вакууме.

На рис. 71 представлена вакуумная установка, позволяющая получать с помощью диффузионного насоса ЦВЛ-100 вакуум порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст. [16]. Используя систему сильфонов в этой установке, можно производить операции нанесения пленки полимера и сборки конденсатора германий — пленка — полевой электрод в контролируемых условиях (вакуум, осущененная атмосфера).

Под вакуумным колпаком на вращающемся с помощью сильфона 1 столике из фторопласта 2 закреплены четыре металлические пластины, три из которых служат нижними полевыми электродами для трех образцов

полупроводника, а четвертый заземлен и может использоваться для снятия зарядов с прокладки — слюды.

На электроды помещают листочки слюды, поверх которых располагают образцы полупроводника 3. Положение образцов фиксируют закреплением вводов с помощью винтов в столике.

Сильфон 4 позволяет перемещать верхний полевой электрод 5 в вертикальном направлении. Этот электрод изготавливают из стали или стекла с напыленной проводящей прозрачной пленкой.

Диэлектриком между верхним полевым электродом и образцом германия служит слюда такой же толщины, как и на металлическом электроде. К нижней поверхности верхнего полевого электрода приклеивают листочки слюды.

Верхний электрод с помощью шпилек крепят к пластине, соединенной с сильфоном. Для устранения перекосов и выравнивания давления на образец на шпильки надеваются пружины.

Аналогичное устройство используют также для нанесения на поверхность полупроводников полиметилсилоксанов — нелетучих веществ, обладающих полужидкой консистенцией. Операцию нанесения пленки выполняют следующим образом.

Стеклянную пластинку 6, на нижнюю поверхность которой помещают небольшое количество исследуемого полимера, укрепляют в горизонтальной плоскости. Поворотом сильфона 1 образец германия перемещают параллельно стеклянной пластине так, чтобы слой полимера размазывался по поверхности полупроводникового образца. Этот метод нанесения пленки может быть использован и для других вязких веществ с низкой упругостью насыщенных паров.

Напряжение на полевые электроды с выпрямителя подают через молибденовые вводы 8. Для освещения образца в экспериментах по определению стационарной фотопроводимости и по нахождению эффективного времени жизни носителей методом спада фотопроводимости используют поворотное зеркало 7. Для лучшей стабилизации температуры образца вместо поворотного столика из тефлона применяют медный диск, снабженный специальными тефлоновыми втулками, позволяющими изолировать токопроводящие провода. Для изучения влияния адсорбции газообразных мономеров на электрофизические свойства поверхности полупроводников в вакуумной установке предусмотрены специальные ампулы, которые можно соединять с рабочим объемом.

Таким образом, в установке можно одновременно исследовать несколько образцов как до, так и после нанесения пленки.

Другая установка представляет собой комплексный адгезиометр, с помощью которого можно одновременно определять силовые характеристики адгезии и следить за изменениями электропроводности слоя пространственного заряда полупроводника, от которого отрывается пленка полимера.

Комплексный вакуумный прибор представлен на рис. 72. На плате 1 укреплен вакуумный диск 2. На стойках 3 расположены динамометр 4, используемый для регистрации отрывающего усилия. Образец полупроводника с нанесенной на него пленкой закрепляют в держателе 5 (схема крепления показана на рис. 73). Свободный конец пленки прикрепляют к динамометру. Держатель укреплен на стойке 6, связанной через сильфон с платой 8, перемещаемой в вертикальном направлении с помощью ходового винта 9. Скорость отрыва с помощью коробки скоростей, снабженной магнитной муфтой, может изменяться от  $10^{-4}$  до 3 см/сек. Усилие отрыва регистрируют тензометром сопротивления. Тензометр включен в мостовую схему, питание которой осуществляется от генератора переменного напряжения. Сигнал разбаланса моста подается на вход усилителя и записывается шлейфовым осциллографом. Одновременно на вход осциллографа подается сигнал отметчика времени для определения длины отрываемой полоски.

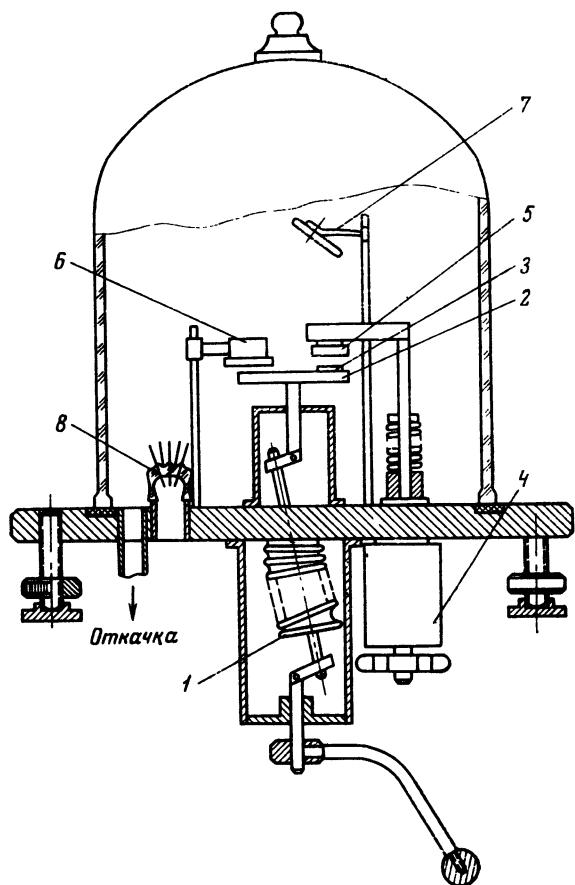


Рис. 71. Установка для изучения параметров контакта полимер—полупроводник в вакууме (обозначения в тексте)

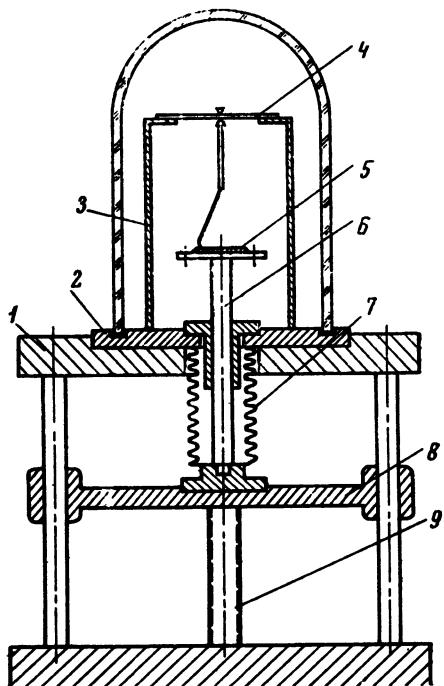
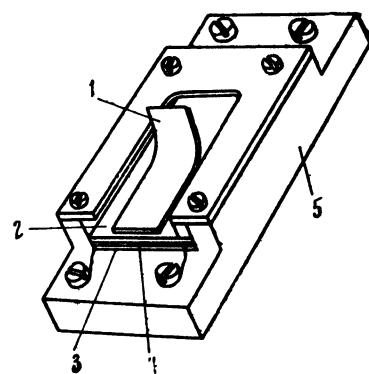


Рис. 72. Схема комплексного адгезиометра

Рис. 73. Схема крепления образца при измерениях  
 1 — пленка полимера;  
 2 — германий;  
 3 — полевой электрод;  
 4 — слюда;  
 5 — тefлоновый держатель



Работу отрыва  $A$  определяют как площадь под следом луча на осциллограмме (рис. 74) по уравнению

$$A = \frac{Fl}{S} = \frac{F}{b}, \quad (5.9)$$

где  $F$  — усилие расслаивания;  $b$ ,  $l$  и  $S$  — соответственно ширина, длина и площадь пленки.

Рассмотрение осциллограммы позволяет выделить часть работы, идущую на изгиб и деформацию пленки (участок 1) и на деформацию микроэлементов у границ отрыва (участок 2). Эти участки не учитываются при определении работы отслаивания.



Рис. 74. Осциллограмма отрыва пленки полимера от полупроводника

В процессе формирования пленки полимера из раствора на твердой подкладке в ней возникают упругие напряжения, которые необходимо учитывать по одному из описанных в литературе методов [23].

Для определения изменения поверхностной проводимости монокристалла полупроводника при отслаивании пленки полимера можно использовать мостовую схему, применяющуюся для измерения проводимости полупроводника в эффекте поля при постоянном напряжении.

#### Подготовка образцов

Использование описанных методов исследования поверхности полупроводников — эффекта поля, спада фотопроводимости, стационарной фотопроводимости — накладывает определенные ограничения не только на выбор геометрических параметров образцов, но и предъявляет ряд требований к качеству предварительной обработки поверхности.

При выборе оптимальной толщины образца необходимо учитывать, что с уменьшением толщины образца, хотя и возрастает вклад поверхностной проводимости в общую проводимость и увеличивается влияние скорости поверхностной рекомбинации на величину эффективного времени жизни, но вместе с тем снижается механическая прочность образца и возникают дополнительные трудности с изготовлением контактов. Образцы высококоомного германия, например, обладают достаточной механической прочностью и вместе с тем удовлетворяют требованиям используемых методов при толщине около 0,5 м.м.

Ширина образца выбирается таким образом, чтобы вклад рекомбинации на боковых поверхностях был мал по сравнению с рекомбинацией на больших гранях.

В экспериментах, использующих метод эффекта поля, важно иметь поверхность с минимальным отклонением от плоскости, чтобы плотность индуцированного заряда была бы равномерной по образцу.

Для увеличения емкости конденсатора полупроводник — полевой электрод использовали листочки слюды толщиной в 10—20 мк. Так как листы слюды, прижимаясь к поверхности полупроводника, могли служить источником загрязнения поверхности, поэтому листочки слюды предварительно обрабатывали в хромовой смеси или в горячей  $H_2SO_4$  и промывали в бидистиллированной воде, затем проверяли на пробивную прочность.

Применение метода стационарной фотопроводимости в эффекте поля связано с необходимостью иметь прозрачный электрод. Такой электрод может быть получен нанесением на оптически полированное стекло электро-

проводящего прозрачного слоя двуокиси олова. Нанесение такой пленки на стекло осуществляется методом пиrolиза. Используя трафарет, можно получать пленку заданной конфигурации. Этот метод нанесения пленки позволяет получить прозрачную пленку с низким сопротивлением, обладающую большой механической прочностью и высокой адгезией к стеклу.

### *Травление образцов германия*

После резки и шлифовки образцы германия подвергают химическому травлению, в процессе которого удаляют нарушенный при механической обработке приповерхностный слой глубиной в несколько десятков микрон и формируют новый слой. Свойства этой вновь образованной поверхности определяются не только объемными свойствами материала (количество примесей, дислокаций и др.), но и составом травителя и режимом травления.

В обычных условиях поверхность германия покрыта окисной пленкой. Опыты по инфракрасному поглощению и дифракции медленных электронов показали, что поверхность в основном покрыта нерастворимой моноокисью германия. Авторы работы [24] полагают, что пленка окисла имеет структуру типа — O — Ge — O — Ge —, причем в состав окисла входит и растворимая двуокись германия.

Процесс химического травления германия, как показано в [25], происходит в две стадии: 1) образование моноокиси германия и последующее окисление ее до растворимой двуокиси германия; 2) растворение двуокиси германия. Поэтому травители содержат как окислительные агенты ( $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  и др.), так и растворители двуокиси германия ( $H_2O$ , HF и др.). В зависимости от соотношения между окислителем и растворителем получают пленки разного состава. При низкой концентрации растворителя образуется в основном моноокись германия, которая приводит к обогащению электронами слоя пространственного заряда [26]. Показано [27], что после травления на поверхности германия образуется аморфная пленка окисла толщиной 10—15 Å, которая при экспозиции на воздухе продолжает расти. Рассмотрению механизмов и кинетики окисления Ge посвящены работы [28, 29].

Как уже отмечалось выше, для проведения экспериментов в эффекте поля необходимо иметь поверхность с минимально возможным отклонением от плоскости. Поэтому важно, чтобы в процессе травления происходило стравливание образца равномерно по всей площади.

Для травления образцов Ge в основном использовали пергидроловый травитель. В ряде опытов для получения полированной поверхности применяли травитель типа CP-4 (50 мл  $HNO_3$ , 30 мл  $CH_3COOH$ , 30 мл HF).

Травление в CP-4, хотя и позволяет получать зеркальную поверхность, требует специальной защиты контактов либо проведения операции припаивания контактов после травления, что может привести к загрязнению поверхности. Применение пергидрольного травителя не требует специальной защиты контактов и вместе с тем обеспечивает равномерное травление образца и дает возможность получить на свежетравленой поверхности германия низкое значение скорости поверхностной рекомбинации. К 30 %-ной перекиси водорода для ускорения процесса травления добавляют 10 %-ный раствор едкого калия (5—6 капель на 100 мл  $H_2O_2$ ).

Образцы германия после припаивания контактов промывают в этиловом спирте и этиловом эфире и протравливают в горячем пергидроловом травителе в течение 10 мин при непрерывном перемешивании. Качество травления контролируют по величине скорости поверхностной рекомбинации. Травление считают удовлетворительным, если  $S = 20—30 \text{ см/сек}$ ; образцы с большими значениями  $S$  вновь подвергают травлению. После многократной промывки в бидистиллированной воде и высушивания в струе воздуха готовые образцы германия хранят в эксикаторе с хлористым кальцием.

## *Нанесение пленок полимера на поверхность полупроводника*

Для получения на поверхности полупроводника пленки адгезива использовали растворы полимеров различной концентрации. Образец полупроводника, прошедший все стадии предварительной обработки, помещали на столик, снабженный установочными винтами, с помощью которых рабочую поверхность образца ориентировали в горизонтальной плоскости. Затем на поверхность полупроводника наносили определенное количество раствора полимера с тем расчетом, чтобы получить пленку заданной толщины. Так как на процесс формирования пленки влияет скорость испарения растворителя, то в том случае, когда растворителем являлось летучее вещество, столик с образцом помещали в эксикатор. Скорость испарения растворителя можно было замедлить, помещая эксикатор в криостат.

Нанесение пленки полимера могли также производить в специальном приборе с осущеной атмосферой. Для того чтобы удалить с поверхности полупроводника адсорбированную воду, образцы предварительно вакуумировали и прогревали.

Обычно для приготовления пленок использовали 1—4 %-ные растворы полимеров. Толщину пленки определяли по емкости конденсатора, между электродами которого включен образец полупроводника с пленкой полимера. В это случае

$$C = \frac{s}{4\pi \left( \frac{d_n}{\epsilon_n} + \frac{d_c}{\epsilon_c} \right)}, \quad (5.10)$$

где  $d_n$  — толщина пленки полимера;  $d_c$  — известная толщина слюды;  $\epsilon_n$  и  $\epsilon_c$  — диэлектрические постоянные полимера и слюды соответственно;  $s$  — площадь пленки.

Пленки полимера должны удовлетворять ряду требований, связанных с применяемыми для определения электрофизических свойств поверхности полупроводника методами.

Пленки должны обладать большим удельным сопротивлением для того, чтобы не происходило шунтирование полупроводниковых образцов. При определении фотопроводимости необходимо, чтобы пленка полимера была прозрачной. Для того чтобы можно было обеспечить равномерное распределение индуцированного заряда на полупроводнике, пленка должна быть равномерной по толщине.

При использовании методики эффекта поля пленка полимера находится под действием больших электрических полей порядка  $10^5$ — $10^6$  в/см. Вследствие этого возможно накопление заряда на пленке, аналогичное тому, которое наблюдается для слюды, широко используемой в экспериментах в эффекте поля [30, 31].

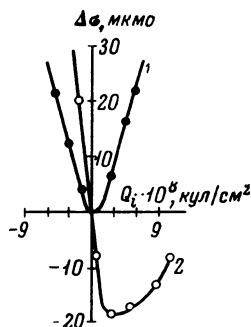
Для того чтобы определить, происходит ли накопление заряда на поверхности полимера, проводится следующий опыт: образец полупроводника с нанесенной пленкой полимера после выдерживания в электрическом поле максимальной величины приводят в тесный контакт со свободной поверхностью контрольного образца полупроводника, проводимость которого при этом измеряют. На основании изменения проводимости контрольного образца можно судить о зарядении пленки полимера. Отсутствие изменений в проводимости контрольного образца позволяет пренебречь этим эффектом.

## **§ 6. Исследование изменений электрофизических свойств поверхности германия при образовании адгезионной связи**

В теоретической части книги было показано, что большая роль в образовании адгезионной связи отводится донорно-акцепторному взаимодействию между контактирующими поверхностями. С другой стороны, контакт полу-

проводника с полимером, в частности, с его адгезионно-активными функциональными группами может рассматриваться как возникновение дефекта на поверхности полупроводника, обусловленное теми же причинами и приводящее к таким же изменениям состояния поверхности, как и в адсорбционных процессах. Таким образом, в результате адгезионного контакта в общем случае должно изменяться число поверхностных состояний, поверхностный потенциал и другие параметры состояния поверхности.

Рис. 75. Изменение поверхности проводимости в эффективе поля  
 1 — исходный образец германия;  
 2 — образец германия с пленкой желатины



Поэтому задача оригинальных экспериментальных исследований сводится к определению параметров состояния поверхности полупроводника до и после адгезионного контакта и тех изменений, которые обуславливаются контактом и специфическими донорно-акцепторными взаимодействиями функциональных групп полимера с поверхностью полупроводника.

Постановка эксперимента сводится к исследованию влияния природы функциональных групп, входящих в состав полимера, контактирующего с германием, на электрофизические свойства его поверхности.

Современные методы синтеза высокомолекулярных соединений позволяют получать материалы, содержащие функциональные группы различной природы, а также варьировать их концентрацию в цепи.

В работах [14, 32, 33], посвященных изучению адсорбции на полупроводниках с ионным типом связи, рассмотрена модель, в которой адсорбированные на поверхности атомы не взаимодействуют между собой. Показано, что при этом на поверхности полупроводника могут возникать новые поверхностные состояния. Хотя такая постановка задачи не имеет прямого отношения к экспериментам по исследованию адгезионного контакта полупроводника с пленкой полимера, можно все же ожидать, что и в последнем случае должны происходить изменения в структуре поверхностных уровней полупроводника. Следует учесть, что концентрация реакционноспособных функциональных групп полимера, вступающих в химическое взаимодействие с поверхностью полупроводника, обычно составляет лишь некоторую долю от общего числа атомов полимера, контактирующего с поверхностью полупроводника.

При исследовании контакта полимер — полупроводник важно выяснить следующие вопросы:

- 1) изменяется ли при образовании адгезионной связи полупроводника с полимером система медленных поверхностных уровней полупроводника;
- 2) происходят ли изменения в системе быстрых поверхностных уровней;
- 3) существует ли какая-либо взаимосвязь между изменениями в электрофизических свойствах полупроводника и химической природой контактирующего с ним полимера.

Первые же эксперименты, в которых в качестве покрытия на полупроводнике — германии использовался полимер, показали, что методика эффекта поля с успехом может быть применена для исследования подобного рода систем.

На рис. 75 представлена зависимость изменения проводимости в эффективе поля для чистой поверхности германия, находящегося в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. (кривая 1), и для поверхности, покрытой пленкой желатины (кривая 2). Различие в положении и глубине минимума поверхностной проводимости отражает изменения в заряжении поверхности полупроводника. Пленка полимера увеличивает положительный заряд поверхности, следовательно, действует как донор, обогащая слой пространственного заряда электронами.

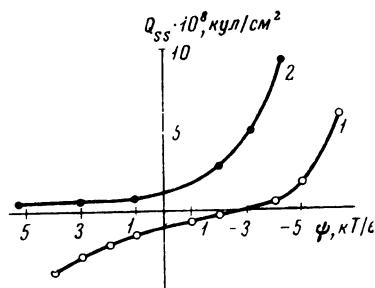


Рис. 76. Заряд, захваченный поверхностными состояниями  $Q_{ss}$  в зависимости от изгиба зон  $\psi$   
1 — исходный образец германия;  
2 — образец германия с пленкой желатины

Сравнивая экспериментальные кривые  $\Delta\sigma (Q_i)$  и теоретические кривые зависимости  $\Delta\sigma$  от изгиба зон, можно найти зависимость заряда, захваченного поверхностными состояниями  $Q_{ss}$ , от изгиба зон. Рисунок 76 иллюстрирует эти зависимости для свободной поверхности германия и для поверхности, покрытой пленкой полимера. Различия в характере кривых зависимости заряда, захваченного поверхностными состояниями, свидетельствуют об изменении в системе поверхностных уровней германия в контакте с полимером. Эти опыты показали, что желатина обладает донорными свойствами по отношению к германию, так как в результате отдачи электронов полупроводнику ее поверхность заряжается положительно. Однако делать выводы о специфическом влиянии какой-либо функциональной группы в данном случае невозможно, поскольку желатина обладает набором различных функциональных групп в цепи ( $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ).

В дальнейших опытах было проведено систематическое исследование более простых по своей химической структуре полимеров.

Т а б л и ц а 19  
Функциональные группы полимеров винилового ряда

| Полимер             | Структурная формула  | Функциональная группа               |
|---------------------|--|-------------------------------------|
| Полистирол          | $  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \quad   \\  -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad   \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \quad   \\  \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4  \end{array}  $ | Бензильная                          |
| Поливинилацетат     | $  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \quad   \\  -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad   \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{OCOCH}_3 \quad \text{H} \quad \text{OCOCH}_3  \end{array}  $   | Ацетатная $-\text{OCO}-\text{CH}_3$ |
| Поливиниловый спирт | $  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \quad   \\  -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad   \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH}  \end{array}  $   | Гидроксильная $-\text{OH}$          |
| Перхлорвинил        | $  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \quad   \\  -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\    \quad   \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{Cl}  \end{array}  $   | Хлор $-\text{Cl}$                   |

Для исследования влияния природы функциональных групп на электрофизические свойства поверхности германия использовали полимеры винилового ряда, содержащие в цепи различные функциональные группы (табл. 19).

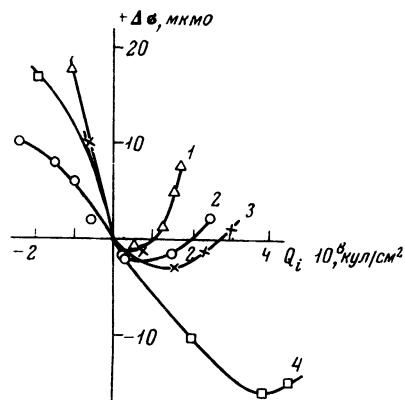


Рис. 77. Изменение поверхностной проводимости в зависимости от величины индуцированного заряда образца германия с пленками перхлорвинила (1), полистирола (2), поливинилацетата (3) и глицинилового спирта (4)

При нанесении пленок на поверхность германия использовались 1 %-ные растворы полимеров.

Снимали зависимости величины поверхностной проводимости от заряда, индуцированного при наложении поля в полупроводнике с пленкой полимера (рис. 77). На основании этих данных определяли величину заряжения поверхности германия, находящегося в адгезионном контакте с полимером в отсутствие внешнего поля. При этом заряд поверхности германия  $Q_0$  при покрытии ее пленками различных полимеров оказался равным

| Полимер                          | $Q_0 \cdot 10^6, \text{кул/см}^2$ |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| Германий (свободная поверхность) | -2,5                              |
| Полистирол                       | -0,6                              |
| Поливиниловый спирт              | -0,1                              |
| Поливинилацетат                  | +0,15                             |
| Перхлорвинил                     | +3,8                              |

Полистирол и поливиниловый спирт уменьшают величину отрицательного заряда  $Q_0$  на поверхности германия, поливинилацетат и перхлорвинил перезаряжают поверхность германия.

Рассчитанные по данным эффекта поля кривые зависимости  $Q_{ss}(\psi)$  (где  $\psi$  — изгиб зон, т. е. барьер, препятствующий вылету электронов, обычно выражаемый в единицах  $kT/e$ ) показывают, что если поливинилацетат и особенно полистирол дают зависимость  $Q_{ss}(\psi)$ , близкую к таковой для свободной поверхности Ge, то перхлорвинил приводит к значительному изменению вида кривой. Наблюдается резкое увеличение захваченного поверхностными состояниями заряда в области изгиба зон от (+2,5÷-3)  $kT/e$ . Это может быть связано с возникновением новых уровней на поверхности германия, обусловленных контактом с пленкой перхлорвинила.

Возрастание величины заряда, захваченного поверхностными состояниями, у образцов германия, покрытых пленкой поливинилового спирта в области изгиба зон около  $-1 kT/e$ , также свидетельствует о появлении новых уровней на поверхности германия.

Экспериментальные данные, касающиеся полимеров винилового ряда, были получены в вакууме. При впуске атмосферного воздуха поверхностная проводимость образцов германия, покрытых пленками полимеров, возрастает. Изменение  $\sigma$  связано с проникновением паров воды через пленку, так как изменение поверхностной проводимости свидетельствует об увеличении

положительного заряда на поверхности образца, что наблюдается обычно при адсорбции воды.

Помимо полимеров винилового ряда, у которых менялись функциональные группы в боковых цепях, исследовались еще полиоксиэтилены с различным молекулярным весом ( $4 \cdot 10^6$  и  $3 \cdot 10^6$ ). Расчеты, проведенные по данным измерения проводимости в эффекте поля на постоянном напряжении (рис. 78), показывают, что эти полимеры не изменяют заряжения поверхности германия  $Q_0$ .

Таким образом, характер функциональных групп в цепи полимера в значительной степени определяет изменение электрофизических свойств поверхности полупроводника. Следует ожидать, что по мере увеличения концентрации функциональных групп полимера, взаимодействующих с поверхностью полупроводника, изменения должны выражаться более резко.

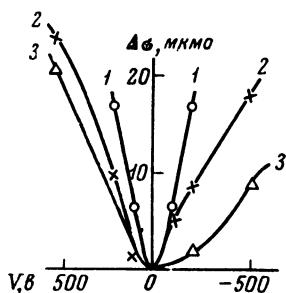


Рис. 78. Изменение  $\Delta\sigma$  в эффекте поля на постоянном напряжении при контакте германия с пленкой полиоксиэтилена с молекулярным весом  $4 \cdot 10^6$  (кривая 2) и  $3,4 \cdot 10^6$  (кривая 3); 1 — свободная поверхность германия

В качестве объектов подобного рода исследований использовали сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой, специально синтезированные в лабораторных условиях таким образом, что в ряду сополимеров менялось содержание метакриловой кислоты.

Величины заряда на поверхности германия при изменении процентного содержания метакриловой кислоты (МАК), т. е. в зависимости от содержания карбоксильных групп  $\text{COOH}$ , оказались равными:

|   |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|
| $c_{\text{МАК}}, \%$                      | 6,5  | 10,0 | 17,2 | 100  |
| $Q_0 \cdot 10^9, \text{ кул}/\text{см}^2$ | -1,0 | +1,0 | +2,0 | +3,5 |

Эти данные были также получены с помощью методики эффекта поля на постоянном напряжении. По мере возрастания концентрации карбоксильных групп в сополимере происходит углубление минимума, что свидетельствует об увеличении положительного заряда на поверхности полупроводника. Зависимость между величиной изгиба зон и процентным содержанием метакриловой кислоты в сополимере иллюстрирует рис. 79. При концен-

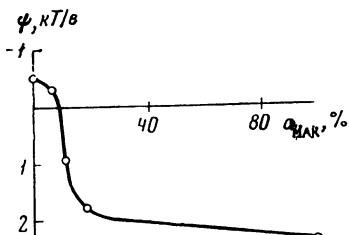


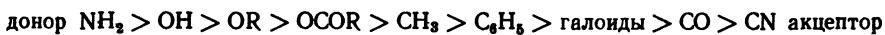
Рис. 79. Изменение изгиба зон  $\phi$  на поверхности германия, контактирующего с сополимером, в зависимости от содержания в нем метакриловой кислоты

трации метакриловой кислоты, равной 9,8 %, меняется знак заряжения поверхности  $Q_0$ . Из этих данных можно сделать вывод о том, что именно функциональные группы полимера в основном определяют изменение электрофизических свойств поверхности германия.

В следующей серии опытов исследовали ряд нитрильных каучуков. Синтетические нитрильные каучуки (СНК) являются сополимерами ди-

вина и акрилонитрила, в зависимости от соотношения между которыми при сополимеризации получают каучуки с различным содержанием функциональных нитрильных групп CN.

Известно [34], что наиболее часто встречающиеся функциональные группы можно расположить в порядке убывания их донорных свойств в следующий ряд:



В этом ряду каждый предыдущий член ряда является донором по отношению к последующему.

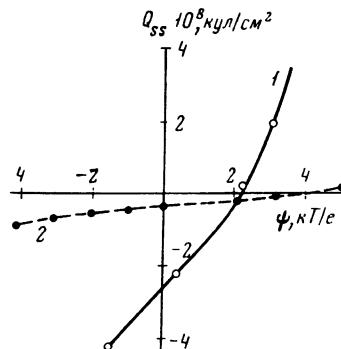


Рис. 80. Зависимость  $Q_{ss} = f(\psi)$  для образца германия с пленкой СКН-40

- 1 — заряд на медленных поверхностных состояниях;
- 2 — заряд на быстрых поверхностных состояниях

Функциональная нитрильная группа CN занимает в этом ряду крайнее положение. В различных химических реакциях нитрильная группа обладает способностью присоединять к себе электрон, образуя донорно-акцепторную связь. Исходя из этого, можно ожидать, что нитрильная группа по отношению к полупроводнику также должна проявлять акцепторные свойства.

Для нитрильных каучуков характерно относительно низкое удельное сопротивление порядка  $10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Это, однако, не является существенным осложнением при использовании метода эффекта поля, поскольку между германием и полевым электродом вводится слюда с  $\rho = 10^{15} \text{ ом} \cdot \text{см}$ , что исключает появление токов утечки между германием и полевым электродом.

Для сравнения был взят дивиниловый (бутадиеновый) каучук СКБ, не содержащий в своей цепи нитрильных групп и отличающийся хорошими диэлектрическими свойствами:  $\rho = 10^{14}—10^{15} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ,  $\epsilon = 2,8$ .

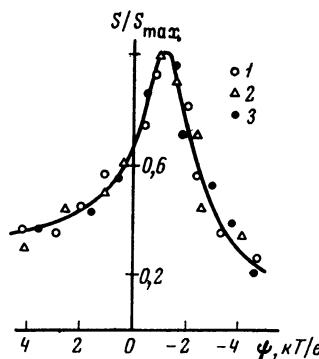


Рис. 81. Зависимость относительной скорости поверхности рекомбинации от потенциала поверхности для образцов германия, покрытых пленками нитрильных каучуков

- 1 — СКН-18;
- 2 — СКН-26;
- 3 — СКН-40

Зависимость  $Q_{ss}(\psi)$  для образца германия, покрытого пленкой СКН-40, (40 % акрилонитрила), представлена на рис. 80. Из рисунка видно, что основная часть заряда сосредоточена на медленных состояниях. Заряд на медленных поверхностных состояниях резко возрастает при изменении изгиба зон. На свободной поверхности контрольного образца германия резкого возрастания  $Q_{ss}(\psi)$  не наблюдается, и, следовательно, можно счи-

тать, что при контакте пленки каучука с полупроводником возникают новые уровни захвата.

При использовании метода эффекта поля на синусоидальном напряжении совместно со стационарной фотопроводимостью была получена зависимость скорости поверхностной рекомбинации от потенциала поверхности для германия, покрытого пленками нитрильных каучуков. На рис. 81 представлены значения  $S/S_{\max} = f(\phi)$  для СКН-18, СКН-26 и СКН-40. Эти зависимости в пределах точности эксперимента совпадают. Максимальные значения скорости поверхностной рекомбинации при этом также не меняются. Следовательно, при нанесении на германий каучуков с различным содержанием нитрильных групп система быстрых рекомбинационных уровней, измеряемая этим методом, не изменяется.

Характерное для нитрильных каучуков слабое воздействие на систему быстрых поверхностных уровней и сильное влияние на медленные поверхностные состояния является довольно общим правилом и для других полимеров. Этот факт можно интерпретировать, если считать, что быстрые поверхностные состояния сосредоточены на границе раздела германий — окисел германия, а медленные на внешней стороне окисла.

Действительно, полимер, контактируя с окислом полупроводника, оказывает непосредственное влияние на систему медленных поверхностных уровней. Вместе с тем трудно предположить, чтобы макромолекулы полимеров, имеющие размеры порядка  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  см, могли проникать через поры и микротрешины окисла к границе раздела с ним германия и влиять на быстрые уровни.

Исследования, проведенные на германии, покрытом пленкой бутадиено-вого каучука, показывают, что потенциал поверхности, равный ( $-0,5 \pm +1,5$ )  $kT/e$  для свободной от пленки поверхности контрольного образца, смещается к значению  $+(2 \pm 2,5) kT/e$  для образца, контактирующего с пленкой каучука. Таким образом, СКБ увеличивает положительный заряд поверхности. Нитрильные каучуки, наоборот, снижают положительное заряжение поверхности германия, в чем сказываются их акцепторные свойства.

Изменения поверхностного потенциала и величины заряда, захваченного поверхностными состояниями, исследовались также для ряда мономеров карбоновых соединений в зависимости от природы их функциональных групп (табл. 20). Можно видеть, что группа  $-\text{OH}$  ведет себя как донор по отношению к поверхности германия, увеличивая положительный заряд

Таблица 20

Заряд, захваченный поверхностными состояниями германия  
 $Q_{ss}$ , в зависимости от природы функциональных групп в пленке карбоновых соединений

| Соединение  | Функциональная группа | $Q_{ss} \cdot 10^6$ , кул/см <sup>2</sup> |
|---|-----------------------|---|
| $\text{CH}_3\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$               | OH                    | +0,3<br>+0,7                              |
| $\text{CH}_3\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$            | $\text{ONO}_2$        | -0,4                                      |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$      | Cl                    | -0,55                                     |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ | $\text{OCOCH}_3$      | -0,2                                      |

поверхности и сдвигая потенциал в сторону *n*-типа. Группы  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , наоборот, являются акцепторами, так как они заряжают поверхность отрицательно и сдвигают потенциал к *p*-типу. Подобные же исследования были проведены для ряда эфиров целлюлозы. В этом ряду все функциональные группы ведут себя как доноры, кроме группы  $\text{NO}_2$ , которая имеет неявно выраженный характер акцептора, т. е. сдвиг к *n*-типу очень мал.

Заряд поверхности германия  $Q_0$  при нанесении пленок эфиров целлюлозы оказался равным:

| Полимер         | $Q_0 \cdot 10^4$ ,<br>кул/см <sup>2</sup> | Полимер         | $Q_0 \cdot 10^4$ ,<br>кул/см <sup>2</sup> |
|-----------------|---|-----------------|---|
| Без пленки      | -0,2                                      | Этилцеллюлоза   | +0,46                                     |
| Бензилцеллюлоза | +1,34                                     | Ацетилцеллюлоза | +0,35                                     |
| Нитроцеллюлоза  | +0,14                                     | Метилцеллюлоза  | +0,6                                      |

В заключение следует сказать, что на основании данных, полученных с помощью метода эффекта поля, можно судить о том, влияет ли данный полимер на систему быстрых или медленных поверхностных уровней, или же на обе эти системы. Сравнивая данные по заряжению поверхности  $Q_0$  для контрольного и покрытого пленкой образца, можно с уверенностью сказать, является ли полимер, образующий адгезионную связь с полупроводником, донором или акцептором электронов.

К сожалению, в наиболее интересных случаях, когда полимер оказывает сильное влияние на систему поверхностных уровней, происходит экранировка внешнего поля в результате перехода носителей на поверхностные состояния. Это не позволяет определить  $Q_{ss}$  ( $\psi$ ) в широком диапазоне изменения поверхностного потенциала, что является одним из необходимых условий расшифровки спектра уровней.

Располагая сведениями по кинетике перехода носителей на медленные уровни, можно в принципе получить данные относительно системы медленных уровней на поверхности германия, покрытого полимерными пленками. Детальное исследование кинетики перехода носителей на медленные уровни важно для понимания механизма обмена носителей между объемной зоной и поверхностными ловушками. Кроме того, исследование закономерностей медленной релаксации  $\Delta\sigma$  при нанесении покрытия имеет большое значение для оценки пригодности различных полимерных материалов для защиты полупроводниковых приборов. Исследование кинетики перехода носителей на медленные поверхностные состояния у свободного германия и образца, покрытого пленкой нитрильного каучука, позволяет заключить, что контакт с пленкой полимера образует значительное число поверхностных состояний, что увеличивает время релаксации проводимости образца, покрытого пленкой, по сравнению с исходной поверхностью германия.

### § 7. Электрические явления при нарушении адгезионной связи полупроводника и полимера

В литературе встречается множество работ, посвященных адгезии полимеров и их композиций при склеивании и защите металлов, стекла, кожи, дерева и ряда других материалов. Однако работы, посвященные адгезии полупроводников, таких, например, как германий или кремний, практически отсутствуют. Тем более важно исследовать закономерности, наблюдаемые при определении адгезии полимеров к полупроводникам.

Исследование адгезии полимеров к полупроводнику обнаруживает, что в этом случае наблюдаются те же закономерности, что и при адгезии полимеров к другим подкладкам, например к стеклу [35]. Так, например, работа адгезии зависит от скорости отрыва. На рис. 82 представлена адгезиограмма отрыва пленки нитроцеллюлозы от германия. Можно видеть, что в этом случае наблюдаются три участка на кривой  $\lg A = f(\lg v)$ , характерные для адгезиограммы эфир целлюлозы — стекло. Участок I соответствует квазивновесной работе отрыва  $A$ . В некоторых случаях порядок величины  $A$  соответствует равновесной работе адгезии жидкостей, т. е. имеет порядок десятков эргов на  $1 \text{ см}^2$ . В других случаях величина адгезии значительно выше. Это может объясняться неполным стеканием заряда даже при очень медленном отрыве, в чем можно убедиться, если производить отрыв в вакууме при пониженном давлении  $1—0,1 \text{ мм рт. ст.}$  в условиях

развития газового разряда. В процессе медленного отрыва со скоростью  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  см/сек можно наблюдать редкие вспышки разряда, свидетельствующие об известном вкладе электростатических сил в величину работы адгезии. Во влажной атмосфере разрядные явления исчезают и работа адгезии резко падает. Из рис. 82 следует, что в области скоростей  $10^{-4}$ — $10^{-1}$  см/сек адгезия полимера к полупроводнику частично обусловлена электростатическими взаимодействиями. На этой же адгезиограмме ясно проявляется горизонтальный участок III, соответствующий области применимости закона Пашена к явлениям адгезии.

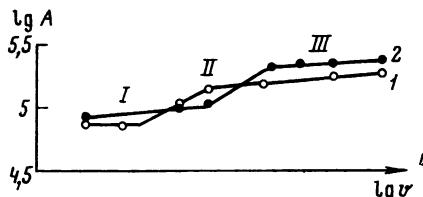


Рис. 82. Адгезиограмма отрыва пленки нитроцеллюлозы от германия на воздухе (1) и в вакууме (2)

Следует отметить, что зависимость работы отрыва от давления наблюдается также для системы полимер — полупроводник (табл. 21).

Наконец, характер адгезиограммы сильно зависит от химического строения полимера и, в частности, от природы его функциональных групп, как это, например, показывают опыты, проведенные с эфирами целлюлозы [36].

Раскрытие механизма адгезии предполагает углубленное исследование электроадгезионных явлений в процессе образования и нарушения адгезионной связи.

В предыдущем разделе излагались результаты экспериментальных исследований, касающиеся изменения электрических параметров поверхности германия при образовании адгезионной связи. Было показано, что нанесение пленки адгезива на поверхность германия может приводить к изменению электрофизических характеристик поверхности полупроводника.

Можно предположить, что при нарушении адгезионного контакта электрические параметры поверхности германия также будут меняться. В частности, следует ожидать изменения поверхностной проводимости германия при нарушении адгезии. Действительно, если при отрыве пленки от полупроводника заряд на его поверхности, а следовательно, и поле, создаваемое этим зарядом, изменится, то произойдет инжекция или экстракция носителей тока через контакты в образец германия. Перераспределение носителей тока между объемом и областью пространственного заряда влияет на концентрацию электронов  $\Delta n$  и дырок  $\Delta p$  в приповерхностном

Таблица 21

Зависимость работы отрыва ( $A \cdot 10^{-5}$  эрг/см<sup>2</sup>) от давления для системы полимер — полупроводник

| Полимер         | $p = 10^{-5}$ мм рт. ст. |                   | Атмосферное давление |                   | $v_{\text{вн}}$<br>кг/см <sup>2</sup> |
|-----------------|--------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|---------------------------------------|
|                 | $A$                      | $A_{\text{эл}}^*$ | $A$                  | $A_{\text{эл}}^*$ |                                       |
| Бензилцеллюлоза | 3,2                      | 2                 | 2,1                  | 1,3               | 12                                    |
| Нитроцеллюлоза  | 2,6                      | 1,6               | 1,8                  | —                 | 21                                    |
| Ацетилцеллюлоза | 2,3                      | 2,3               | 1,5                  | 1,5               | 24                                    |
| Этилцеллюлоза   | 1,9                      | 0,9               | 1,3                  | 0,6               | 34                                    |
| Метилцеллюлоза  | 1,7                      | 0,7               | 1,1                  | 0,5               | 18                                    |

\*  $A_{\text{эл}}$  — работа отрыва, рассчитанная по величинам поля в разрядном промежутке с учетом механических (усадочных) напряжений в пленке  $v$ .

слое, что и приведет к изменению проводимости полупроводника. Эти процессы характеризуются временем релаксации порядка  $10^{-12}$  сек. Затем устанавливается равновесие между объемными зонами и системой быстрых и медленных поверхностных уровней аналогично тому, как это имеет место в эффекте поля.

Проведение экспериментов, позволяющих определить изменение поверхностной проводимости германия в процессе отслаивания от него полимера, представляет значительный интерес. В литературе какие-либо сведения по этому вопросу отсутствовали. Кроме того, было интересно провести опыты, в которых одновременно определяли  $\Delta\sigma$  и работу сил адгезии. Исходя из электронной теории, следовало ожидать, что в тех случаях, когда адгезия обеспечивается электростатическими силами, эти величины должны коррелировать между собой. Можно также предположить, что те факторы, которые влияют на работу адгезии (скорость отрыва, окружающая среда), должны оказывать влияние и на изменение проводимости полупроводника в процессе отрыва.

Наиболее полную информацию можно получить из опыта, в котором данные по изменению проводимости германия при отрыве пленки полимера дополнены сведениями относительно электрофизических свойств поверхности германия до и после нарушения адгезионного контакта. Так, определив с помощью метода эффекта поля знак и величину заряжения поверхности полупроводника до нарушения адгезионного контакта, можно на основании данных по изменению проводимости полупроводника в процессе отрыва определить знак заряда на поверхности полупроводника и соответственно на пленке полимера после разделения поверхностей.

Кроме того, определение электрофизических свойств свободной поверхности полупроводника, свойств поверхности полупроводника при нанесении пленки полимера и после ее удаления позволяет судить о том, адгезионный, когезионный или смешанный тип отрыва реализовался на опыте. Можно ожидать, что при чисто адгезионном отрыве параметры поверхности после отрыва будут такими же, как и до нанесения пленки. При когезионном отрыве свойства поверхности будут совпадать со свойствами поверхности, покрытой пленкой, смешанный тип отрыва должен привести к промежуточным значениям параметров поверхности.

Измерение проводимости образца в процессе отрыва адгезионной пленки производили с помощью мостовой схемы. Сигнал разбаланса с моста подавали на самопищий электронный потенциометр ЭПП-09 со временем пробега каретки 1 сек. Определение адгезии полимерной пленки к германию производили методом отслаивания. Адгезиометр (показан на рис. 73) позволял производить отслаивание пленки полимера в вакууме  $3-5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. при изменении скорости отрыва от  $10^{-3}$  до 1 см/сек.

Для решения задачи о влиянии полимера на электронную структуру поверхности германия использовали метод эффекта поля на постоянном напряжении, метод эффекта поля на больших синусоидальных сигналах и метод спада фотопроводимости.

В качестве высокомолекулярных адгезивов использовали гуттаперчу и синтетический нитрильный каучук СКН-40, адгезия которых к металлам, стеклу и ряду других материалов хорошо изучена [37]. Для получения пленок гуттаперчи на образцы германия, прошедшие все стадии предварительной обработки, наносили определенное количество 4 %-ного раствора гуттаперчи в хлороформе. Образующаяся после испарения растворителя пленка представляла собой  $\alpha$ -модификацию гуттаперчи, которую затем переводили путем нагревания при  $70^\circ\text{C}$  в течение 3—5 мин в  $\beta$ -модификацию.

Для определения  $\Delta\sigma$  применяются пленки толщиной  $\delta = 1-2 \mu\text{м}$ , тогда как для адгезионных испытаний необходимо иметь пленку с  $\delta = 40-60 \mu\text{м}$ .

Для того чтобы иметь возможность на одном и том же образце в одном и том же опыте провести измерение проводимости  $\Delta\sigma$  в эффекте поля до нарушения адгезионного контакта и получить данные по работе адгезии,

пленки полимера наносились с двух сторон образца и имели различную толщину.

Образец германия, покрытый пленкой адгезива, помещали в специальный держатель, который позволял, во-первых, как обычно, собирать конденсатор германий — пленка полимера — полевой электрод для измерений в эффекте поля, а, во-вторых, давал возможность производить отслаивание пленки полимера.

Измерение проводимости в эффекте поля на свободной и покрытой пленкой гуттаперчи поверхности германия показало, что гуттаперча действует как донор, увеличивая отрицательный заряд приповерхностного слоя.

Величина скорости поверхностной рекомбинации при нанесении пленки полимера меняется незначительно, увеличиваясь в среднем на 30 см/сек. Исследование спада проводимости в эффекте поля на постоянном напряжении, проведенное в вакууме на образцах германия с пленкой гуттаперчи, показывает, что при максимальных значениях индуцированного заряда (в наших измерениях  $7 \cdot 10^{-8}$  кул/см<sup>2</sup>) наблюдается полная экранировка внешнего поля в течение нескольких минут. Это свидетельствует о значительной концентрации медленных поверхностных состояний. Поверхность раздела после нанесения пленки гуттаперчи характеризуется большой плотностью медленных состояний, что затрудняет определение энергетического положения и концентрации возникающих при образовании адгезионной связи уровней. Можно лишь утверждать, что концентрация поверхностных состояний возрастает.

Измерение работы отслаивания пленки гуттаперчи от германия в зависимости от скорости отрыва показало, что работа отрыва  $A$  возрастает в сотни раз при изменении скорости от  $10^{-3}$  до 1 см/сек. Этот факт служит одним из аргументов, подтверждающих определяющую роль электростатической составляющей силы адгезии для данного типа соединения.

Процесс нарушения адгезионной связи сопровождается мощной электронной эмиссией, интенсивность которой зависит от скорости отрыва. Это подтверждает существование сильных электрических полей в зазоре между отрываемой пленкой и германием. В табл. 22 приведены данные, характеризующие зависимость работы адгезии, изменения проводимости  $\Delta\sigma$  и интенсивности электронной эмиссии от скорости отрыва.

Таблица 22

Зависимость работы адгезии  $A$ , интенсивности эмиссии  $\mathcal{J}$  и изменения поверхностной проводимости  $\Delta\sigma$  от скорости отрыва  $v$  пленки полимера от поверхности Ge

| $v$ , см/сек | $A$ , эрг/см      | $\Delta\sigma$ , (мком) <sup>-1</sup> | $\mathcal{J} \cdot 10^{-3}$ , имп/сек |
|--------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1            | $6,05 \cdot 10^5$ | 30                                    | 37                                    |
| $10^{-1}$    | $1,25 \cdot 10^5$ | 25                                    | 23                                    |
| $10^{-2}$    | $5,2 \cdot 10^4$  | 6                                     | 10                                    |
| $10^{-3}$    | $8,15 \cdot 10^3$ | 0                                     | 0,1                                   |

Изменение поверхностной проводимости в этом случае наблюдалось без наложения внешнего поля, а только как результат действия полей, существующих в зазоре. Соответствующий эксперимент наряду с возникновением эмиссии электронов служит убедительнейшим доказательством существенной роли электрических сил в адгезии.

Можно видеть, что механические и электрические характеристики адгезии аналогично зависят от скорости отрыва.

Исследование характера изменения проводимости германия и интенсивности электронной эмиссии при отрыве пленки гуттаперчи обнаружило следующие закономерности:

1. Изменение проводимости германия зависит от скорости отслаивания пленки и возрастает с ее увеличением (рис. 83).

2. После окончания отрыва пленки имеет место релаксация проводимости.

3. Фронт нарастания сигнала изменения проводимости в процессе отрыва непосредственно связан со скоростью отрыва. Форма кривых объясняется наложением двух процессов: возрастанием  $\Delta\sigma$  при общем росте площади обнажаемой поверхности германия и релаксацией этой величины.

4. Среда, в которой производится отрыв, влияет на величину изменения проводимости в процессе отрыва пленки. Максимальное изменение проводимости при одной и той же скорости отрыва в атмосферных условиях значительно меньше, чем в вакууме (рис. 84).

5. Процесс отрыва пленки сопровождается мощной электронной эмиссией, интенсивность которой возрастает при увеличении скорости отрыва.

Выше были перечислены экспериментальные факты, служащие доказательством существования двойного электрического слоя на границе фаз при образовании адгезионной связи.

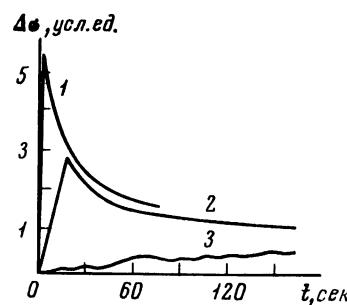


Рис. 83. Изменение проводимости образца германия  $\Delta\sigma$  при отрыве пленки гуттаперчи со скоростью: 1 см/сек (1);  $1 \cdot 10^{-1}$  см/сек (2);  $1 \cdot 10^{-2}$  см/сек (3)

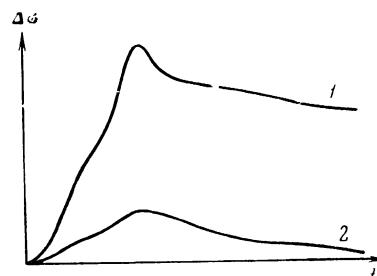


Рис. 84. Изменение  $\Delta\sigma$  германия при отрыве от него пленки гуттаперчи в вакууме (1) и на воздухе (2)

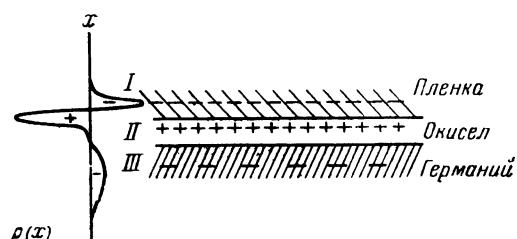


Рис. 85. Распределение зарядов в области контакта полимер — полупроводник

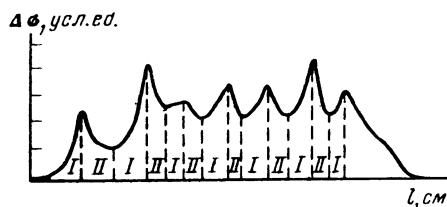


Рис. 86. Изменение проводимости германия при отрыве пленки СКН-40 со скоростью  $1 \cdot 10^{-2}$  см/сек

I — участки натяжения;  
II — участки отрыва

В исследуемом случае нарушения контакта германия с полимером также наблюдаются закономерности, характерные для случаев, в которых адгезия обеспечивается электростатическими силами: большие значения работы адгезии (порядка  $10^6$  эрг/см<sup>2</sup>), зависимость работы отслаивания пленки от скорости отрыва и внешней среды; интенсивная электронная эмиссия, сопровождающая процесс разрушения контакта.

Изложенные данные по изменению проводимости образца германия служат еще одним подтверждением существования двойного электрического слоя на границе раздела полимер — полупроводник. Действительно, если предположить, что на границе раздела полимер — полупроводник существует двойной электрический слой, то распределение заряда в области контакта до отрыва будет иметь вид, представленный на рис. 85. Суммарный заряд в областях I (пленка полимера), II (поверхность германия) и III (слой пространственного заряда) равен нулю. При отслаивании пленки полимера (разделение обкладок микроконденсатора) на поверхности полупроводника возникает заряд, скомпенсированный до отрыва второй обкладкой конденсатора. Действие поля этого заряда приводит к изменению проводимости приповерхностного слоя пространственного заряда.

Характер релаксации  $\Delta\sigma(t)$  при отрыве пленки отражает процесс рассасывания остаточного заряда на поверхности полупроводника. Уменьшение поверхностной плотности заряда может происходить в результате возникновения газового разряда между разъединяемыми поверхностями или за счет нейтрализации заряда посредством туннельного механизма. Возможна также рекомбинация заряда обкладок двойного электрического слоя из-за стекания заряда вдоль поверхности образца к устью отрыва.

Различие во временах релаксации  $\Delta\sigma$ , получаемое в опытах по отслаиванию пленки полимера от поверхности свежетравленных и искусственно окисленных прогревом в атмосфере образцов германия, свидетельствует о том, что заряд на поверхности германия уменьшается и в результате процессов электронного обмена с объемом полупроводника.

Аналогичные результаты по влиянию на поверхностную проводимость  $\Delta\sigma$  скорости отрыва, окружающей среды и других факторов были получены при исследовании адгезии нитрильного каучука (СКН-40) к германию.

Измерение проводимости германия  $\Delta\sigma$  при отслаивании от него пленок каучука показывает, что  $\Delta\sigma$  зависит от скорости отрыва, возрастая с ее увеличением. Как и для гуттаперчи, в процессе отслаивания пленок нитрильного каучука наблюдается интенсивная эмиссия электронов, зависящая от скорости отрыва. Зависимость между изменением поверхностной проводимости германия и процессом адгезионного отслаивания пленки полимера наглядно иллюстрирует рис. 86, на котором представлена запись на ленте самописца изменения проводимости германия при отрыве от него пленки каучука со скоростью  $10^{-2}$  см/сек. В этом случае отрыв пленки происходит отдельными участками, что и проявляется в колебаниях  $\Delta\sigma$ .

При когезионном отслаивании пленки каучука изменения проводимости германия, как и следовало ожидать, не происходит. Не наблюдается при этом и эмиссии электронов.

Подобные же результаты получены и для случаев нарушения адгезионного контакта германия с пленками ацетил- и метилцеллюлозы [36].

Таким образом, изменение проводимости германия в процессе отслаивания пленки полимера носит достаточно общий характер.

## 8. Сравнение с теорией

В предыдущих параграфах приводился ряд данных по изменению электрического состояния поверхности полупроводника в контакте с полимером. Эти данные качественно весьма убедительно подтверждают электронную теорию адгезии. Для количественной проверки необходимо располагать величинами, входящими в уравнение адгезии. Сюда относятся значения

контактных потенциалов для системы полимер — полупроводник и число поверхностных состояний. От этих величин зависит напряженность поля в зазоре  $E$ , зная которую можно вычислить силу  $F$  адгезии по формуле

$$F = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}. \quad (5.11)$$

В табл. 23 приведены значения  $E$  в зависимости от контактных потенциалов и числа поверхностных состояний.

Величину контактного потенциала определяли по Кельвину методом вибрирующего конденсатора. Определение числа поверхностных состояний производили по заряду, захваченному поверхностными состояниями  $Q_{ss} = Q_i - Q_{sc}$ , где  $Q_i$  — индуцированный заряд, а  $Q_{sc}$  — подвижный заряд приповерхностного слоя.

Оценку плотности зарядов двойного слоя можно произвести по изменению поверхностной проводимости  $\Delta\sigma$  полупроводника в процессе отрыва от него пленки полимера:

$$\frac{d(\Delta\sigma)}{dt} = \frac{R_0^2 \mu}{L^2} \alpha \kappa v, \quad (5.12)$$

где  $R_0$  — исходное сопротивление образца;  $\mu$  — подвижность электронов;  $L$  и  $a$  — соответственно длина и ширина оторванной пленки;  $v$  — скорость отрыва;  $\kappa$  — плотность зарядов двойного слоя.

Таблица 23

Зависимость напряженности поля  $E$  в зазоре от контактных потенциалов  $V_h$  и числа поверхностных состояний  $C$  полупроводника

| $V_h, \text{ eV}$ | Напряженность поля $E \cdot 10^{-5} (\text{e/cm})$ при $C, \text{ см}^{-2}$ |           |           |
|-------------------|---|-----------|-----------|
|                   | $10^{10}$   | $10^{11}$ | $10^{12}$ |
| 0,1               | 1,7   | 13,5      | 18,7      |
| 0,3               | 27  | 47        | 57,5      |
| 0,5               | 63  | 85        | 100       |

Зная плотность зарядов  $\kappa$ , можно подсчитать работу адгезии по уравнению

$$A = \frac{2\pi\kappa^2}{\varepsilon} h. \quad (5.13)$$

При этом разрядный промежуток  $h$  оценивают экспериментально [38].

Как видно из табл. 24, имеет место корреляция рассчитанных значений адгезии с экспериментально полученными величинами.

Таблица 24

Сравнение расчетных значений работы адгезии ( $A_p$ ) с определенными экспериментально ( $A_{\text{эксп}}$ )

| Полимер         | $C \cdot 10^{-10}, \text{ см}^{-2}$ | $V_h, \text{ eV}$ | $E \cdot 10^{-5}, \text{ e/cm}$ | $A_p \cdot 10^{-5}, \text{ эрг/см}^2$ | $A_{\text{эксп}} \cdot 10^{-5}, \text{ эрг/см}^2$ |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---|
| Бензилцеллюлоза | 7,1                                 | 0,50              | 72                              | 2,0                                   | 2,0   |
| Этилцеллюлоза   | 2,3                                 | 0,38              | 50                              | 1,1                                   | 0,9   |
| Нитроцеллюлоза  | 1,0                                 | 0,28              | 6,5                             | 1,1                                   | 1,6   |
| Ацетилцеллюлоза | 1,8                                 | 0,20              | 7                               | 0,8                                   | 2,3   |

## § 9. Способы защиты поверхности германия путем нанесения лаков и обработкой кремнийорганическими соединениями

Как известно, свежепротравленная и промытая деионизованной водой и затем просушенная поверхность полупроводника весьма нестабильна. Поэтому проблема стабилизации поверхности, связанная с надежностью работы полупроводниковых приборов, в настоящее время стоит особенно остро.

Для защиты поверхности полупроводниковых приборов большое значение имеет покрытие поверхности различными композициями лаков (бескорпусная защита), а также обработка гидрофобизирующими агентами. Однако до сих пор эти методы еще не удовлетворяют требованиям промышленности, и, как правило, приходится защищать поверхность, заключая прибор в корпус, наполненный каким-либо водоотталкивающим веществом, например кремнийорганическим вазелином с добавлением геттера.

При решении вопроса о защите полупроводниковых приборов весьма важно проводить исследование по двум направлениям: защита поверхности монокристалла и защита  $p-n$ -переходов и устанавливать затем корреляцию между получаемыми данными. Исследование параметров состояния поверхности с помощью методов измерения поверхностной проводимости и скорости поверхностной рекомбинации в эффекте поля возможно осуществить только, используя в качестве объекта монокристалл. Именно эти методы дают наиболее ценную, теоретически интерпретируемую информацию о состоянии поверхности. С другой стороны, существует ряд методов, которыми характеризуется работа полупроводниковых приборов. Это определение величины обратных токов, пробивной прочности, каналовой проводимости и шумов. Весьма важной задачей в отношении проблемы стабилизации является установление соответствия между параметрами, определяющими состояние поверхности полупроводника, и величинами, характеризующими работу приборов. Наиболее опасным для свежепротравленной поверхности оказывается влияние хемосорбции различных газов и особенно паров воды, что в первую очередь изменяет скорость поверхностной рекомбинации и приводит к нестабильности параметров приборов.

В предыдущем разделе было показано, что вид кривой проводимости в эффекте поля (а следовательно, рассчитанные по ней величины поверхностного потенциала и другие характеристики) весьма сильно зависит от окружающей среды. Влияние влаги сказывается весьма резко и на вольт-амперных характеристиках  $p-n$ -переходов. При 15 %-ной влажности вольт-амперные характеристики смещаются в сторону больших токов, а при дальнейшем повышении влажности сопротивление приближается к омическому.

Характеристикой работы полупроводниковых приборов является также величина обратного сопротивления при постоянном смещении. Установлено, что в начальный период после изготовления прибора эта характеристика обнаруживает сильные и необратимые изменения, причина которых заключается в хемосорбции влаги и в химических реакциях, протекающих при ее участии на поверхности (образование германиевой кислоты и различных гидратированных окислов). Ионы водорода, возникающие при этом, удерживаются поверхностью и создают слой положительного заряда. Это иногда может вызвать инверсию проводимости участков прибора.

Наблюдаемые на реальных  $p-n$ -переходах отклонения от нормы связаны либо с возникновением инверсионных слоев или слоев обогащения, либо с появлением токов утечки вдоль поверхности полупроводника или по защитной пленке. Возникновение на поверхности  $p-n$ -перехода инверсионного слоя отрицательно сказывается на свойствах перехода, поскольку происходит шунтирование перехода (каналовая проводимость).

Возникновение слоя обогащения на поверхности перехода также ухудшает его свойства, приводя к снижению обратного пробивного напряжения.

Поэтому получение данных о заряжении поверхности полупроводника, позволяющих предсказать, произойдет ли образование инверсионного слоя, слоя обогащения или истощения при нанесении защитной пленки полимера, имеет большое значение для оценки качества покрытия.

Избыточные шумы приборов связываются с флуктуациями заполнения медленных поверхностных уровней [37], поэтому скорость перехода носителей на эти состояния должна влиять на спектр и амплитуду шума прибора. Отсюда следует, что защитное покрытие может оказывать значительное влияние на шумы прибора.

Задача приборов композициями лаков и другими методами, как правило, вызывает значительные изменения состояния поверхности. Вопросам стабилизации параметров прибора при бескорпусной защите уделяется большое внимание [38].

В производстве полупроводниковых приборов в настоящее время используется много типов различных защитных покрытий. Мы коснемся здесь только некоторых видов защиты поверхности полупроводников. Промышленные лаки обычно представляют собой сложные композиции.

С целью выяснения роли отдельных компонентов лаков в работе [17] изменялось их процентное содержание в сополимере. Для того был специально приготовлен лак с содержанием 75 % ММА и 25 % ВБЭ и лак, содержащий 25 % ММА и 75 % ВБЭ. Измерения скорости поверхностной рекомбинации, проведенные на образцах, покрытых этими лаками, показали, что увеличение процентного содержания ММА в сополимере обуславливает возрастание скорости поверхностной рекомбинации  $S$  (табл. 25).

Из данных по измерению проводимости в эффекте поля для образцов германия с пленками лака ЛВС следует, что покрытие поверхности лаком ЛВС приводит к появлению глубокого минимума на кривой  $\Delta\sigma = f(Q)$ . Это объясняется положительным заряжением поверхности германия при нанесении лака.

Исследование влияния лака ЛВС-31 на работу приборов показало, что нанесение лака приводит к снижению величины обратного пробивного напряжения  $p-n$ -перехода. На основании данных по заряжению поверхности этот факт можно интерпретировать, привлекая физическую теорию поверхностного пробоя, развитую в работах [39] и устанавливающую связь

Таблица 25

Скорость поверхностной рекомбинации германия, покрытого различными лаками, через 8 суток после нанесения

| Состав лака, %   | $S$ , см/сек      |              | Состав лака, %   | $S$ , см/сек      |              |
|------------------|-------------------|--------------|------------------|-------------------|--------------|
|                  | Ge свежетравленый | Ge с пленкой |                  | Ge свежетравленый | Ge с пленкой |
| ММА 75<br>ВБЭ 25 | 46                | 217          | ММА 25<br>ВБЭ 75 | 53                | 121          |

между заряжением поверхности и напряжением, при котором происходит пробой.

Величина обратного пробивного напряжения  $V_{pp}$   $p-n$ -перехода служит одним из критерии пригодности того или иного покрытия для защиты полупроводниковых приборов. При нанесении пленки лака  $V_{pp}$  не должно снижаться по сравнению с величиной объемного пробивного напряжения  $p-n$ -перехода.

Явление поверхностного пробоя связано с возникновением слоев обогащения на поверхности перехода: в этом случае происходит уменьшение ширины области пространственного заряда, что и приводит к росту напряженности поля и в конечном счете к пробою. Исследованию этого явления

посвящен ряд работ. В физической теории поверхностного пробоя, развитой Гарретом и Браттэном [34], была установлена связь между заряжением поверхности и напряжением, при котором происходит пробой: чем меньше величина заряжения поверхности, тем выше напряжение поверхностного пробоя. В работе Федоровича [40] предсказывается еще более сильная зависимость  $V_{\text{пр}}$  от заряжения поверхности.

Данные, показывающие, что нанесение лака ЛВС-31 приводит к увеличению заряжения поверхности и созданию слоев обогащения и одновременному уменьшению величины пробивного напряжения, согласуются с предсказаниями теории.

Помимо лака ЛВС исследовали также лак МБК-1. Лак МБК-1 является компаундом бутилметакрилата и диметилового эфира триэтиленгликоля, взятых в весовых соотношениях 100 : 0,15.

Нанесение лака МБК-1 производили на поверхность свежетравленых в пергидролевом травителе образцов германия. После этого образцы высушивали в течение 8—10 час при 110—120° С.

Измерение скорости поверхностной рекомбинации  $S$  на образцах, покрытых пленками МБК, показало, что сразу после нанесения на поверхность германия лака наблюдается снижение  $S$ . Прогрев образцов с пленками МБК приводит к увеличению скорости поверхностной рекомбинации, характерному и для прогрева незащищенных образцов. Из данных по изменению проводимости в эффекте поля на постоянном напряжении, полученных для образцов германия *n*-типа с пленками лака МБК-1, следует, что нанесение лака незначительно изменяет потенциал поверхности полупроводника по сравнению с его незащищенной поверхностью. Наблюдается небольшое увеличение отрицательного заряжения поверхности.

Интересно отметить, что нанесение лака МБК-1 не приводит к возникновению слоев обогащения на поверхности германия. При этом не наблюдается и снижения величины обратного пробивного напряжения на  $p$  —  $n$ -переходах, защищенных этим лаком. Таблица 26 иллюстрирует устойчивость приборов, защищенных лаками МБК и ЛВС, к напряжению пробоя.

Из таблицы следует, что процент выхода приборов, выдерживающих высокое пробивное напряжение, повышается в том случае, если они защищены лаком ЛВС, этого следовало ожидать на основании данных по заряжению поверхности германия путем нанесения пленок лака ЛВС-31.

Т а б л и ц а 26

Надежность работы приборов, защищенных различными лаками

| Защитный лак | Процент приборов, выдерживающих напряжение ( $\varepsilon$ ) |     |     |     |     |     |
|--------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|
|              | 500  | 450 | 400 | 350 | 300 | 200 |
| МБК          | 11   | 34  | 74  | 85  | 95  | 96  |
| ЛВС          | 8  | 19  | 32  | 50  | 80  | 87  |

Исследование влияния промышленного терефталевого лака ПЭ-518 проводилось на образцах германия *n*-типа.

Терефталевый лак представляет собой сополимер метилтерефталата с глицерином и обладает хорошими диэлектрическими свойствами:  $\rho = 10^{15} \text{ ом}\cdot\text{см}$ ,  $\varepsilon = 4$ .

Лак наносили на образцы германия сразу после травления или после прогрева в течение 4 час при 120° С с целью получения равновесной окисной пленки. Образцы с нанесенным лаком прогревали вновь при 120—130° С в течение 4—5 час для отверждения его композиции.

Пленка лака, образованная на поверхности германия, не изменяет величины скорости поверхностной рекомбинации по сравнению с исходными

образцами, подвергнутыми такой же термической обработке. Защита лаком приводит к увеличению положительного заряда на поверхности германия. На свободной поверхности германия изгиб зон  $\phi$  составляет  $(1-2) kT/e$ , на поверхности, покрытой пленкой лака,  $\phi$  смещается к значению  $(4-5) kT/e$ .

Интересной особенностью исследуемого лака по сравнению с изученными ранее является характер перехода носителей на медленные поверхностные состояния. В данном случае практически не наблюдается спадов в  $\Delta\sigma(t)$  на образцах германия, покрытых пленками терефталевого лака. Это свидетельствует об отсутствии перехода носителей на медленные поверхностные состояния. В то же время на чистой поверхности германия даже в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) наблюдается заряжение медленных поверхностных состояний. Отсутствуют спады в проводимости также у образцов германия, покрытых пленкой терефталата, находящихся в осушенней атмосфере.

Помещение образцов в камеру со 100 %-ной влажностью на 15 час приводит к изменению кинетики поверхностной проводимости при наложении внешнего поля. Это связано с проникновением влаги через пленку. Однако даже во влажной атмосфере спад  $\Delta\sigma$  более медленный, чем на незащищенных образцах, находящихся в осушенней атмосфере. Переход носителей на медленные поверхностные состояния является, кроме того, одним из основных процессов, определяющих релаксацию параметров  $p-n$ -перехода.

Существующая связь между параметрами прибора и электрофизическими свойствами поверхности позволяет предположить, что лак, не дающий роста скорости поверхностной рекомбинации, не должен приводить к увеличению обратного тока через  $p-n$ -переход. Отсутствие перехода носителей на медленные поверхностные состояния должно исключать релаксацию обратных токов, связанную с заполнением медленных поверхностных состояний, и уменьшать шумы, обусловленные флюктуациями в их заполнении [41].

Попытки решения проблемы стабилизации характеристик приборов приводят к появлению новых типов покрытий, разнообразных по своему химическому строению. В настоящее время в производстве полупроводниковых приборов начинают широко использоваться различные кремнийорганические соединения.

Исследовалось [42] влияние полидиметилсилоxана и его композиций с аэросилом и цеолитом на состояние поверхности германия  $n$ -типа.

Чистый ПДМС и ПДМС с наполнителями предварительно прогревали в вакууме  $(1-4) \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. при  $120-130^\circ\text{C}$  в течение 5—6 час, а затем наносили на свежетравленую поверхность германия или же на образцы, прогретые в осушенней атмосфере в течение 2—4 час при  $120-130^\circ\text{C}$ . Нанесение слоя осуществляли в различных условиях: в атмосфере, в осушеннем воздухе, в вакууме.

После снятия кривых зависимости изменения поверхностной проводимости от величины приложенного напряжения для свободной поверхности германия образец поворотом столика подводили к кювете и покрывали кремнийорганическим вазелином, затем образец вновь подводили под электрод, где снимались те же зависимости для покрытой пленкой вазелина поверхности германия. Таким образом, все операции могли быть выполнены в вакууме.

Вазелин не защищает полностью поверхность полупроводника от атмосферных воздействий, но затрудняет проникновение влаги к его поверхности. Введение поглотителей паров воды (цеолита, аэросила) в пленку вазелина улучшает ее защитное действие. Таким образом, вазелины с подходящими геттерами могут быть с успехом использованы для защиты поверхности полупроводникового прибора. Вазелин вводят при этом в защитный герметический корпус, окружающий прибор.

Для предотвращения вредного влияния паров воды, являющихся главным источником недостатков в работе прибора, поверхность его может быть предварительно гидрофобизирована подходящими агентами, например ал-

килхлорсиланами. Такая обработка придает поверхности образца устойчивые гидрофобные свойства. Для исключения влияния соляной кислоты используются соединения, не содержащие хлора, например этоксилен.

В заключение необходимо заметить, что между параметрами, определяющими работу полупроводникового прибора, и характеристиками электрофизического состояния включаемого в схему полупроводника, существует четко выраженная корреляция, подтвержденная также в настоящем исследовании. Весь комплекс этих характеристик необходимо учитывать при конструировании прибора, который должен работать в определенных эксплуатационных условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Garret, W. H. Brattain. Phys. Rev., **99**, 376 (1956).
2. Д. Браттен, Дж. Бардин. Сб. «Проблемы физики полупроводников». М., ИЛ, 1957, стр. 9.
3. W. L. Brown. Phys. Rev., **100**, 590 (1955).
4. B. Shockley, W. Read. Phys. Rev., **87**, 835 (1952).
5. D. Stevenson, R. Keyes. Physica, **20**, 1041 (1954).
6. А. В. Ржанов. Труды ФИАН, **20**, 9 (1963).
7. A. Many. Proc. Phys. Soc., **B97**, 9 (1954).
8. А. В. Ржанов, Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, И. Г. Неизвестный. ЖТФ, **27**, 2440 (1957).
9. А. В. Ржанов, Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, И. Г. Неизвестный. ФТТ, **1**, 1471 (1959).
10. J. Margoninski, H. E. Farnsworth. Phys. Rev., **123**, 135 (1961).
11. Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, М. П. Синюков. Сб. «Поверхностные свойства полупроводников». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 69.
12. S. Wang, G. Wallis. Phys. Rev., **105**, 1459 (1957).
13. И. Е. Тамм. ЖЭТФ, **3**, 34 (1933).
14. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
15. С. М. Файнштейн. Роль состояния поверхности в производстве полупроводниковых приборов. М., Госэнергоиздат, 1961.
16. Г. А. Сокolina, Н. А. Кротова, Ю. А. Хрусталев. Докл. АН СССР, **147**, 1409 (1962).
17. Г. А. Сокolina, Н. А. Кротова, Ю. А. Хрусталев, Н. П. Аграненко, Н. Ф. Ломова. Сб. «Труды конференции по физике поверхности полупроводников». Томск, Изд-во ТГУ, 1964, стр. 87.
18. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, Г. А. Сокolina. Докл. АН СССР, **127**, 302 (1959).
19. Т. И. Галкина. ФТТ, **1**, 216 (1959).
20. A. C. Sim. J. Electr. and Control, **10**, 117 (1961).
21. J. Langmuir, K. H. Kingdon. Phys. Rev., **34**, 219 (1929).
22. В. Г. Бойцов, Л. И. Богуславский. Электрохимия, **2**, 378 (1966).
23. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина. Коллоидн. ж., **23**, 418 (1961).
24. S. G. Ellis. J. Appl. Phys., **28**, 1262 (1957).
25. Сб. «Поверхностные и контактные явления в полупроводниках». Томск, Изд-во ТГУ, 1964.
26. В. Г. Литовченко. Кандидатская диссертация. Киев, Ин-т физики АН УССР, 1960.
27. R. J. Archer. J. Electrochem. Soc., **104**, 619 (1957).
28. J. T. Low, P. S. Meigs. Semiconductor Surface Physics (ed. by R. H. Kingston). Univ. Pennsylvania Press, 1957, p. 383.
29. C. P. Wolscy, A. B. Fowler. Ibid., p. 401.
30. M. J. Sparnay. Ann. N. Y. Acad. Sci., **101**, 301 (1963).
31. А. В. Ржанов, Ю. Ф. Новотоцкий-Власов, И. Г. Неизвестный, С. В. Покровский, Т. И. Галкина. ФТТ, **3**, 822 (1961).
32. Ф. Ф. Волькенштейн. ЖФХ, **26**, 1462 (1952).
33. Ф. Ф. Волькенштейн, Б. Б. Сандомирский. Докл. АН СССР, **118**, 980 (1958).
34. А. Ремик. Электронные представления в органической химии. М., ИЛ, 1960.
35. Н. А. Кротова, Ю. М. Кириллова, Б. В. Дерягин. ЖФХ, **30**, 1921 (1956).
36. В. И. Анисимова, Н. А. Кротова, Л. А. Сухарева. Сб. «Исследования в области поверхности сил». М., «Наука», 1967, стр. 101; В. И. Анисимова, Н. А. Кротова. Докл. АН СССР, **181**, 131 (1968).
37. T. G. Maplent. J. Appl. Phys., **26**, 490 (1955).
38. А. В. Ржанов. Радиотехника и электроника, **1**, 8 (1950).
39. G. G. B. Garret, W. H. Brattain. J. Appl. Phys., **27**, 299 (1956).
40. Ю. В. Федорович. Сб. «Поверхностные и контактные явления в полупроводниках». Томск, Изд-во ТГУ, 1964, стр. 156; ФТТ, **3**, 2885 (1961).
41. A. Mc. Whorter. Semiconductor Surface Physics. Univ. Pennsylvania Press., 1957, p. 207.
42. В. И. Анисимова, Н. А. Кротова. Докл. АН СССР, **180**, 1385 (1968); Н. А. Кротова, Н. Н. Стефанович, Г. А. Сокolina. Сб. «Электронные процессы на поверхности и в монокристаллических слоях полупроводников». Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 114.

## Г л а в а VI

### АДГЕЗИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

#### § 1. Введение

В одной из предыдущих глав были развиты общие представления, согласно которым двойной слой на границе твердых тел, в частности на границе раздела двух полимеров, может возникать в результате донорно-акцепторных взаимодействий между функциональными группами, принадлежащими контактирующим фазам. При этом в выражение для энергии системы входит энергия связи, число прореагировавших донорно-акцепторных пар, расстояние между ними и диэлектрические проницаемости контактирующих фаз.

Следует сказать несколько слов о существующих понятиях «донорно-акцепторные взаимодействия» и их терминологической трактовке специалистами различных областей физики и химии.

В физике полупроводников часто упоминается, например, об адсорбированных примесях с донорными или акцепторными свойствами. Под донорной в этом случае подразумевается такая примесь, которая обогащает слой пространственного заряда полупроводника электронами. В этом смысле в соответствующих разделах настоящей монографии применяется термин — донор. Следует заметить, что по отношению к германию и кремнию большинство адсорбированных примесей являются донорами электронов, особенное влияние оказывают пары воды, поглощаемые поверхностью, от присутствия которых очень трудно избавиться.

Если обратиться к терминологии химиков (главным образом органиков) о донорно-акцепторных взаимодействиях, то, как уже указывалось в предисловии, донором называют молекулу, отдающую в химической реакции электрон молекуле (или функциональной группе) акцептора. Следует отметить, что в трактовке донорно-акцепторных взаимодействий имеются различные школы, к работам представителей которых мы и отсылаем читателя, так как объем настоящей книги не позволяет нам излагать историю и развитие электронных представлений неорганической и органической химии [1]. Большое распространение в органической химии получили так называемые донорно-акцепторные ряды для функциональных групп полимеров (или заместителей). Эти ряды были составлены на основании анализа взаимодействия данного вещества (в частности, органического соединения) с растворителем [2].

В последующем разделе излагается в основном оригинальный экспериментальный материал, при интерпретации которого используются донорно-акцепторные ряды функциональных групп, взятые из литературных данных [3].

Для каждого конкретного случая весьма важно учитывать специфику химических взаимодействий между молекулами граничных слоев адгезива и подкладки и характер образовавшейся связи. Подобного рода исследования предполагают моделирование элементарных актов образования адгезионной связи путем наблюдения над химическими превращениями молекул адгезива и подкладки в зоне контакта. Это возможно осуществить, например, пользуясь методами ИК-спектроскопии поверхностных соединений. В частности, можно применить методы исследования адсорбционных процессов, протекающих на поверхности стекла [4]. С целью получения максимально

развитой поверхности и предотвращения влияния объема на спектры поверхностных соединений используются пористые стекла с размерами пор от 40 до 1000 Å.

Применение этой методики к задачам исследования адгезионных соединений дает возможность, приведя чистую вакуумированную поверхность стекла в контакт с адгезионно-активными функциональными группами мономера, наблюдать за химическими превращениями на межфазной границе. Применяя методы химического модифицирования поверхности стекла, можно исследовать влияние различных адгезионно-активных или же, наоборот, адгезионно-инертных молекулярных группировок на характер межфазных химических соединений, сопоставляя эти данные с величиной адгезии и ее электрическими характеристиками. Итогом подобных работ является установление корреляции между этими величинами и нахождение путей получения адгезионных соединений с заранее заданными свойствами. При подборе комбинируемых функциональных групп можно руководствоваться понятием электроотрицательности и принципами,ложенными в основу донорно-акцепторных рядов функциональных групп.

В заключении настоящей главы излагаются общие принципы регулирования адгезионных свойств и результаты практических работ по модификации инертных поверхностей и прививке к ним полимеров с целью сообщения адгезионных свойств. Вследствие этого, например, такой инертный полимер, как политетрафторэтилен, обладающий ценными объемными свойствами, но ничтожно малой адгезией, приобретает высокие адгезионные свойства в результате обработки его поверхности в тлеющем разряде и последующей прививки желаемых групп. Исследование протекающих при этом процессов, включающих образование свободных радикалов и радикальные реакции, вскрывает механизм, в результате которого поверхность приобретает повышенные адгезионные свойства.

## § 2. Межфазные химические взаимодействия полимеров и функциональных групп

В полимерных материалах, а также в стекле носителями адгезионной активности являются функциональные группы, обладающие в ряде случаев большими групповыми дипольными моментами (табл. 27) [16].

Комбинируя эти группы определенным образом, можно получить прочное адгезионное соединение благодаря несимметричному распределению

Таблица 27

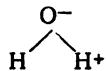
Общие групповые дипольные моменты молекул различных полимеров

| Полимер         | Молекулярный вес | Электрические моменты, дебаи<br>(п. 10 <sup>-18</sup> ) |              |
|-----------------|------------------|---|--------------|
|                 |                  | групповой момент  | общий момент |
| Хлоропрен       | 88,5             | 1,42  | 1,42         |
| Полихлоропрен   | 24800            | 1,45  | 23,4         |
| Винилацетат     | 86,05            | 1,75  | 1,75         |
| Этилацетат      | 88,05            | 1,86  | 1,86         |
| Поливинилацетат | 24200            | 1,71  | 28,7         |
|                 | 60000            | 1,68  | 44,4         |
| Стирол          | 104,05           | 0,1   | 0,1          |
|                 | 12900            | 0,08  | 0,89         |
| Полистирол      | 42900            | 0,09  | 1,83         |

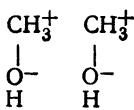
электронной плотности в зоне контакта, что приведет в конечном счете к образованию двойного электрического слоя.

В работах Лангмюра, Гаркинса, Фрумкина [17] и ряда других авторов рассматривается влияние строения молекул и их группировок на величину скачка потенциала и зарядение поверхности, с которой они контактируют. Алифатические кислоты, спирты, альдегиды, эфиры и сложные эфиры заряжают граничащую с ними фазу (воду) положительно. Хлорзамещенные соединения, алкилгалогениды, наоборот, сообщают поверхности отрицательный заряд. Еще Гуи [18] указывал на то, что зарядение поверхности ртути обусловлено ориентацией адсорбированных молекул.

По Фрумкину, зарядение поверхности воды может быть схематически представлено следующим образом:



Часть поверхности, контактирующая с воздухом, заряжается отрицательно. Если H заменить на группу  $\text{CH}_3$ , то следствием этого является перезарядка поверхности:



Заряд поверхности не меняется в том случае, когда метильная группа заменена этильной, отсюда следует, что связь  $-\text{C}-\text{C}-$  неполярна. Удлинение цепи не влияет на величину скачка межфазного потенциала.

При замещении обоих атомов водорода в поверхностной молекуле алкилом получается следующая структура:



Потенциал поверхности при этом изменяется от 380 до 550 мв. Введение хлора в молекулу адсорбируемого соединения на поверхности воды резко влияет на величину положительного заряда и может вызвать обращение знака заряда. Например, скачок потенциала на границе раздела фаз при адсорбции кислот на поверхности воды составляет следующую величину: уксусная +225,monoхлоруксусная +150, дихлоруксусная -280 и трихлоруксусная -660 мв.

Таким образом, адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела вода — воздух связана с возникновением скачка потенциала, величина которого зависит от строения молекулы органического соединения.

Образование двойного электрического слоя на границе фаз обусловливается не только диполь-дипольными взаимодействиями функциональных групп (как это, например, предполагал Гаркинс). В реакциях органических молекул адгезива с молекулами или молекулярными группировками подкладки основную роль играют электронные процессы, протекающие как в самой молекуле, так и в зоне контакта. Это приводит к перераспределению электронной плотности у границы раздела фаз. Если между реагирующими парами донорных и акцепторных групп у поверхности распределение электронной плотности несимметрично, то результатом подобного взаимодействия является образование двойного слоя, плотность зарядов которого определяется уравнением

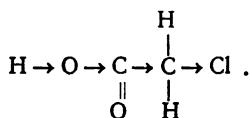
$$\sigma = en, \quad (6.1)$$

где  $n$  — число донорно-акцепторных пар.

В настоящее время широкое развитие в органической химии получили электронные представления, которые, в частности, могут объяснить зарядение поверхности при адсорбции и возникновении двойного электрического

слоя. Электроны в цепочке органического соединения могут в зависимости от влияния различных внешних факторов перемещаться вдоль цепи и переходить от одной молекулы к другой, обусловливая протекание разнообразных химических реакций (окислительно-восстановительных процессов, взаимодействие кислот с основанием и ряда других реакций). Различают следующие эффекты, связанные с электронными переходами в самой длинноцепочечной молекуле:

1. Индукционный и индуктомерный эффекты, связанные со смещением электронов вдоль цепи по линии ковалентных связей. Например, в случае хлоруксусной кислоты введение хлора в молекулу вызывает смещение электронов в направлении атома хлора:



Индуктомерный эффект обусловлен изменением электрического состояния окружающей среды и возникает в процессе химической реакции.

2. Таутомерный эффект представляет переход электронной пары из одного октета в другой, причем этот процесс не сопровождается распадом молекулы. Происходит заряджение соответствующей части молекулы разноименными зарядами.

3. Электромерный эффект проявляется лишь в момент столкновения двух реагирующих молекул, когда атакующая молекула находится на столь близком расстоянии от партнера, что ее поле оказывает существенное деформирующее влияние на систему электронов. При этом электромерный эффект проявляется лишь в том случае, когда он способствует химической реакции.

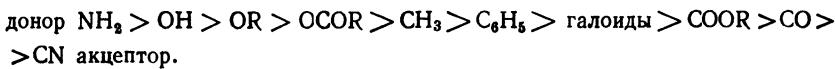
Полингом [18] введено понятие электроотрицательности, которая представляет величину, равную сумме энергии ионизации и сродства к электрону. Чем труднее атом отдает электрон, т. е. чем выше его энергия ионизации, тем легче такой атом становится отрицательным ионом, тем больше его электроотрицательность. Если электроотрицательности элементов сильно отличаются друг от друга, то они образуют ионную пару, в которой электрон переходит от менее электроотрицательного элемента к более электроотрицательному.

Полярность связи определяется ее длиной и электроотрицательностью соединяемых атомов. Для вычисления электроотрицательностей атомов могут быть использованы спектроскопические данные.

Электроотрицательность элементов в периодической системе растет слева направо и снизу вверх:



Аналогичные ряды составляются не только для атомов, но и для функциональных групп по признаку убывания их электронно-донорных свойств:



Каждый предыдущий член ряда является донором по отношению к последующему.

### § 3. Исследование поверхности контакта методами ИК-спектроскопии

Методы ИК-спектроскопии широко применяются для анализа различных процессов и структурных изменений, происходящих в объеме вещества, однако исследование его поверхности таким путем является еще сравнительно новой и недостаточно освоенной областью. Между тем применение этих методов к исследованию химических взаимодействий на поверхности твердых тел является весьма перспективным и открывает большие возможности. Ос-

новное затруднение состоит в том, что при изучении поверхностных соединений нужно обеспечить проявление на ИК-спектрах процессов, происходящих именно на границе раздела и избежать эффекта маскировки спектров поверхности спектрами соединений в объеме.

В настоящее время применяются различные методы исследования поверхности с помощью ИК-спектров, из которых можно указать следующие: метод многократного полного внутреннего отражения; исследование спектра тонких пленок (для увеличения поверхности можно применить несколько слоев подобных пленок); исследование брикетированных порошков; использование высокопористых дисперсных структур.

Первый метод основан на явлении полного внутреннего отражения на границе раздела исследуемых систем. Схема прибора представлена на рис. 87 [1]. Пучок света от осветителя через зеркало 1 направляется на призму полного внутреннего отражения 2, граница которой с исследуемым веществом помещается в фокусе оптической системы осветителя. После отражения от исследуемой границы раздела пучок с помощью зеркал 3—5 проектируют на вход канала монохроматора I. По второму каналу II поступает пучок сравнения. Излучение проникает в исследуемую среду на глубину порядка длины волны, таким образом можно изучать свойства мономолекулярных пленок, а также исследовать характер адсорбционного взаимодействия. Так могут быть, в частности, исследованы свойства поверхности монокристаллов германия и кремния [5], что представляет большой интерес вследствие того, что такие эксперименты можно сопоставить с исследованием параметров, определяющих состояние поверхности полупроводника.

Метод тонких пленок обычно применяется при исследовании поверхности полимеров. В качестве объектов берут пленки толщиной 5—20 мк. При этом соединения, образующиеся на поверхности, проявляются достаточно четко, как показали опыты с модифицированными поверхностями гуттаперчи и эфиров целлюлозы [6].

Для увеличения поверхности тонкие пленки можно складывать в несколько слоев (10—15). Таким образом, записывались спектры политетрафторэтилена, модифицированного натрий-нафталиновым комплексом [7]. Особенностью перспективным подобный метод является также при исследовании тонких и сложенных в несколько слоев пластинок Ge, соединенных прослойкой полимера, ввиду того, что Ge прозрачен в инфракрасной области.

В случае шероховатых поверхностей или порошков значительная часть инфракрасного излучения теряется на рассеяние. При работе с порошками, что имеет большое значение в связи с проблемой исследования поверхностных свойств наполнителей и адсорбентов (сажа, силикагелей и цеолитов), применяется метод приготовления образцов путем прессования при давлении порядка  $50 \text{ кГ/мм}^2$  с веществом, обладающим оптической прозрачностью в исследуемой области спектра (например, KBr, если запись спектров производится в области основных частот). При исследовании порошков или же пористых систем в качестве объектов исследования диаметр пор должен быть на порядок меньше длины волны инфракрасного излучения, т. е. лежать в диапазоне от 40 до 1000 Å. Предложен метод получения микропористых стекол, размеры пор которых лежат в этом диапазоне [8]. Стекло, компонентами которого являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ , подвергается длительному выщелачиванию в растворе соляной кислоты до полного удаления натриево-воздушных компонентов, так что в результате остается скелет двуокиси

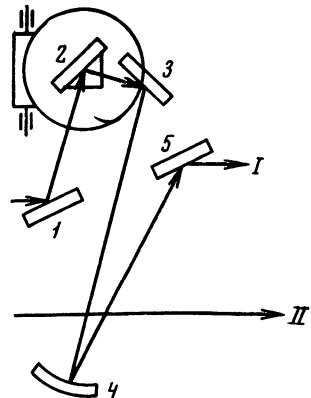


Рис. 87. Схема приставки к ИК-спектрометру для определения спектров методом полного внутреннего отражения

кремния. Желаемые размеры пор можно получать, изменяя время обработки и температуру закалки.

ИК-спектры стекла, полученного таким образом, были детально исследованы [9]. При записи спектра в атмосферных условиях в области обертона была обнаружена полоса поглощения  $6850 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая обертону гидроксильных групп капиллярно-конденсированных молекул воды, и полоса поглощения  $7140 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к обертонам колебаний OH-групп

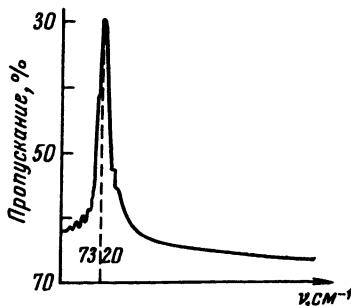


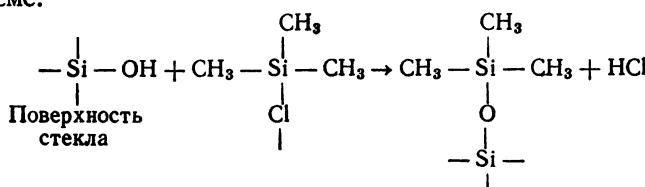
Рис. 88. Пик «скелетных гидроксилов» в ИК-спектре стекла

адсорбированной воды. При обработке в вакууме вначале удаляется капиллярно-конденсированная вода, а затем и адсорбированная вода (после откачки в течение 3—4 час и прогревания при температуре порядка  $400^\circ \text{C}$ ). После подобной тренировки в ИК-спектрах обнаруживаются «скелетные» или свободные пики гидроксилов (рис. 88), представляющие собой так называемые центры адсорбции первого рода. Центрами адсорбции второго рода могут быть группы  $\text{SiO}_2$ . При значительной концентрации «скелетных» гидроксильных групп на поверхности между ними может возникать внутримолекулярная водородная связь. При температурной дегидратации стекла (повышение температуры до  $300^\circ \text{C}$ ) пленка адсорбированной воды полностью исчезает. При  $600^\circ \text{C}$  на поверхности остается около 70 % «скелетных» гидроксильных групп от полного их количества. При дегидроксилировании силикагеля нагреванием до  $900^\circ \text{C}$  в вакууме в течение 30 час остается  $\sim 0,5$  групп на площадь  $100 \text{ A}^2$  [8]. В этих же условиях начинается процесс спецификации, достигающий предельного значения при  $1000^\circ \text{C}$ .

В случае предельно гидратированной поверхности на ИК-спектрах может быть обнаружен сдвиг частоты колебаний OH-групп, что свидетельствует о возникновении внутримолекулярной водородной связи. Степень гидратации может быть определена адсорбционными методами или же путем дегидрирования поверхности. Количество гидроксильных групп определяется по «структурной» воде, удаляемой при постепенном прокаливании образца силикагеля и поглощаемой перхлоратом магния [9]. Для расчета поверхностной концентрации гидроксилов необходимо знать удельную поверхность силикагеля, определяемую по адсорбции паров азота.

Дегидратация поверхности может осуществляться также и химическим путем. Так, например, двух-трехкратное прокаливание стекла в парах метанола при  $400^\circ \text{C}$  приводит к полному исчезновению полосы OH-групп в спектрах поверхности стекла.

Для уменьшения смачиваемости и гидрофобизации стекла обычно применяют метод обработки его поверхности алкилгалоидсиланами. При этом между активным водородом поверхности стекла (т. е. группой OH) и галоидом алкилгалоидсилана протекает химическая реакция по следующей схеме:



При химическом модифицировании поверхности стекла триметилхлорсиланом атомы кремния последнего достраивают решетку и вместе с метильными группами образуют структурный слой толщиной 3,5 Å [10]. Благодаря большим размерам группы триметилхлорсилана экранируют часть гидроксильных групп поверхности. Подобные же структуры на поверхности стекла образуются и при взаимодействии с метакрилсиланом. Между этими «зонтичными» образованиями имеются щели, в которые могут проникнуть

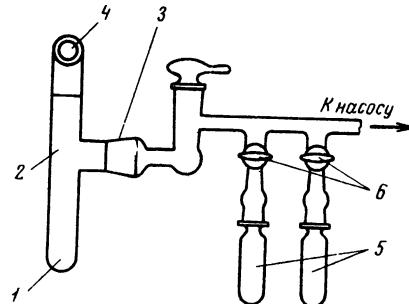


Рис. 89. Приставка для исследования ИК-спектров поверхностных соединений в вакууме (обозначения в тексте)

только молекулы, обладающие значительно меньшими размерами, причем остаточные гидроксильные группы вступают во взаимодействие с этими молекулами.

В случае диметилдихлорсилана и метилтрихлорсилана (наряду с химическим взаимодействием с OH-группами стекла) может осуществляться реакция гидролиза и последующей конденсации с образованием циклических или линейных полимерных соединений.

Проводилось детальное исследование ИК-спектров поглощения пористого стекла, обладающего различной степенью гидратации, осуществляющейся путем применения модифицирующих агентов и путем обработки каким-либо из них в течение определенных промежутков времени [11].

Для исследования спектров поверхностных соединений использовали инфракрасный спектрофотометр ИКС-14, к которому была сконструирована рабочая вакуумная камера из стекла (рис. 89). Образец пористого стекла помещали в отросток 1 подвижной части кюветы 2, вращающейся на шлифе 3. Прокаливание образца осуществляли с помощью печки, надеваемой на отросток 1. Противоположный конец кюветы снабжен плоскогармоническими окошками 4. Пробирки 5 предназначены для введения мономера. При закрытых кранах 6 систему откачивали, и образец вакуумировали при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. и 400° С в течение 4 час до исчезновения на записываемой спектограмме полос поглощения, соответствующих конденсированной и адсорбционно связанный воде. Вращением подвижной части кюветы образец перебрасывали в противоположный конец и помещали на пути прохождения инфракрасных лучей. После записи спектра образец опять переводили в часть 1, краны 6 открывали и пары реагента получали доступ к образцу. Систему оставляли в покое на несколько часов, после чего избыток реагента откачивали и вымораживали жидким азотом.

Исследование кинетики процессов модифицирования микропористого стекла диметилдихлорсиланом показало, что концентрация гидроксидов на поверхности резко уменьшается в зависимости от времени обработки, в ИК-спектрах проявляется полоса поглощения метильных групп. Состояние равновесия наступает через 2 час. Однако и после этого на поверхности сохраняется еще некоторое количество гидроксильных групп. Характеристическая частота поглощения этих групп наблюдается, но является смешенной, отсюда можно сделать заключение о возмущении групп OH.

На ИК-спектрах микропористого стекла, модифицированного триметилхлорсиланом, записанных в атмосферных условиях, обнаруживается полоса поглощения  $5270 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям OH-групп адсорбированной воды, т. е. поверхность модифицированного стекла все же

сохраняет способность адсорбировать воду, хотя и в значительно меньшей степени. Следовательно, имеет место неполное экранирование алкилхлорсиланом гидроксильных групп поверхности стекла. Это подтверждает представления, касающиеся зонтичных поверхностных структур, возникающих при модифицировании поверхности стекла триметилхлорсиланом.

#### § 4. Зависимость электроадгезионных явлений от химической структуры межфазных соединений

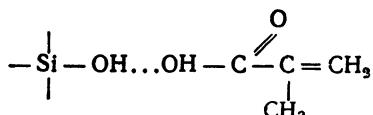
В предыдущем разделе рассматривались методы ИК-спектроскопии применительно к исследованию поверхности стекла, а также давался анализ спектров этой поверхности, обработанной различными методами. Следует ожидать, что предварительная обработка стекла должна оказывать значительное влияние на характер межфазных реакций его с мономером и полимером.

В первой серии опытов использовали описанную выше кювету для снятия в вакууме инфракрасных спектров исходного и модифицированного микропористого стекла. Запись ИК-спектров на воздухе не дает возможности судить о взаимодействии между функциональными группами полимера и гидроксилами поверхности стекла вследствие того, что адсорбированная и капиллярно-конденсированная вода искажает характер спектра. Поэтому исследуемый образец предварительно подвергали откачке в вакууме при 400° С для удаления влаги. Жидкий мономер (метакриловая кислота, стирол и др.) помещали в отросток кюветы, после термообработки стекла пары мономера приводили в контакт с образцом. В некоторых опытах стекло контактировало с жидким мономером. В этом случае пары мономера конденсировались на поверхности стекла, что достигалось погружением отростка кюветы с образцом в жидкий азот. После контакта образца с реагентом производили откачуку до состояния равновесия и запись спектров. В отдельных опытах мономер полимеризовался на стекле путем прогрева при соответствующей температуре.

В качестве адсорбентов использовали микропористые стекла с размерами пор 40 Å. Молекулы полимера, находящегося в растворенном состоянии, не могут проникнуть в пористое стекло из-за несоизмеримости их размеров с размерами пор. Применение стекла с более широкими порами до 1000 Å ограничено вследствие рассеяния и уменьшения пропускающей способности таких образцов. Поэтому в опытах использовали соответствующий полимеру мономер. В отдельном опыте было показано, что полимеризация мономера не влияет на величину смещения и контур полосы поглощения OH-групп стекла.

В случаях взаимодействия стекла с метакриловой кислотой, стиролом, *n*- и *o*-карбозетоксифенилметакриламидом (*n*- и *o*-КЭФМА) возникает водородная связь между гидроксилами стекла и функциональными группами мономера, что проявляется в смещении полосы поглощения OH-групп в сторону меньших частот. При записи ИК-спектров в обертонах смещение  $\nu$  составляет 20—40  $\text{см}^{-1}$ , а в основных частотах смещения  $\nu$  достигает 400  $\text{см}^{-1}$ . Подобное смещение соответствует длине водородного мостика около 2,85 Å. В зависимости от природы реагента контур полосы поглощения гидроксилов изменяется [12]. В некоторых случаях наблюдается значительное размывание исходного пика гидроксилов, что свидетельствует о существовании набора расстояний между атомами O...O в образованной водородной связи.

На рис. 90 представлен ИК-спектр взаимодействия метакриловой кислоты с поверхностью стекла. Водородная связь возникает между карбоксильными группами метакриловой кислоты и гидроксилами стекла по схеме:



В ИК-спектре проявляются также частоты колебаний, соответствующие метильным группам метакриловой кислоты.

При взаимодействии поверхности стекла с жидким метакриловой кислотой наблюдается исчезновение полос поглощения гидроксильных групп стекла и значительное увеличение интенсивности полос поглощения метильных групп, что говорит о более глубоком химическом взаимодействии. В этом случае возможно образование эфирной связи между стеклом и метакриловой кислотой.

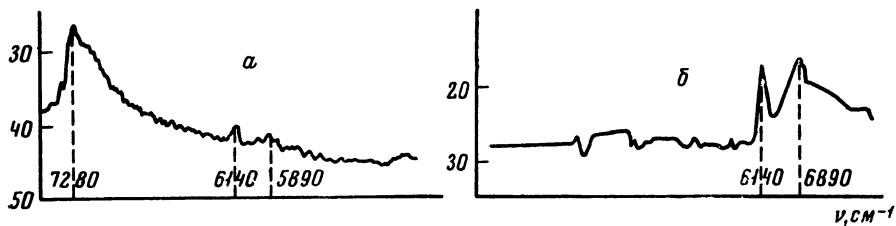


Рис. 90. ИК-спектры пористого стекла, обработанного метакриловой кислотой из газообразной (а) и жидкой фазы (б)

Как известно, водородная связь может возникать не только при взаимодействии гидроксилов с группами OH, COOH, HF, NH, но и с бензольным кольцом. На примере взаимодействия стирола с поверхностью стекла это обстоятельство хорошо подтверждается. При удалении гидроксилов с поверхности стекла в результате его химического модифицирования диметилдихлорсиланом в ИК-спектрах модифицированного стекла, находившегося в контакте в течение длительного времени со стиролом и затем подвергнутого откачке, не обнаруживается никаких заметных изменений. Таким образом, следует предположить, что связь стирола с метилированной поверхностью стекла является весьма непрочной и, по-видимому, обусловлена не хемосорбцией, а физической адсорбцией.

Выше было указано, что при исследовании ИК-спектров поверхностных соединений полимера и стекла возникают принципиальные затруднения. Однако на основании исследования ИК-спектров тонких пленок полимеров, доля поверхности которых соизмерима с их объемом, можно делать предположение о возможном характере взаимодействия их со стеклом. В этом отношении интересны ИК-спектры пленок различных эфиров целлюлозы.

Весьма интересным является вопрос о приведении в соответствие данных спектроскопических методов с данными по измерению адгезии полимеров. Наиболее реакционноспособными группами этих полимеров, как известно, являются гидроксильные группы. В различных эфирах эти группы являются в большей или меньшей степени экранированными благодаря их взаимодействию с заместителями (нитро-, бензильными, этильными, метильными, ацетильными и подобными группировками). Например, нитроцеллюлоза содержит большее количество свободных или слабоассоциированных гидроксилов, чем бензилцеллюлоза. Весьма вероятно, что адгезия полимера к стеклу в случае нитроцеллюлозы обусловлена возникновением водородных связей, тогда как для бензилцеллюлозы наряду с этим возможен и другой механизм адгезионного взаимодействия.

При модифицировании стекла алкилхлорсиланами наблюдается резкое уменьшение его адгезионных свойств по отношению к различным полимерам. В качестве примера можно привести адгезию полистирола к исходному и модифицированному стеклу. На рис. 91 представлена адгезия в функции концентрации гидроксильных групп на поверхности. Последняя принимается пропорциональной пропусканию соответствующей полосы гидроксилов в ИК-спектрах (рис. 92). С уменьшением концентрации гидроксильных групп на поверхности стекла адгезия резко падает. Это обстоятельство хорошо

согласуется с данными ИК-спектроскопии, так как при контакте стирола с модифицированной поверхностью стекла практически не наблюдается изменения соответствующих спектров.

Обработка поверхности стекла кремнийорганическими соединениями, например алкилхлорсиланами, не только изменяет ИК-спектры поверхности (рис. 93), но и, как правило, приводит к резкому снижению адгезионных свойств и широко используется в промышленности для гидрофобизации поверхности стекла и других материалов, например полупроводников.

До сих пор нами рассматривались случаи уменьшения адгезии в результате модификации стекла алкилхлорсиланами. Столь же важная в практическом отношении задача состоит в том, чтобы найти пути повышения адгезии.

В промышленности при склеивании некоторых материалов, например резины, используют предварительную обработку поверхностей концентрированной серной кислотой [13].

С помощью ИК-спектроскопии было выяснено, какие группы в этом случае являются ответственными за увеличение адгезии [14].

Объектом исследования служила пленка гуттаперчи толщиной 20 мк. Поверхность пленки обрабатывали концентрированной серной кислотой в течение 5, 10 и 15 мин при комнатной температуре. После этого пленку тщательно промывали до нейтральной реакции и высушивали. Из сравнения

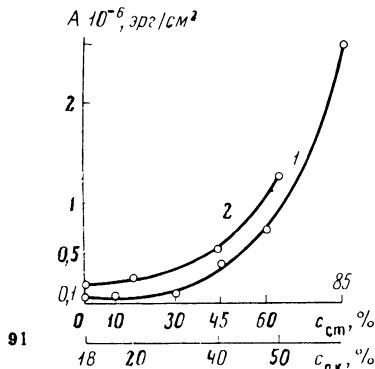


Рис. 91. Зависимость адгезии резин от концентрации адгезионно-активных функциональных групп

1 — СКС с различным содержанием стирола ( $C_{\text{ст}}$ );  
2 — СКН с различным содержанием акрилонитрила ( $C_{\text{ак}}$ )

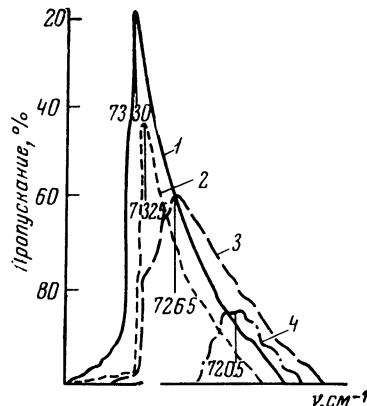


Рис. 92. Изменение ИК-спектров гидроксильных групп при обработке стекла гидрофобизирующими агентами в течение: 1 часа (2), 1 суток (3), 7 суток (4); 1 — исходное стекло

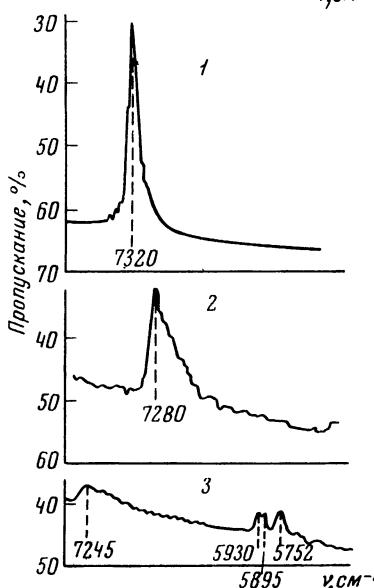


Рис. 93. ИК-спектры поверхности стекла, обработанного диметилхлорсиланом в течение 1 суток (2) и 7 суток (3); 1 — спектры стекла, прокаленного в вакууме

ИК-спектров исходной и обработанной гуттаперчи можно прийти к выводу, что обработка поверхности концентрированной серной кислотой приводит к ее окислению. Это проявляется на спектре характеристическими пиками карбонильных групп. На ИК-спектре гуттаперчи уже после пятиминутной обработки появляется полоса поглощения с частотой около  $1700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям карбонильных групп  $\text{—C=O}$ . При дальнейшем увеличении времени обработки интенсивность полосы поглощения растет, что свидетельствует об увеличении числа карбонильных групп

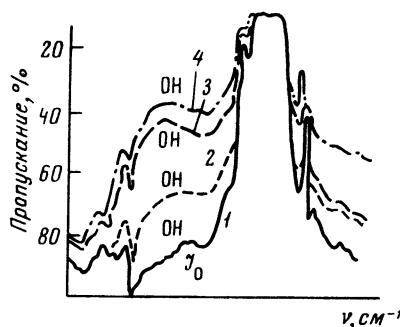


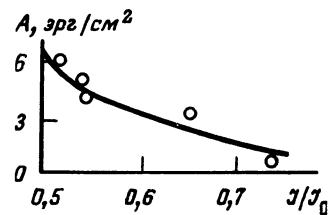
Рис. 94. ИК-спектры каучука-поверхность которого модифицировалась окислителем:  
1 — исходная поверхность;  
2, 3, 4 — разное время окисления

на поверхности. Полоса поглощения с частотой  $1655 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания двойных связей) также изменяется в процессе обработки: интенсивность ее постепенно падает вследствие уменьшения числа двойных связей. Адгезионные свойства окисленной гуттаперчи выражены значительно сильнее. Например, работа адгезии при использовании в качестве адгезива перхлорвинаила оказалась у исходной гуттаперчи  $1,2 \cdot 10^3$ , а у окисленной  $4 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2$ .

Отсюда следует, что в результате обработки поверхности гуттаперчи адгезия к ней перхлорвинаила увеличивается приблизительно в 30 раз. Таким образом, карбонильные группы более активны в отношении адгезии, чем другие функциональные группы этого полимера.

Аналогичным образом можно увеличить адгезионные свойства каучуков путем обработки его поверхности различными реагентами — преимущественно окислителями. Обработка такого рода приводит к появлению гидроксильов на поверхности каучука. С увеличением времени обработки интенсивность полосы поглощения OH-групп растет, причем, так же как и у гуттаперчи, наблюдается разрыв двойных связей, что приводит к уменьшению их числа. Увеличение числа адгезионноспособных окисленных групп каучука приводит к резкому возрастанию адгезии между окисленным каучуком и перхлорвиналом (рис. 94, 94а).

Рис. 94а. Адгезия перхлорвинаила к каучуку в зависимости от степени модифицирования поверхности  $\mathcal{J}/\mathcal{J}_0$  ( $\mathcal{J}$  и  $\mathcal{J}_0$  — интенсивности поглощения OH-групп обработанного и исходного каучуков)

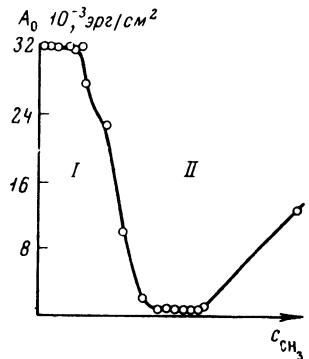


Исследовались [15] закономерности изменения адгезии в зависимости от химического строения поверхности при обработке ее различными композициями хлорзамещенных силанов. Задача состояла в том, чтобы найти область перезарядки разъединяемых поверхностей и выяснить, отвечает ли она каким-либо резким изменениям адгезии.

Всего было приготовлено двадцать вариантов модифицированных поверхностей с различным покрытием поверхности группами  $\text{CH}_3$ , по отно-

шению к которым испытывалась адгезия трех различных полимеров, отчетливо обнаруживших явления перезарядки: бензилцеллюлозы и сополимеров СКС и метакриловой кислоты с содержанием последней в количестве 0,3 и 20% от общего веса сополимера.

Наиболее интересные результаты были получены в отношении бензилцеллюлозы: адгезия ее в ряду модифицированных стекол резко снижается, причем этой области отвечает отрицательный знак заряда оторванной пленки полимера.



**Рис. 95.** Адгезия сополимера СКС-30 и метакриловой кислоты (0,3%) к модифицированным поверхностям стекла в зависимости от концентрации на его поверхности групп  $\text{CH}_3$  ( $I$  — отрицательное,  $II$  — положительное зарядение полимера)

Аналогичная картина наблюдается и при исследовании адгезии сополимеров СКС и метакриловой кислоты к модифицированным стеклам (рис. 95). Однако адгезия снижается не до нулевого, а до минимального значения ( $710 \text{ эрг}/\text{см}^2$ ).

Таким образом, в отношении адгезии исследованных полимеров можно сделать следующие выводы. В зависимости от химического строения поверхности наблюдается обращение знака заряда разъединяемых поверхностей. В области, близкой к области перезарядки, наблюдается минимум адгезии, причем в некоторых случаях адгезия может принимать даже нулевое значение. В результате устанавливается прямая связь между механическими и электрическими характеристиками адгезии.

То обстоятельство, что выявленные закономерности наблюдаются в результате химического изменения поверхности, указывает на основную роль химического фактора в процессе образования двойного электрического слоя.

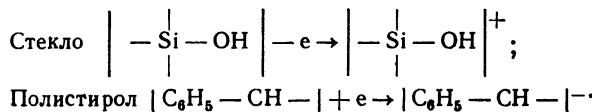
## § 5. Методы регулирования адгезионных свойств

Если принять, что заряжение поверхности после отрыва происходит в результате разделения зарядов, противолежащих в плоскости раздела донорно-акцепторных пар, то, очевидно, можно было бы составить ряд функциональных групп в порядке их способности сообщать положительный заряд (при отрыве пленки от подкладки) той поверхности, на которой они находятся. Подобный ряд был составлен на основании экспериментальных данных [19]. Поверхность стекла модифицировали таким образом, что гидроксильные группы заменяли другими функциональными группами. На модифицированную поверхность наносили пленку полимера так, чтобы его функциональные группы составляли с группами подкладки донорно-акцепторные пары. Затем адгезионную связь нарушали и определяли знак заряда поверхности полимера и подкладки. На основании анализа полученных результатов был составлен ряд функциональных групп. Этот ряд имеет большое сходство с приведенным выше донорно-акцепторным рядом функциональных групп.

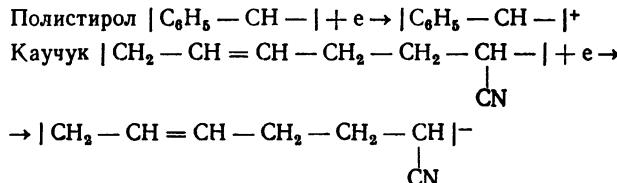


Комбинируя определенные группы ряда, можно предсказывать знак заряда поверхностей после нарушения адгезии. Примером являются систе-

мы: стекло — полистирол и полистирол — нитрильный каучук. Заряжение поверхностей после отрыва полистирола от стекла может быть изображено следующим образом:



Заряжение поверхностей после отрыва полистирола от нитрильного каучука может быть представлено так:



Фиксация доноров или акцепторов на поверхности может осуществляться путем поверхностного модифицирования или путем прививки. Подобные приемы не изменяют свойств вещества в объеме, но существенным образом влияют на его адгезионную способность. Комбинируя различные функциональные группы по принципу донорно-акцепторного ряда в согласии с электронной теорией адгезии, можно получать заданные величины адгезии. Комбинируя группы гидроксил—гидроксил, гидроксил—карбоксил, гидроксил—карбонил, можно получать высокую адгезию. Для получения адгезива с универсальными свойствами выгодно иметь в его молекуле набор функциональных групп, занимающих крайние положения в ряду.

Наиболее интересным примером является прививка полимера с адгезионно-активными функциональными группами на поверхность инертного полимера, каким является, например, политетрафторэтилен (ПТФЭ). Благодаря своим замечательным качествам — химической инертности и хорошим диэлектрическим свойствам ПТФЭ является незаменимым материалом в ряде областей химической и радиотехнической промышленности. Однако трудности, связанные с отсутствием адгезионной способности, ограничивают его применение. Большое число исследований, посвященных модификации ПТФЭ с целью сообщения адгезионной способности, свидетельствует о важности этой проблемы.

В литературе описаны методы, связанные с воздействием на поверхность ПТФЭ сильных химических реагентов, таких, как расплав ацетата калия [20], натрий-нафталиновый комплекс [21], раствор металлического натрия в жидким аммиаке [22] и алоксипроизводных металлов 1, 2, и 3-й групп периодической системы [23]. Исследование с помощью ИК-спектроскопии ПТФЭ после обработки показало, что на его поверхности появляются такие функциональные группы, как  $\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CO}$ ,  $-\text{CH}_2$  и сопряженные двойные связи, что приводит к значительному возрастанию адгезионной способности ПТФЭ.

Другая группа работ, посвященных этому вопросу, связана с прививкой различных полимеров, обладающих хорошей адгезией к поверхности ПТФЭ. Для этого ее необходимо предварительно активировать. Это делается, например, с помощью облучения ПТФЭ  $\gamma$ -лучами. Прививка производится либо непосредственно при облучении, либо после облучения [24]. Для активирования поверхности ПТФЭ был использован также тихий электрический разряд [25]. Последующая прививка полиметилметакрилата приводит к некоторому повышению адгезии. Обработка поверхности активированным в разряде инертным газом также приводит к значительному повышению ее адгезионных свойств, что объясняется образованием на ней упрочненного слоя в результате удаления низкомолекулярных продуктов и образования попечных связей между молекулами (шиванием) [26].

Нами было показано, что хорошие результаты дает обработка поверхности ПТФЭ в тлеющем разряде [27]. В дальнейшем на поверхность можно прививать мономеры, обладающие адгезионно-активными группами. Прививка полимера производится при нагревании обработанной пленки в соответствующем мономере в запаянной ампуле при 80° С в течение нескольких часов.

Наряду с привитым полимером вблизи поверхности образуется не связанный с ней заполимеризованный слой так называемого гомополимера. Этот

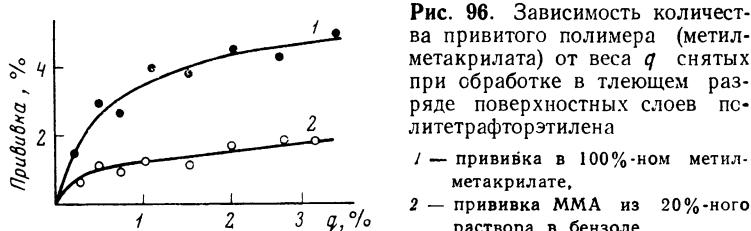


Рис. 96. Зависимость количества привитого полимера (метилметакрилата) от веса  $q$  снятых при обработке в тлеющем разряде поверхностных слоев политетрафорэтилена

1 — прививка в 100%-ном метилметакрилате,  
2 — прививка MMA из 20%-ного раствора в бензоле

слой может быть удален кипячением в течение 14—15 час в подходящем растворителе. После этого весовым методом определяется количество привитого полимера. В зависимости от условий прививки в жидкой фазе длина привитых цепей на поверхности полимера может меняться. На рис. 96 представлены кривые зависимости величины привитого полиметилметакрилата от убыли веса ПТФЭ при обработке в тлеющем разряде. Опыт показывает, что прививка после нагревания в мономере имеет место, только если в результате обработки в тлеющем разряде происходит потеря в весе. Последнее обстоятельство говорит о поверхностной деструкции ПТФЭ в разряде и удалении низкомолекулярных фракций. Следует отметить, что методами ИК-спектроскопии на поверхности ПТФЭ обнаружены следующие продукты деструкции:  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{COF}_2$ .

Молекулярный вес привитого полимера (т. е. длину его цепи) нельзя непосредственно определить. Однако оценка его величины может быть произведена, если принять во внимание, что молекулярные веса привитого и гомополимера одинаковы [28]. Молекулярный вес гомополимера  $M$  определяется по вязкости его разбавленных растворов и вычисляется по уравнению  $\eta' = 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,7}$  ( $\eta'$  — предельная величина вязкости) [29].

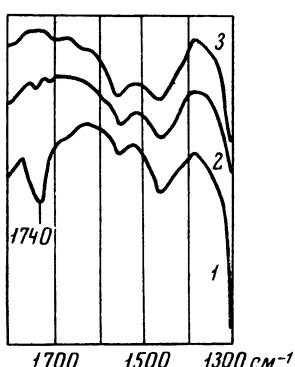


Рис. 97. ИК-спектры ПТФЭ после прививки на нем метилметакрилата

1 — ПТФЭ обработан до прививки в тлеющем разряде;  
2 — ПТФЭ обработан после тлеющего разряда гидрохиноном;  
3 — исходный ПТФЭ

Модификация производится не только из жидкой, но и из газовой фазы. Эффект прививки определяется методами ИК-спектроскопии (рис. 97). Пленку ПТФЭ, обработанную в тлеющем разряде, помещают в вакуумную кювету с окошками из КВг для записи спектра. После вакуумирования до  $10^{-5}$  мм рт. ст. производят впуск мономера, реагирующего с поверхностью ПТФЭ. Спектр записывают спустя час после приведения пленки в контакт с мономером, затем производят откачу газа до  $10^{-5}$  мм рт. ст. и вновь

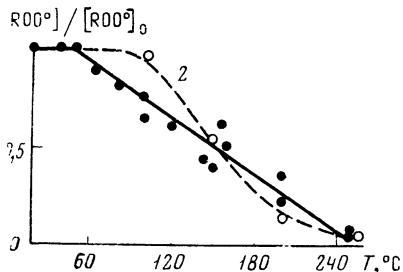


Рис. 98. Гибель свободных радикалов на поверхности ПТФЭ, предварительно облученной тлеющим разрядом, при нагреве на воздухе (1) и в вакууме (2)

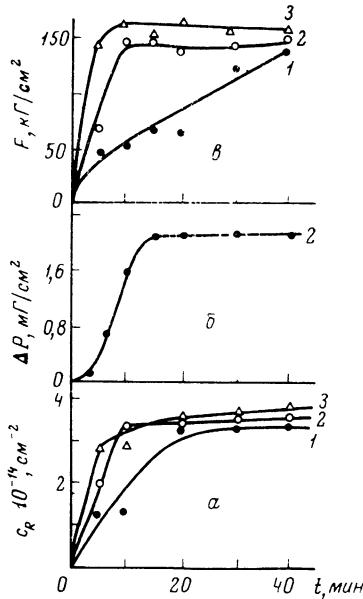
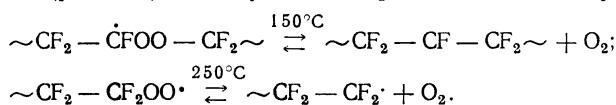


Рис. 99. Изменение концентрации  $c_R$  свободных радикалов на поверхности ПТФЭ, обработанного в тлеющем разряде (а), количества привитого мономера  $\Delta P$  (ММА) к ПТФЭ (б) и адгезии ПТФЭ с эпоксидной смолой (в) во времени

1—3 — различные режимы обработки в тлеющем разряде

записывают спектр. По мере откачки интенсивность характерной полосы поглощения групп привитого полимера вначале меняется, а затем достигает постоянных значений. Интенсивность полосы поглощения привитого полимера не изменяется и после промывки исследуемого образца в соответствующем растворителе. Так как описанные топохимические реакции протекают на поверхности ПТФЭ, предварительно обработанной в тлеющем разряде, то весьма важно выяснить, что является причиной ее активации.

Весьма обстоятельные исследования в этом направлении были проведены в работе [30]. Методом ЭПР было установлено, что в результате обработки в тлеющем разряде на поверхности ПТФЭ возникают свободные радикалы. Превращения их под влиянием внешних воздействий были тщательно изучены (рис. 98) и могут быть представлены следующей схемой:



В конечном счете на фторопласте возникают устойчивые перекисные радикалы, ответственные за адгезионную активность. Например, при взаимодействии метилметакрилата с радикалами пленки ПТФЭ, обработанной в тлеющем разряде, методом ИКС была обнаружена привитая полимеризация как из газовой, так и из жидкой фазы. Предварительная обработка гидрохиноном, взаимодействующим с радикалами, предотвращает привитую полимеризацию из газовой фазы (рис. 97). Это обстоятельство указывает на то, что прививка идет именно на перекисных радикалах.

Образование свободных радикалов на поверхности позволяет использовать не только методы привитой полимеризации с целью введения желаемых функциональных групп, но и методы реакций превращений радикалов на поверхности. В этих случаях не наблюдается образования новой границной фазы в виде привитого слоя. Соответствующие методы заключаются в обработке поверхности, содержащей перекисные радикалы, комплексом  $\text{LiAlH}_4$  (в результате чего на ней фиксируются гидроксильные группы).

Путем осуществления различных химических реакций на поверхности ПТФЭ могут быть получены группы C—ONO<sub>2</sub>, —CO, —COOH, —NH<sub>2</sub> и др.

Уже в результате обработки в тлеющем разряде поверхность ПТФЭ приобретает высокие адгезионные свойства за счет образования реакционно-способных перекисных радикалов (рис. 99). Так, например, ПТФЭ можно склеивать эпоксидной смолой. Прочность адгезионного соединения не уменьшается при длительной обработке в воде. Между перекисным радикалом и отверженной эпоксидной смолой образуется химическая связь, на что

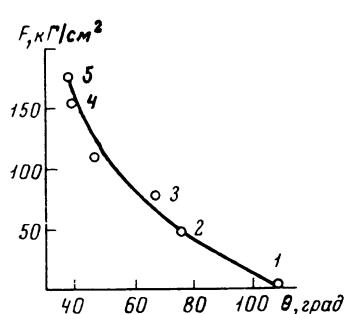


Рис. 100. Зависимость адгезии  $F$  эпоксидной смолы к модифицированной поверхности ПТФЭ от ее гидрофильности, характеризуемой краевым углом смачивания  $\theta$ . Точки соответствуют прививке различных адгезионно-активных групп к поверхности ПТФЭ

- 1 — исходный ПТФЭ;
- 2 — полистирол;
- 3 — полиметилметакрилат;
- 4 — поливинилацетат;
- 5 — поливиниловый спирт

указывает расходование радикалов при реакции эпоксидной смолы с перекисными радикалами обработанной поверхности ПТФЭ (табл. 28) и ИК-спектры межфазной поверхности.

В ряду привитых поверхностей адгезия изменяется в зависимости от рода функциональной группы. Одновременно изменяется и значение краевого угла  $\theta$  привитых поверхностей, причем величина адгезии коррелирует со степенью смачивания поверхности водой, что характеризуется краевым углом  $\theta$  (рис. 100).

Наиболее интересным экспериментальным фактом является возникновение интенсивной эмиссии электронов высокой энергии при нарушении адгезионной связи эпоксидной смолы с ПТФЭ, поверхность которого была ранее модифицирована. Эмиссия наблюдается также при нарушении адгезионной связи с поверхностью ПТФЭ, обработанной только в тлеющем разряде.

Таблица 28

Гибель свободных радикалов на обработанной в разряде поверхности ПТФЭ в результате воздействия различных сред, определяемая по интенсивности  $\mathcal{I}$  сигнала ЭПР

| Реагент                          | Время воздействия, час | $\mathcal{I}/\mathcal{I}_0$ , % |
|----------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| ММА, комнатная температура       | 24                     | 77                              |
|                                  | 120                    | 55                              |
| 80% MMA в бензole, 80° С         | 6                      | 1                               |
|                                  | 6                      | 56                              |
| Бензол, 80° С                    | 24                     | 87                              |
|                                  | 72                     | 78                              |
| 1%-ный спиртовой р-р гидрохинона | —                      | 90                              |
| Эпоксидная смола ЭД-5            | —                      | 90                              |

Энергия электронов, определенная по пробиванию препятствий (алюминиевой фольги), была равна 40—50 кэв.

Эти эксперименты указывают на то, что образование химической связи между ПТФЭ и эпоксидной смолой, регистрируемое методами ЭПР и ИК-спектроскопии, не находится в противоречии с основными положениями о

роли электрических сил в адгезии, поскольку эмиссия при нарушении адгезии рассматриваемых систем является наиболее убедительным подтверждением этой роли. В рассматриваемых случаях адгезии модифицированных поверхностей ПТФЭ можно различать эффекты, обусловленные локальными взаимодействиями в зоне контакта (химические реакции и реакции радикальных превращений, регистрируемые методами ИК-спектроскопии и ЭПР) и происходящими из них коллективными взаимодействиями, приводящими к образованию двойного электрического слоя, при нарушении которого наблюдается мощная эмиссия электронов, параметры которой определяются физическими методами.

### § 6. Химия адгезионных взаимодействий

Образование двойного электрического слоя на границе раздела диэлектриков обусловлено донорно-акцепторными взаимодействиями в зоне контакта [31]. В частности, при достаточно высокой плотности электризации, когда применима модель плоского конденсатора, сила адгезии на единицу площади, как уже отмечалось, пропорциональна квадрату поверхности плотности электризации  $\sigma$  и, следовательно, квадрату числа прореагировавших донорно-акцепторных пар  $n$ :

$$F = \frac{\sigma^2 h}{\epsilon} = \frac{(en)^2 h}{\epsilon}, \quad (6.2)$$

где  $e$  — элементарный заряд, величина  $n$  может обозначать также число электронов, перенесенных из одного тела в другое.

В реальных случаях, когда мы имеем две контактирующие поверхности, одна из которых насыщена донорными, а другая акцепторными центрами с концентрациями соответственно  $N_a$  и  $N_d$ , необходимо принимать во внимание химическую природу вступающих в адгезионный контакт дискретных донорно-акцепторных пар. Как было показано в главе IV, отношение числа прореагировавших пар  $n$  к общему числу донорно-акцепторных пар на поверхности дается выражением

$$\frac{n}{N_d - n} = \exp \left[ \frac{W_0 - e\beta V(n)}{kT} \right], \quad (6.3)$$

где  $W_0$  — теплота реакции;

$$V(n) = \frac{4\pi en}{d} \left[ \frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right] \quad (6.4)$$

и выражает разность потенциалов между минимумом потенциальных ям в донорном и акцепторном центрах, созданную полем уже прореагировавших пар ( $d_1$  и  $d_2$  — расстояние от поверхности раздела соответственно донорного и акцепторного центра;  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — диэлектрические проницаемости);  $\beta \approx 1$ .

Графическое решение этого уравнения для случая адгезионного взаимодействия активированной поверхности ПТФЭ с эпоксидной композицией с использованием экспериментальных данных ( $N_d$  — концентрация радикалов;  $W_0$  — энергия водородных связей) дает следующие значения числа донорно-акцепторных пар  $n$ , участвующих в образовании адгезионной связи при различной концентрации перекисных радикалов  $N_d$  на поверхности ПТФЭ:  $N_d, \text{ см}^{-2}$ :  $1 \cdot 10^{13}$ ;  $3 \cdot 10^{14}$ ;  $n, \text{ см}^{-2}$ :  $1 \cdot 10^{13}$ ;  $2 \cdot 10^{13}$ .

Отсюда следует, что в адгезионном взаимодействии могут принимать участие не более  $3 \cdot 10^{13}$  радикалов на  $1 \text{ см}^2$  поверхности. Это значение совпадает с данными ЭПР по изменению концентрации радикалов в случае контакта активированной поверхности ПТФЭ с эпоксидной композицией, циакрином и алюминием.

По величине  $n$  была подсчитана плотность зарядов двойного электрического слоя  $\sigma = ne$ , оказавшаяся равной  $4,8 \cdot 10^3 \text{ CGSE}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ремик. Электронные представления в органической химии. М., ИЛ, 1950, стр. 45.
2. М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 102.
3. А. Н. Праведников. Проблемы физической химии, вып. 2. М., Госхимиздат, 1959, стр. 5.
4. А. Н. Теренин. Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции». Изд-во МГУ, 1957, стр. 206.
5. N. J. Narrick. J. Phys. Chem., **64**, 1110 (1960); Phys. Rev. Letters, **4**, 222 (1960).
6. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 443.
7. А. В. Киселев, В. Н. Лыгин. Усп. химии, **31**, 351 (1962).
8. О. С. Молчанова, И. В. Гребенщиков. ЖОХ, **12**, 587 (1942).
9. Н. Г. Ярославский. ЖФХ, **24**, 68 (1950); А. Н. Сидоров. ЖФХ, **30**, 995 (1956).
10. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова. Докл. АН СССР, **124**, 617 (1959).
11. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 221.
12. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, Г. А. Сокolina. ФТТ, **3**, 1999 (1961).
13. Ф. А. Сапегин. Комбинированный каучукоперхлорвиниловый клей для приклеивания резиновых подошв. М., изд. ЦНТИ легкой пром., 1961.
14. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 191.
15. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, Б. В. Дерягин. Докл. АН СССР, **129**, 149 (1959).
16. N. Stuart. Die struktur des freien Molekül. Berlin, 1952; В. Ф. Киселев. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., «Наука», 1970.
17. H. Freundlich. Kapillarchemie. Leipzig, 1934; Сб. «Прогресс электрохимии поверхностных соединений» (под ред. А. Н. Фрумкина). М., «Наука», 1969.
18. М. Гущ. Сб. «Коагуляция коллоидов». М., ОНТИ, 1936, стр. 119; Л. Полинг. Общая химия. М., «Мир», 1964; Г. А. Мартынов. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 17.
19. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, А. М. Поляков, Г. А. Сокolina, Н. Н. Стефанович. Коллоидн. ж., **26**, 200 (1964).
20. А. Я. Королев. Сб. «Клей и технология склеивания». М., Оборонгиз, 1960, стр. 35.
21. E. R. Nelson, R. J. Kilduff, A. A. Benderly. Ind. Engng. Chem., **50**, 329 (1958); A. A. Benderly. J. Appl. Polymer Sci., **6**, 221 (1962).
22. J. Skeist. Plastics Technol., **2**, 458 (1956); A. P. Curd. Англ. пат. 924833 (1963).
23. D. G. Gluck. Пат. США 3067078 (1960).
24. A. C. Chapiro. J. Polimer. Sci., **34**, 481 (1959); J. Dobo, A. Somogyi, T. Czvikovszky J. Polymer. Sci., **C2**, 1173 (1964).
25. В. В. Кориашк, К. К. Мозгова, Т. М. Бабчинцев. Докл. АН СССР, **151**, 1332 (1963).
26. H. Schanhorn, R. H. Hansen. J. Appl. Polymer Sci., **11**, 1461 (1967).
27. Н. Н. Стефанович, Н. А. Кротова. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1967, стр. 421; N. A. Krotova, N. N. Stephanowitsch. 5 Congrèse international de la Detergenica. Barcelona, 1968.
28. В. А. Карагин, П. В. Козлов, Н. А. Платов, И. И. Конорева. ВМС, **1**, 14 (1959); H. Solue, K. Matzusaki, H. Kamagata, A. Ishida. J. Polymer. Sci., **C2**, 415 (1963).
29. А. И. Виленский, Э. Э. Вирлич, Н. Н. Стефанович, В. А. Радице, Т. Н. Владыкина, Н. А. Кротова. Пластические массы, № 10, 43 (1971). A. Shapiro, G. Palma. J. Appl. Polymer. Sci., **10**, 955 (1966).
30. Н. Н. Стефанович, В. А. Радице, А. И. Виленский, Т. Н. Владыкина, Н. А. Кротова. Докл. АН СССР, **199**, 150 (1971).
31. Б. В. Дерягин, В. П. Смилга. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 97.

## Г л а в а VII

### СЛИПАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

#### § 1. Введение

Явления склеивания и слипания разнородных полимеров и высокомолекулярных соединений и их самослипание играют важную роль во многих технически важных технологических процессах. Поэтому они заслуживают особыго рассмотрения.

При контакте двух полимеров могут наблюдаться три случая.

1. Диффузия вследствие теплового движения цепных молекул как целого может привести к размыванию границы раздела (контакта) с образованием слоя смешивания толщиной, превосходящей размеры цепных молекул. Этот случай отвечает полной взаимной растворимости или совместимости обоих полимеров. Впрочем, одной совместимости еще мало, нужна также достаточная трансляционная подвижность цепных молекул. Даже при контакте двух одинаковых полимеров, когда, очевидно, нельзя говорить о несовместимости, поверхность контакта может сохраняться, и, как следствие, адгезия будет низка, если подвижность молекул и их сегментов мала.

2. Подвижность сегментов (при трансляционной подвижности цепей в целом) способна при наличии определенной степени совместимости обоих полимеров размыть поверхность раздела (или контакта в случае одинаковых полимеров) на ограниченную глубину. При этом возрастание адгезии будет также весьма велико.

И в первом, и во втором случаях разрыв соединения будет по своей природе отвечать когезионному разрушению, теряя адгезионный характер.

3. При полной несовместимости или при крайне малой подвижности цепей и их сегментов поверхность контакта двух полимеров может неопределенно долго сохранять первоначальный дискретный характер, не размываясь. Сопротивление нарушению контакта носит чисто адгезионный характер, в основном определяясь зарядом образующегося двойного слоя, за исключением случаев (довольно редких), когда адгезия превышает когезию хотя бы одного из полимеров. Эти исключения возможны, если плотность зарядов двойного слоя весьма велика вследствие наличия большого числа полярных функциональных групп с донорными или акцепторными свойствами.

Таким образом, адгезия несовместимых полимеров определяется в основном действием электростатических сил.

Впервые роль диффузии сегментов цепей полимеров в процессах самослипания была указана Марком и Юзефовичем [1] и Дерягиным и Кротовой [2]. Позднее роль диффузии в слипании разнородных полимеров была изучена в большой серии работ Воюцкого и сотр. [3]. Независимо одним из авторов книги было предпринято исследование [4], впервые давшее строгое доказательство связи между совместимостью полимеров и диффузионными явлениями, а также их определяющей роли в процессах слипания и самослипания полимеров и повышения прочности связи за счет перехода адгезии в когезию.

## § 2. Факторы, влияющие на прочность адгезионной связи между полимерами

Для решения вопроса о характере адгезионной связи твердых тел весьма показательной является форма адгезиограммы. Влияние скорости отрыва оказывается очень мало в том случае, если адгезионная связь обусловлена явлениями диффузии. Если же адгезионная связь имеет электростатическую природу, на адгезиограмме обычно представлены три ясно выраженные участка (см. рис. 22). С этой точки зрения были проанализированы адгезиограммы целого ряда полимеров (клей типа БФ, полиуретаны, полиамиды, полимеры винилового ряда, каучуки, гуттаперча, эфиры целлюлозы и др.). Выяснилось, что адгезиограммы отрыва пленок некоторых полимеров не только от стекла и металлов, но и от резин на основе натрийбутадиенового каучука и нитрилакрилового каучука обнаруживают три ясно выраженные области. В других же случаях имеется только два участка, а участок III отсутствует (сдвинут в область очень высоких скоростей).

Одним из факторов, влияющих на форму адгезиограммы, является ширина исследуемого образца. Соответствующее влияние сводится к тому, что при увеличении ширины образца в средний участок адгезиограммы II смещается из области меньших скоростей в область больших скоростей  $v$ .

При этом все остальные характеристики адгезиограммы (величины работы адгезии участков I и III, угловой коэффициент среднего участка) не меняются.

Наблюдающиеся факты могут быть объяснены следующим образом: с уменьшением ширины образца увеличивается рассеяние силовых линий электрического поля, что приводит к уменьшению утечки зарядов под действием поля по механизму поверхностной электропроводности. Вследствие этого у узких образцов участок II перемещается влево, так как при тех же скоростях отрыва утечка зарядов узких (1—3 мм) образцов значительно меньше, чем у широких образцов (5 мм и выше). С дальнейшим увеличением ширины образцов рассеяние силовых линий исчезает и краевые эффекты уже перестают влиять на форму адгезиограммы.

Далее на электрическую природу адгезии указывает наличие электронной эмиссии при отрыве. Скорость эмиттируемых при отрыве электронов может дать представление о величине разности потенциалов двойного электрического слоя в момент разряда, так как электроны разгоняются полями, существующими в зазоре между разъединяемыми поверхностями. По скорости эмиттируемых электронов можно из экспериментальных данных и кривой Пашена рассчитать работу отрыва  $A_p$  и сравнить ее с величиной экспериментально измеренной работы  $A_s$  (табл. 29).

Таблица 29

**Работа отрыва  $A$  пленок полимеров от различных поверхностей и скорость  $v$  электронов, эмиттируемых в процессе отрыва ( $p=10^{-4}$  мм рт. ст.,  $v=1$  см/сек)**

| Подкладка                       | $v$ , эв          | $A_s$ , эрг/см <sup>2</sup> | $A_p$ , эрг/см <sup>2</sup> |
|---------------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Перхлорвинил                    |                   |                             |                             |
| Латунь                          | $2,45 \cdot 10^3$ | $2,45 \cdot 10^4$           | $1,04 \cdot 10^4$           |
| Стекло                          | $6,25 \cdot 10^3$ | $3,16 \cdot 10^4$           | $2,52 \cdot 10^4$           |
| Желатина                        | $1 \cdot 10^4$    | $3,16 \cdot 10^5$           | $2,82 \cdot 10^5$           |
| Резина СКБ (наполнитель каолин) | $2,5 \cdot 10^4$  | $1,59 \cdot 10^6$           | $5,63 \cdot 10^5$           |
| Полизобутилен                   |                   |                             |                             |
| Желатина                        | $1 \cdot 10^4$    | $3,56 \cdot 10^5$           | $3,17 \cdot 10^5$           |

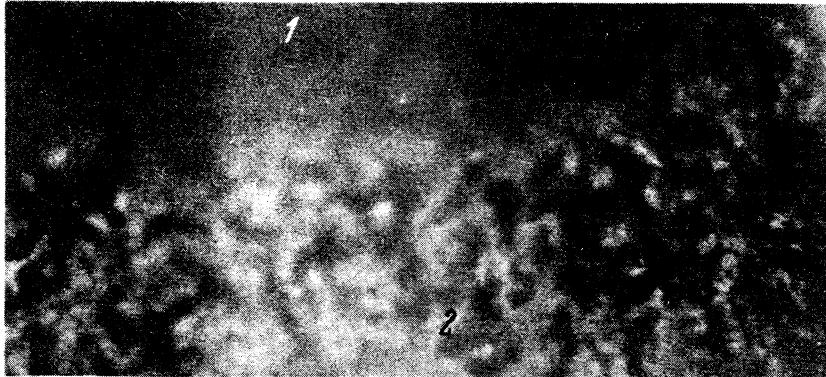


Рис. 101. Граница раздела парафина (1) и гуттаперчи (2) в адгезионном контакте (снимок в УФ-свете)

Следующим критерием наличия того или иного типа адгезионной связи может служить микроскопическое исследование поперечных срезов системы пленка — подкладка и наличие или отсутствие четкой границы раздела между двумя контактирующими объемами. При этом размывание границы раздела, очевидно, будет указывать на то, что образование адгезионной связи обусловлено диффузионными процессами в зоне контакта.

Исследовавшиеся системы могут быть подразделены на две большие группы. Первая группа характеризовалась электрическими явлениями при нарушении адгезионной связи: свечением в среднем вакууме, электронной эмиссией в высоком вакууме, наличием остаточного заряда на разъединенных поверхностях. У систем второй группы все эти явления отсутствовали.

Знак заряда поверхностей после разделения контакта определялся с помощью лампового электроскопа, причем во всех случаях наблюдалась следующая закономерность: поверхность, излучающая электроны при отрыве, несет отрицательный заряд, противоположная ей поверхность, не обнаруживающая эмиссии, несет положительный заряд. Исследование микроскопических срезов обнаруживало наличие четкой границы раздела между двумя объемами контактирующих веществ в системах первой группы.

В некоторых случаях, характерных для этих систем, при особо высокой адгезии расслаивание происходит по материалу подкладки.

Адгезиограммы систем второй группы не дают характерных изломов, и работа отрыва мало зависит от скорости.

Микроскопическое исследование срезов в этом случае обнаруживает размытость границы раздела. Все это приводит к заключению, что у систем второй группы адгезионная связь образована в результате процессов диффузии.

Что касается вопроса о прочности адгезионной связи, образованной тем или иным путем, то в общем можно сказать, что процессы диффузии в зоне контакта дают, как правило, более прочное соединение. Но и целый ряд систем первой группы дает не менее прочные соединения. Диффузионные процессы в зоне контакта характерны для систем полимер — полимер близкой полярности.

Важными методами анализа характера адгезионной связи полимеров являются прямые микроскопические исследования границы раздела двух полимеров при обычной и повышенной температуре. Уже при помощи этих простых методов можно установить, что получить сильное размывание границы раздела довольно трудно. Значительное размывание, порядка десятых долей миллиметра, можно получить только при термической обработке (сплавлении) контакта (например гуттаперча — парафин, рис. 101). Для исследования границы раздела нами был применен метод анализа при помощи люминесцентного микроскопа [5]. По точности и чувствительности

этот метод может быть сравнен только с методом меченых атомов [6], причем пометка при люминесцентном методе осуществляется люминофором. Метод исключительно хорош для исследования процессов, связанных с перемещениями и диффузией, однако имеет свои специфические ограничения.

При исследовании систем желатина — поливиниловый спирт и перхлорвинил —  $\beta$ -гуттаперча было обнаружено наличие резкой границы раздела. После отрыва разъединяемые поверхности полимеров несли заряды противоположного знака. Поверхность желатины в контакте с поливиниловым спиртом является донором электронов, так же как и поверхность перхлорвина в контакте с гуттаперчей. Адгезиограммы обеих систем обнаруживают характерную скоростную зависимость.

Пленка гуттаперчи, образованная на парафине и затем подвергавшаяся термообработке, сплавляется с ним, причем граница раздела сильно размывается (рис. 102). При отрыве электрические явления отсутствуют. Зависимости работы отрыва от скорости не наблюдается.

При аутогезии, т. е. слипании образцов одного и того же полимера — натурального каучука наблюдается также исчезновение границы раздела с течением времени. Характерно, однако, что во всех случаях контакта полимеров в начальной стадии контакта возникает двойной электрический слой. На это указывает как заряжение разъединяемых поверхностей, так и явление электронной эмиссии с отрицательно заряженной поверхности. В дальнейшем двойной электрический слой некоторых систем может сохраняться неопределенно долго, у других же он размывается и практически исчезает в результате процессов диффузии.

Для исследования поверхностей раздела полимеров удобно также использовать метод наблюдения люминесценции в отраженных УФ-лучах.

Предварительно при свете кварцевой лампы исследовали свечение полимеров различного типа и подбирали контрастные по характеру свечения пары. Люминесценцию в отраженных ультрафиолетовых лучах обнаруживали все исследуемые нами полимеры, а именно каучук натуральный и синтетический, гуттаперча, перхлорвинил, сополимеры СКС и СКН, а также парафин.

Из этих полимеров равными способами приготавляли двухслойные пленки: нанесением раствора одного полимера на твердую пленку другого или путем образования твердой двухслойной пленки в результате первоначального контакта раствора двух полимеров. Для гуттаперчи применяли термообработку.

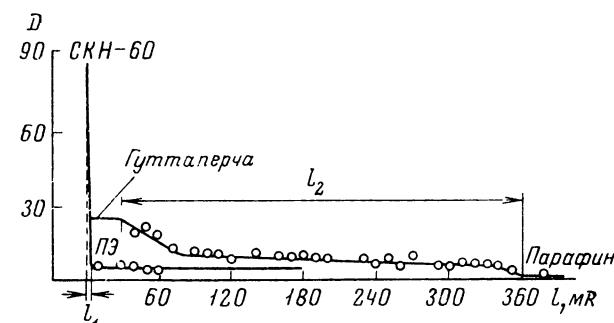


Рис. 102. Размывание зоны контакта  $l$  двух полимеров. Фотометрирование срезов, параллельных границе раздела, с помощью люминесцентного фотометра. Системы: гуттаперча — парафин ( $l_2$ ) и нитрильный каучук — полиэтилен ( $l_1$ ) ( $D$  — оптическая плотность среза)

Из полученных двухслойных пленок приготавлялись микроскопические препараты (поперечные срезы). Препараты помещали на предметное стекло без применения какой-либо посторонней среды и исследовали в ультрафиолетовом свете при помощи биологического микроскопа МБ-3 с микрофотонасадкой. Источником УФ-лучей служила лампа СВДШ-250, для цветной фотографии применяли пленку Агфа-колор. Фотографирование производили без употребления специальных светофильтров. Кроме того, препарат под

люминесцентным микроскопом снимали на черно-белую пленку с целью последующей обработки снимка при помощи микрофотометра. При анализе данных обнаружено, что вид препарата в обычном и люминесцентном микроскопах неодинаков, причем последний позволяет обнаруживать тонкие детали структуры.

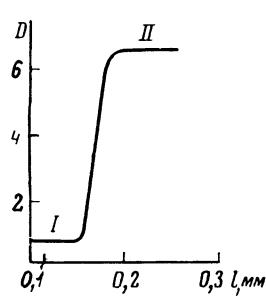


Рис. 103. Размывание зоны контакта при адгезии парафина и каучука СКБ:  
I — СКБ; II — парафин

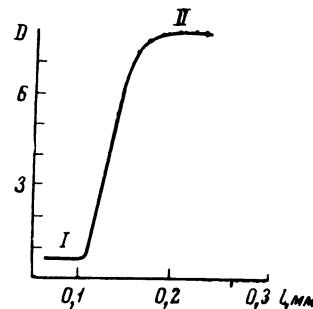


Рис. 104. Размывание зоны контакта при адгезии каучука СКБ и перхлорвиналила:  
I — СКБ; II — перхлорвинил

Диапозитивы черно-белых снимков промеряли при помощи микрофотометра. Для осуществления измерений на снимке промеряли также и шкалу объект-микрометра, снятую при том же увеличении.

На полученных графиках по углу наклона фотометрической кривой определяли ширину зоны размывания. Как правило, неполярные полимеры

Таблица 30

Ширина зоны диффузионного размывания границы раздела  $l$  при контакте двух полимеров

| Полимеры в адгезионном контакте   | $l, \text{мм}$           |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Парафин — сополимеры СКН и СКС    | $6 \cdot 10^{-2}$        |
| Гуттаперча — сополимеры СКН и СКС | $1 \cdot 10^{-3}$        |
| СКБ — натуральный каучук          | Граница раздела исчезает |
| СКБ — перхлорвинил                | $1 \cdot 10^{-3}$        |

близкого строения дают довольно широкую полосу размывания (см., например, рис. 103 и 104). Комбинации, в которых хотя бы один компонент обладает полярными группами, дают обычно четкую границу раздела (табл. 30).

### § 3. О роли диффузии полимерных цепей в механизме слипания и самослипания полимеров

Наиболее характерной особенностью явлений самослипания каучуков и других полимеров является рост сил прилипания со временем контакта. Для интерпретации наблюдаемой кинетики самослипания были привлечены два механизма: макроскопический механизм увеличения суммарной площади истинного контакта за счет релаксации и пластичного течения в зоне контактных напряжений [2] и микроскопический (молекулярный) механизм диффузионного переплетения цепей соприкасающихся полимеров, приводящий к увеличению сцепления на соответствующих участках до значения, отвечающего когезии, вследствие исчезновения физической границы раздела [1].

Так как с увеличением подвижности цепей и их сегментов возрастают также и релаксационные явления, то для обоих механизмов скорости обуслов-

ленных ими процессов возрастания сцепления обоих тел должны сходным образом меняться в зависимости от температуры и рода полимера. Поэтому проведенные в начале исследования автогезии не позволяли однозначно установить удельное значение обоих механизмов — молекулярно-цепного и релаксационно-механического. В работе [4] сделана попытка выяснить относительное значение обоих механизмов на основе привлечения двух новых идей.

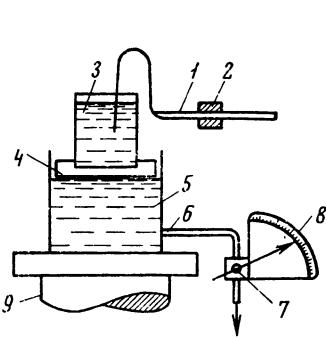


Рис. 105. Установка для нанесения на нити пленок заданной толщины методом слива

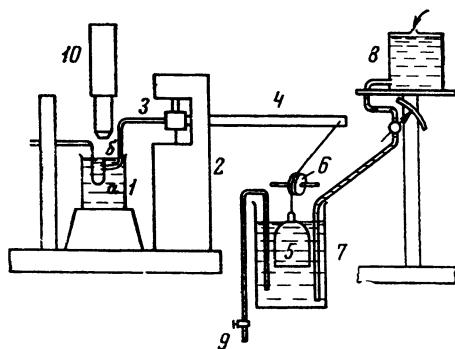


Рис. 106. Схема прибора для измерения силы самослипания методом скрещенных нитей

Первая идея состоит в измерении сил прилипания двух скрещенных нитей, покрытых пленками исследуемого полимера различной толщины, включая весьма малые ( $10^{-6}$  см). При малых толщинах пленок роль их деформации и релаксации незначительна, площадь контакта крайне мала, а поэтому оба механизма — макроскопический и микроскопический, лежащие по предположению в основе кинетики автогезии, не должны проявляться в противоположность случаю достаточно толстых пленок.

Вторая идея состоит в том, чтобы исследовать тем или иным методом прилипание не только одинаковых полимеров (каучуков), но и различных их комбинаций (пар), сопоставляя полученные значения прилипания с показателями совместимости каучуков.

Специфично высокие значения прилипания для определенных пар и их параллелизм со степенью совместимости будут указывать на роль молекулярного диффузионного механизма автогезии и адгезии полимеров. Наоборот, при релаксационном механизме прилипание не должно коррелировать с совместимостью.

Для исследования самослипания пленок различных толщин разных типов каучуков методом скрещенных нитей была использована методика, разработанная одним из авторов и Малкиной [4] и несколько модифицированная Москвитиным и Футран [5]. Пленки наносили на кварцевые нити из растворов по методу слива, предложенному в работе [6]. Нити погружали в бензольный раствор каучука, который затем сливался с определенной скоростью. Прибор для нанесения пленки, представленный на рис. 105, состоит из следующих частей: кварцевой палочки 1 (жестко закрепленной в штативе 2) с нитью, на которую наносится пленка исследуемого каучука, пробкового поплавка 4, на которомочно установлен стакан 3 с раствором исследуемого каучука, и сосуда с водой 5, установленного неподвижно на стойке 9.

Сосуд 5 опорожняли при помощи трубки 6, снабженной микрокраном 7. Поворот крана в градусах отмечали на шкале 8 при помощи стрелки, прикрепленной к ручке крана. Благодаря этому можно установить требуемую скорость истечения воды из сосуда 5, а следовательно, и скорость перемещения стаканчика с раствором каучука относительно неподвижной нити 1. Толщина пленки, остающейся на кварцевой нити, зависит от скорости опускания стакана с раствором.

Для исследования применяли кварцевые нити диаметром 150—200 мк, т. е. сравнительно толстые, так как силы самослипания каучуков очень высоки. Нити вытягивали перед каждым опытом, что исключало загрязнение их поверхности.

Время сушки нитей после нанесения на них пленки каучука составляло 30 или 60 мин в зависимости от толщины нанесенной пленки.

Толщину слоя полимера  $h$ , нанесенного на нить, рассчитывали по формуле [7]

$$h = 1,33 \dots r \left( \frac{\eta u}{\sigma} \right)^{2/3} C, \quad (7.1)$$

где  $h$  — толщина пленки, см;  $r$  — радиус нити, см;  $\eta$  — вязкость раствора, пз;  $u$  — скорость слива раствора каучука, см/сек;  $\sigma$  — поверхностное натяжение, дин/см;  $C$  — объемная концентрация каучука.

На рис. 106 приведена схема прибора, на котором проводили опыты по определению силы самослипания. Две свежевытянутые кварцевые нити диаметром ~150 мк устанавливали в стакане 1. Нить  $a$  устанавливали вертикально и укрепляли толстым концом неподвижно в штативе; нить  $b$  устанавливали горизонтально. Таким образом, угол встречи нитей составлял 90°. Нить  $b$  укреплена в специально сконструированном штативе 2, главной частью которого является крутильный подвес без трения; он представляет собой металлический кубик 3 с отверстием для кварцевой палочки и с зажимным винтом. Кубик укреплен в стойке двумя накрест поставленными стальными пластинками. Такое крепление исключает одновременно все три поступательных перемещения и два вращения, оставляя только одну степень свободы — вращения вокруг вертикальной оси, проходящей через центр стойки. Рычаг 4 соединен с грузом 5 струной, перекинутой через латунный блок 6, имеющий минимальное трение. При отклонении рычага в одну сторону в силу наличия упругого крепления создается момент вращения в сторону, обратную этому отклонению. В зависимости от опораживания или заполнения сосуда 7 водой, поступающей из верхнего резервуара 8 по трубке, груз 5 опускается или поднимается, приводя в движение связанную с ним нить  $b$ . Подачу воды в суда регулируют при помощи микрокрана 9.

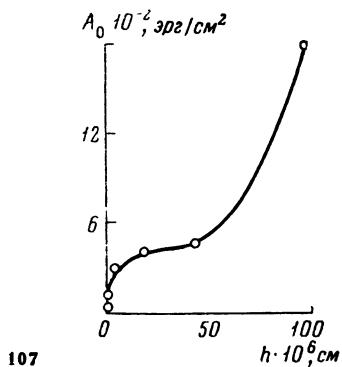
При сливе воды из сосуда 7 через нижнюю трубку с краном нить  $b$ , прида в движение, приходит в соприкосновение с нитью  $a$  и отклоняет ее на некоторое (точно определенное) расстояние от положения равновесия. По истечении некоторого времени контакта, в силу подъема груза 5 (при заполнении сосуда из верхнего резервуара) нить  $b$  отклоняется в обратном направлении. Сила прилипания между кварцевыми нитями, покрытыми пленками полимеров, заставляет нить  $a$  отклоняться от положения равновесия, следуя за движением нити  $b$ . Подобная установка дает возможность очень медленно и плавно увеличивать силу, стремящуюся оторвать одну нить от другой. Наблюдения за отклонением нити  $a$  от ее положения равновесия производят при помощи отсчетного микроскопа 10, имеющего окуляр-микрометр и нониус, при помощи которых фиксируется величина смещения нитей. Для придания прибору устойчивости и во избежание искажения результатов опыта под влиянием сотрясений он был установлен на амортизирующую подставку. Диаметр кварцевых нитей определяли после нанесения пленки.

Согласно теории [8]

$$N = - \frac{2\pi \sqrt{r_1 r_2}}{\sin \omega} A_0, \quad (7.2)$$

где  $N$  — сила прилипания<sup>1</sup>;  $r_1$ ,  $r_2$  — радиусы нитей;  $A$  — удельная работа отрыва, отнесенная к единице площади;  $\omega$  — угол между нитями.

<sup>1</sup> В формуле (7.2) предполагается, что  $N$  соответствует точечному контакту, поэтому значения  $A_0$ , вычисляемые из этой формулы для случая толстых пленок с заметной площадью контакта, являются условными.



107

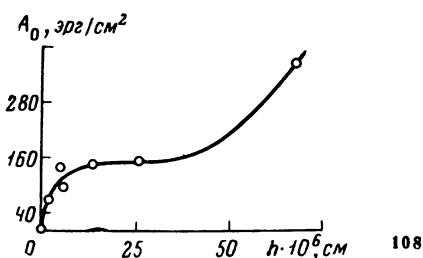
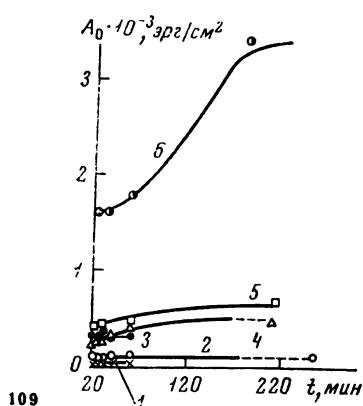


Рис. 108. Зависимость энергии самослипания  $A_0$  от толщины пленки  $h$  синтетического натрийбутадиенового каучука.  
Время контакта 60 мин



109

Рис. 109. Зависимость энергии самослипания  $A_0$  пленок НК от продолжительности контакта  $t$

Толщина пленки  $n \cdot 10^{-6}$ , см:  
 1 — 0,31; 4 — 16,7;  
 2 — 1,20; 5 — 41,9;  
 3 — 2,81; 6 — 94,0

При  $\omega = 90^\circ$  получим

$$N = 2\pi \sqrt{r_1 r_2} A_0. \quad (7.3)$$

Таким образом, из формулы (7.3) может быть рассчитана удельная работа прилипания  $A_0$ .

Силу взаимодействия исследуемых полимеров определяли в динах прямым отсчетом по числу делений окулярного микрометра в силовых единицах.

Коэффициент жесткости нити, покрытой пленкой полимера, определяли по принципу сравнения двух периодов колебания:  $T_0$  — для свободного и  $T_1$  — для связанного маятника, как описано ранее [4]. Зная коэффициент жесткости нити и определяя цену деления окулярной шкалы микроскопа при помощи объект-микрометра, выражают цену деления окулярной шкалы в динах.

Первая часть работы была посвящена исследованию влияния толщины пленки и времени контакта на энергию самослипания различных каучуков. Объектами исследования в данном случае были выбраны натуральный каучук и синтетический натрийбутадиеновый каучук. Полученные результаты представлены на рис. 107 и 108.

Для выявления влияния толщины пленок на кинетику самослипания на рис. 109 приведена зависимость удельной энергии самослипания от продолжительности контакта для пленок НК различной толщины. Кривые показывают, что с увеличением толщины пленки в пределах от 0,01 до 1 мк наблюдается увеличение энергии самослипания. При этом в интервале толщин от 0,1 до 0,5 мк энергия самослипания не зависит от толщины (плато на кривых рис. 107 и 108). Рост энергии прилипания в интервале от 0 до 0,1 мк, по-видимому, связан с возрастанием ван-дер-ваальсовых сил молекуллярного взаимодействия между пленками каучу-

ка, которое прекращается, когда толщина слоя полимера превысит радиус молекулярного действия. Рост энергии прилипания при толщинах  $>0,5 \text{ мк}$  имеет другое происхождение — он связан с облегчением образования площадок контакта при более толстых пленках, легче деформируемых. Образование же площадок контакта создает условия для явления релаксации напряжений и коалесценции соприкасающихся пленок. При толщинах пленок до  $0,5 \text{ мк}$  увеличение времени контакта незначительно влияет на энергию самослипания каучуков.

Различие кинетики прилипания толстых и тонких пленок каучуков можно объяснить тем, что при нанесении на кварцевые нити тонких пленок ( $<0,5 \text{ мк}$ ) контактная деформация весьма мала и одновременно весьма мала площадь контакта. В этом случае сила прилипания в основном определяется молекулярным притяжением, зависящим, согласно формуле (7.3), от кривизны поверхностей, поскольку контакт близок к точечному; влияние же площади контакта, процессов релаксации и переплетения цепей в нем незначительно.

Наоборот, при более толстых пленках площадь контакта приобретает значительную протяженность, и в этом случае могут оказаться процессы переплетения соседних цепей вследствие их внутримолекулярного броуновского движения, а также релаксация и увеличение за ее счет площади контакта. В результате кинетика самослипания кварцевых нитей, покрытых толстыми пленками полимеров, приобретает характер, близкий к кинетике самослипания на плоских поверхностях значительной площади контакта. Описанный метод позволяет также количественно выявлять различия автогезии различных полимеров как в области молекулярного прилипания, так и в области проявления кинетики самослипания.

Для решения вопроса, какой из двух механизмов — релаксационный или диффузионный превалирует при значительной площади контакта двух полимеров, был поставлен ряд опытов по изучению адгезии различных каучуков друг к другу. Чтобы избежать влияния сил электростатического происхождения на величину адгезии, которые, как известно, обычно преобладают над молекулярными силами при расслаивании, мы характеризовали адгезию величиной силы, необходимой для сдвига одной части образца относительно другой. Образцы представляли собой тканевые полоски размером  $5 \times 10 \text{ см}$ . Ширина шва, на который наносили раствор полимера, составляла  $1 \text{ см}$ . Количество сухого вещества, нанесенного на  $1 \text{ см}^2$  площади образца, равнялось  $0,03 \text{ г/см}^2$ , причем один полимер наносили на одну полоску, а другой полимер — на другую. После полного удаления растворителя полоски дублировали и помещали под груз  $40 \text{ Г/см}^2$  на  $5 \text{ мин}$ , после чего производили испытание образцов. Каждое испытание проводили не менее чем на пяти образцах и брали среднее значение.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие высокополимеры: натуральный каучук, СКС-30, СКН-26, СКБ, бутилкаучук и наирит. По приведенной выше методике была исследована как автогезия этих полимеров, так и адгезия их друг к другу. Полученные результаты сопоставляли с данными по совместимости этих полимеров с их полярностью. О совместимости полимеров судили по литературным данным [10—13], основанным в большинстве случаев на изучении механических свойств, а также определяли совместимость полимеров, пользуясь следующей методикой.

Растворы различных полимеров, приготовленные в одном и том же растворителе, сливали вместе. Смесь растворов тщательно перемешивали и за ней вели наблюдение. Если смесь растворов по истечении определенного периода времени расслаивалась, считалось, что полимеры не совмещаются. В качестве наиболее простого и четкого показателя совместимости принималось, наконец, сходство полярностей обоих образцов.

Результаты испытаний представлены в табл. 31, где наличие совместимости отмечается знаком +, несовместимости —, причем верхний знак

Таблица 31  
Корреляция между адгезией и совместимостью

| Объекты исследования | Сопротивление сдвигу, кГ/см <sup>2</sup> |         |        |        |      |                   |
|----------------------|--|---------|--------|--------|------|-------------------|
|                      | нату-<br>рального<br>каучука             | наирита | СКС-30 | СКН-26 | СКБ  | бутил-<br>каучука |
| Натуральный каучук   | +  | +       | —      | —      | +    | —                 |
|                      | —  | —       | —      | —      | +    | —                 |
|                      | ⊖  | ⊕       | ⊖      | ⊕      | ⊕    | ⊕                 |
| Наирит               | 3,20                                     | 1,60    | 1,32   | 0,10   | 1,14 | 1,44              |
|                      | +  | —       | —      | —      | —    | —                 |
|                      | —  | —       | ⊕      | ⊕      | ⊖    | ⊖                 |
| СКС-30               | ⊖  | ⊕       | ⊖      | —      | —    | —                 |
|                      | 1,60                                     | 2,0     | 0,58   | 1,00   | 0,30 | 1,08              |
|                      | +  | —       | —      | —      | +    | —                 |
| СКН-26               | —  | —       | —      | —      | —    | —                 |
|                      | —  | —       | —      | —      | —    | —                 |
|                      | ⊖  | ⊕       | ⊖      | ⊖      | ⊖    | ⊖                 |
| СКБ                  | 0,10                                     | 1,00    | 0,30   | 0,48   | 0,28 | 0,62              |
|                      | +  | —       | +      | —      | —    | —                 |
|                      | +  | —       | —      | —      | —    | —                 |
| Бутилкаучук          | ⊕  | ⊖       | ⊕      | ⊖      | ⊕    | ⊕                 |
|                      | 1,14                                     | 0,30    | 0,60   | 0,28   | 0,54 | 0,58              |
|                      | —  | —       | —      | —      | —    | —                 |
|                      | ⊕  | ⊖       | ⊕      | ⊖      | ⊕    | ⊕                 |
|                      | 1,44                                     | 1,08    | 0,80   | 0,62   | 0,58 | 0,36              |
|                      | —  | —       | —      | —      | —    | —                 |

соответствует определению совместимости в растворах, нижний же, при наличии двух знаков, соответствует указаниям, приведенным в литературе. Помимо этого, если оба каучука неполярны или оба полярны, то ставился знак  $\oplus$ , если один неполярен, а другой полярен, то ставился знак  $\ominus$ .

Измеряемое сопротивление сдвигу, являющееся выбранной нами мерой адгезии, можно представить в виде произведения:

$$T_{12} = S_{12}\tau_{12}, \quad (7.4)$$

где  $S_{12}$  — площадь истинного или молекулярного контакта 1-го и 2-го полимеров;  $\tau_{12}$  — их истинное удельное сопротивление сдвигу.

Мы видим, что  $T_{12}$  зависит как от механических свойств контактирующих образцов через посредство  $S_{12}$ , так и от их специфического взаимодействия, определяющего величину  $\tau_{12}$ . В результате этого в общем случае должна получаться сложная картина.

Более простая и характерная картина может, однако, получиться для сочетания таких полимеров, для которых один из сомножителей в уравнении (7.4) будет меняться мало по сравнению с другим. Допустим сначала, что сильнее варьирует  $S_{12}$ . Так как  $S_{12}$  будет удовлетворять условиям

$$S_{11} \geq S_{12} \geq S_{22},$$

где  $S_{11}$  и  $S_{22}$  — означают площадь истинного контакта между тождественными образцами, причем образец 1 предполагается более мягким, чем образец 2, то в этом случае  $T_{12}$  в уравнении (7.4) будет иметь зна-

чение, не выходящее заметно за пределы интервала  $T_1$ ,  $T_2$ . При этом, если предположить контакт упругим и подчиняющимся формуле Герца, а модули упругости обоих образцов не слишком сильно отличающимися по порядку, то  $S_{1,2}$ , а следовательно, и  $T_{1,2}$  будут лежать близко к средним арифметическим соответствующих величин  $S_{1,2}$ ,  $S_{2,2}$  и  $T_{1,1}$ ,  $T_{2,2}$ .

Если же предполагать, что модули упругости сильно различаются или что контакт определяется пластической деформацией, то  $S_{1,2}$ , а следовательно, и  $T_{1,2}$  будут близки к значениям, соответствующим контакту более мягкого образца с себе подобным, т. е.  $S_{1,2} \approx S_{1,1}$ ,  $T_{1,2} \approx T_{1,1}$ . Во всяком случае, независимо от механических свойств обоих образцов,  $S_{1,2}$  и  $T_{1,2}$  никогда не могут выходить из пределов интервалов соответствующих значений  $S_{1,1} \div S_{2,2}$  и  $T_{1,1} \div T_{2,2}$ .

Иначе обстоит дело, если для рассмотренных комбинаций контактирующих образцов  $\tau_{1,2}$  варьирует значительно сильнее, чем  $S_{1,2}$ . Здесь следует различать два возможных случая. Если основное значение для величины  $\tau_{1,2}$  имеет диффузия и переплетение цепей обоих полимеров, тем легче осуществляемые, чем ближе природа обоих полимеров друг к другу, то очевидно, что  $\tau_{1,2}$  будет изменяться параллельно с совместимостью обоих полимеров, и при отсутствии совместимости  $\tau_{1,2}$  может быть значительно меньше не только по сравнению с  $\tau_{2,2}$ , но и по сравнению с  $\tau_{1,1} < \tau_{2,2}$ .

При этом должен наблюдаться параллелизм между совместимостью и отношением  $\tau_{1,2}/\tau_{1,1}$ , как, например, в случае натурального каучука и СКН-26 (см. табл. 31). Если же основное влияние на  $\tau_{1,2}$  оказывает взаимодействие зарядов двойного электрического слоя на границе обоих образцов, то значения  $\tau_{1,2}$  могут превосходить не только  $\tau_{1,1}$ , но и  $\tau_{2,2}$ ; параллелизм же значений отношения  $\tau_{1,2}/\tau_{1,1}$  и совместимости должен отсутствовать (например, СКБ + бутилкаучук).

Если обратиться к табл. 35, то легко заметить, что для случая адгезии бутилкаучука к другим полимерам  $T_{1,2}$  всегда больше, чем  $T_{1,1}$ . Это указывает на отсутствие заметного влияния диффузионных процессов и говорит о возможном влиянии как площади контакта, так и двойного электрического слоя. Если исключить из табл. 32 рассмотренный случай бутилкаучука, то сочетание всех остальных каучуков обнаруживает ясный параллелизм  $T_{1,2}$  с совместимостью полимеров 1 и 2.

При заведомой несовместимости всегда  $T_{1,2} < T_{1,1}$ , наоборот, что указывает на роль диффузионного механизма. Этот вывод подкрепляется особенно убедительно наличием корреляции между величинами  $T_{1,2}/T_{1,1}$  и совместимостью соответствующих каучуков, как видно из табл. 36.

При этом наиболее четкую корреляцию без каких-либо исключений отношение  $T_{1,2}/T_{1,1}$  обнаруживает с показателем совместимости, основанным на принципе сходства полярностей у обоих каучуков. Когда оба каучука неполярны или оба полярны  $T_{1,2}/T_{1,1} > 1$ , когда один из них полярен, другой неполярен  $T_{1,2}/T_{1,1} < 1$ .

Другие показатели совместимости не всегда коррелируют с отношением  $T_{1,2}/T_{1,1}$ . Однако при этом обращает на себя внимание то, что подобные выпадения из общей корреляции всегда одновременно сопровождаются противоречием соответствующих показателей совместимости между собой, что указывает на их сомнительность в ряде случаев. Следовательно, поверхностная совместимость каучуков, характеризуемая их адгезионным сопротивлением сдвигу, определяется надежней всего по признаку сходства их полярностей. Однако бутилкаучук выпадает из этого правила. В случае бутилкаучука и СКН-26  $T_{1,2}/T_{2,2}$  существенно больше единицы, что можно объяснить специфической адгезией за счет двойного электрического слоя или ван-дер-ваальсовых сил. В остальных случаях для бутилкаучука  $T_{2,2} > T_{1,2} > T_{1,1}$ , что можно объяснить влиянием механических свойств на инстинктуальную площадь контакта.

Большой вклад в изучение диффузионно-контролируемого процесса слипания полимеров внесен Воюцким [14] и его школой, перенесшим

Таблица 32

Корреляция между сопротивлением сдвигу  $T$  ( $\text{кГ/см}^2$ ) адгезионных соединений различных каучуков и их совместимостью

| Объекты исследования | $T_{11}$ | $T_{22}$ | $T_{12}$ | $T_{12}/T_{11}$ | Совместимость каучуков |                        |                        |
|----------------------|----------|----------|----------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                      |          |          |          |                 | в растворе             | по литературным данным | по сходству полярности |
| Наирит + НК          | 2,00     | 3,20     | 1,60     | 0,80            | +                      | +—                     | —                      |
| СКС-30 + НК          | 1,04     | 3,20     | 1,82     | 1,27            | +                      | +—                     | +                      |
| СКН-26 + НК          | 0,48     | 3,20     | 0,10     | 0,20            | —                      | —                      | —                      |
| СКБ                  | 0,54     | 3,20     | 1,14     | 2,11            | +                      | +                      | +                      |
| СКС-30 + наирит      | 1,04     | 2,00     | 0,58     | 0,55            | —                      | —                      | —                      |
| СКН-26 + наирит      | 0,48     | 2,00     | 1,00     | 2,08            | —                      | —                      | +                      |
| СКБ + наирит         | 0,54     | 2,00     | 3,30     | 0,55            | —                      | —                      | —                      |
| СКН-26 + СКС-30      | 0,48     | 1,04     | 0,30     | 0,62            | —                      | —                      | —                      |
| САБ + СКС-30         | 0,54     | 1,04     | 0,60     | 1,11            | —                      | +—                     | +                      |
| СКН-26 + СКБ         | 0,48     | 0,54     | 0,28     | 0,58            | —                      | —                      | —                      |
| Бутилкаучук + НК     | 0,36     | 3,20     | 1,44     | 4,00            | —                      | —                      | +                      |
| Бутилкаучук + наирит | 0,36     | 2,00     | 1,08     | 3,00            | —                      | —                      | —                      |
| Бутилкаучук + СКС-3  | 0,36     | 1,04     | 0,80     | 2,22            | —                      | —                      | +                      |
| Бутилкаучук + СКН-2  | 0,36     | 0,48     | 0,62     | 1,72            | —                      | —                      | —                      |
| Бутилкаучук + СКБ    | 0,36     | 0,54     | 0,58     | 1,61            | —                      | —                      | +                      |

представление Марка и Юзефовича [1] о роли переплетения цепей полимеров в самослипании на случай слипания разнородных полимеров. Идущий в этом случае процесс на ранней стадии определяется понижением свободной энергии системы за счет исчезновения в результате размытия поверхности раздела обоих полимеров. Этот процесс идет за счет свободной поверхностной энергии границы раздела. Конечные стадии процесса идут только за счет энтропии смещения. Промежуточная стадия идет по смешанному механизму. Самой ранней стадией является установление молекулярного контакта — взаимное «смачивание». Движущей силой этого процесса является убыль свободной энергии системы, равная

$$W = S(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}),$$

где  $S$  — площадь молекулярного контакта.

В случае обычных жидкостей  $S$  быстро достигает предела, в случае же полимеров этот процесс определяется скоростью релаксации напряжений. Как указывает Воюцкий [15], известное влияние на прочность слипания может оказывать диффузия полимерных цепей вдоль поверхности, приводящая к противостоянию активных функциональных групп обоих поверхностей. Однако движущая сила этого процесса определяется убылью свободной энергии, т. е. действием сил притяжения тех же функциональных групп, поэтому неправильно было бы переоценивать здесь роль теплового движения цепей или их сегментов. Здесь имеем в действительности дело с диффузией в направляющем поле внешних сил. В случае тождественных полимеров поверхность молекулярного контакта в первой стадии после его установления сохраняет физические отличия от поверхностей, мысленно проведенных внутри объема фаз. Эти отличия, связанные в первую очередь с той ориентацией цепей, которая имелась у поверхностей полимера до контакта, будут постепенно исчезать. Движущая сила этой стадии будет определяться убылью (в конечном счете до нуля) свободной энергии поверхности контакта, которую можно обозначить через  $S\sigma_{11}$ .

Большой практический интерес представляет зависимость процесса слипания полимеров от полярности, молекулярного веса и строения обоих полимеров, а также от температуры. Не имея возможности обсуждать эти вопросы, мы отсылаем читателя к оригинальным статьям, обзорам и монографиям Воюцкого и его последователей [14, 16]. Отметим только некоторые основные итоги работ в этом направлении.

1. О ходе диффузионного слипания или сваривания можно судить либо косвенно по прочности сцепления либо непосредственно с помощью оптических [19], электронно-оптических [20] и изотопно-индикаторных [17, 18] методов. Прогрессирующее утолщение переходного диффузионного слоя было обнаружено и прослежено на ряде систем.

2. Взаимная диффузия облегчается, если оба полимера неполярны и не имеют боковых цепей или оба полярны. В последнем случае совместимость, очевидно, обеспечивается за счет взаимодействия полярных групп.

3. Согласно работе [16], при фиксированном времени контакта работа расслаивания растет с понижением молекулярного веса полимера  $M$ , приблизительно обратно пропорционально  $M^*$ .

4. Установлена связь между временем достижения когезионной прочности и молекулярными характеристиками полимерных цепей: среднеквадратичным расстоянием между концами цепи и коэффициентом диффузии макромолекул.

5. Доказательство наличия переходного слоя, образующегося в гетерогенных смесях полимеров в результате диффузии макромолекул или их сегментов, было получено Айвазовым [21]. Для этого им были использованы методы определения механических и диэлектрических потерь и метод ЯМР параллельно с методами микроскопии и рентгенографии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. Josefowitz, H. Mark. Ind. Rub. World, **106**, 33 (1942).
2. Б. В. Дерягин. Н. А. Кротова. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 242.
3. С. С. Воюцкий, Ю. Л. Марголина. Усп. химии, **18**, 449 (1949).
4. Б. В. Дерягин, А. Д. Малкина. Коллоидн. ж., **12**, 431 (1950).
5. Н. И. Москвитин, М. Футран, Б. В. Дерягин. Докл. АН СССР, **105**, 758 (1955).
6. Б. В. Дерягин и др. Труды II Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 96, 149; Труды ИФХ АН СССР, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 61.
7. Б. В. Дерягин. Докл. АН СССР, **39**, 11 (1943).
8. Б. В. Дерягин. ЖФХ, **6**, 1306 (1935); Колл. З., **69**, 195 (1934).
9. С. С. Воюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко. Докл. АН СССР, **105**, 1000 (1955).
10. B. J. Habgood. Inst. Rub. Ind. Trans., **13**, 136 (1937).
11. G. KlebsatTEL. Ind. Rub. World, **102**, 33 (1941).
12. Н. Ф. Комская. Кандидатская диссертация. М., МХТИ, 1955.
13. И. В. Бородина, А. К. Никитин. Технические свойства советских синтетических каучуков. М., Госхимиздат, 1952.
14. С. С. Воюцкий. Легкая промышленность, № 1, 42 (1953); Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960.
15. С. С. Воюцкий, В. Е. Гуль, Чунь Инь-си, В. Л. Вакула. ВМС, **4**, 285 (1962).
16. Н. С. Кореневская, В. В. Лаврентьев, С. М. Ягнятинская, В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий. ВМС, **8**, 1247 (1966); А. М. Васенин, В. К. Громов, В. Л. Вакула, С. С. Воюцкий. Сб. «Адгезия полимеров». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 52, 58.
17. F. Bieske, W. M. Cashin, P. Debye. J. Chem. Phys., **20**, 1950 (1952).
18. С. Е. Бреслер, Г. М. Захаров, С. В. Кириллов. ВМС, **3**, 1072 (1961).
19. Л. П. Морозова, Н. А. Кротова. Докл. АН СССР, **115**, 747 (1957); Коллоидн. ж., **20**, 59 (1958); Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 45.
20. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий. ВМС, **7**, 696 (1965); А11, 394 (1969); А. Н. Каменский, В. Ф. Мальцев, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий. ВМС, **A12**, 574 (1970).
21. А. Б. Айвазов. Кандидатская диссертация. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970.

## Г л а в а VIII

### ПРИЛИПАНИЕ ВЫПУКЛЫХ ТЕЛ И ПОРОШКОВ

#### § 1. Введение

Рассмотрим теперь силы, сопротивляющиеся разделению двух твердых тел (например шариков) при неплоскостном контакте между ними. Силы прилипания отличаются формально от сил трения тем, что представляют собой сопротивление взаимному перемещению двух «соприкасающихся» тел в направлении, нормальном к поверхности контакта, в то время как силы трения оказывают сопротивление тангенциальному перемещению, т. е. скольжению. Поэтому вполне возможно и целесообразно построить классификацию явлений прилипания, аналогичную классификации явлений трения.

Так, прежде всего следует различать статическое прилипание, измеряемое силой минимально необходимой для отрыва с предельно малой скоростью, и прилипание кинетическое, измеряемое силой, необходимой для отрыва с конечной скоростью, зависящей от последней и неодинаковой на разных стадиях процесса увеличения зазора между обоими телами. Помимо этого, подобно разновидностям режимов трения, зависящим от толщины и природы смазочной прослойки, следует рассматривать прилипание сухое, жидкостное и граничное. Сухое прилипание имеет место, когда соприкасающиеся тела находятся в вакууме или газообразной среде и в зоне контакта отсутствует адсорбция и капиллярная конденсация.

Жидкостное прилипание, по аналогии с жидкостным трением, может быть сопоставлено только с кинетическим, но не статическим прилипанием, соответствующим процессу разделения двух твердых тел при таких зазорах, когда влияние внешней жидкой или газообразной среды на сопротивление этому процессу может быть выведено на основе одних только уравнений гидродинамики вязкой жидкости без учета природы и молекулярных взаимодействий обоих тел.

В противоположность этому граничное прилипание соответствует зазору такой малой толщины, при которой свойства промежуточной прослойки отличаются от ее объемных свойств и зависят от природы ограничивающих ее фазовых поверхностей раздела. При очень малых зазорах поведение этой прослойки может настолько измениться, приблизившись к поведению твердого тела, что появится статическое прилипание. Возможны и такие промежуточные случаи, когда при приложении малой отрывающей силы будет иметь место медленное увеличение зазора соответственно кинетическому прилипанию, а при нагрузке большей некоторого порога произойдет разрыв в промежуточной прослойке, т. е. картина будет близко соответствовать статическому прилипанию. Впрочем, и в случае граничной смазки, по-видимому, очень часто, если не в большинстве случаев, имеет место аналогичная ситуация.

Следует наряду с этим подчеркнуть и существенное различие между явлениями кинетического трения и прилипания. В первом случае возможно стационарное состояние, соответствующее движению с постоянным по толщине зазором. Во втором случае стационарное состояние при разделении двух твердых тел, очевидно, невозможно. Квазистационарный процесс отрыва возможен только при отслаивании гибких пленок (глава III и приложение I) и качении.

Интересно отметить, что так называемое трение качения в идеальном случае, когда деформацией соприкасающихся поверхностей в зоне контакта можно пренебречь, по существу должно быть отнесено к разряду явлений прилипания, так как в этом случае отсутствуют явления скольжения и имеет место только последовательное «отлипание» участков касания. В большинстве реальных случаев, как известно, в результате контактной деформации качение сопровождается явлениями проскальзывания между соприкасающимися участками поверхностей и потому должно быть отнесено к смешанному случаю, характеризующемуся одновременным наличием сил трения и прилипания.

Под статическим трением по существу разумеют две разные вещи: или минимальную силу, необходимую для «трогания с места», т. е. для того чтобы началось непрерывное скольжение, или некоторую силу, меньшую этого рубежного значения и соответствующую определенному, весьма малому смещению, не прогрессирующему со временем (предварительные смещения), и являющуюся функцией этого смещения. Под статическим прилипанием мы будем понимать всегда только минимальную силу, необходимую для отрыва.

Существенное различие между явлениями статического трения и прилипания состоит и в том, что отрыв в противоположность сдвигу можно в принципе осуществить равновесно обратимым процессом за возможным исключением случаев, когда в результате контакта перед отрывом успели произойти явления срашивания за счет рекристаллизации или поверхностной миграции атомов<sup>1</sup>. Необратимость, сопровождающая гистерезис, может также иметь место при наличии капиллярной конденсации в зоне контакта. В этом случае отлипание должно сопровождаться разрывом капиллярно-сконденсированной пленки. Однако раздвижение до разрыва может и в этом случае происходить совершенно равновесно и обратимо. Конечно, строго равновесное проведение отрыва, т. е. раздвижение соприкасающихся тел, может требовать такой большой затраты времени, что практически оно будет неосуществимо. При отрыве в газообразной среде, как мы видели в главе III, равновесность процесса отрыва может нарушаться за счет электростатического взаимодействия зарядов разделяемых поверхностей. Медленность разведения, при которой заряды будут успевать разряжаться так быстро, что «перенапряжение» будет избегнуто, практически вряд ли осуществима. Однако, производя отрыв в присутствии источника ионизации (например радиотория) между однородными телами, можно действие электрических сил устраниć, как показал ряд авторов.

Равновесности отрыва в жидкой среде может препятствовать вязкость последней. Однако так как влияние вязкости (как будет показано дальше при рассмотрении кинетического прилипания) обратно пропорционально квадрату кривизны поверхностей, а статическое прилипание, как мы увидим, — только первой степени кривизны, то при разделении малых частиц или тонких нитей влияние вязкости можно сделать весьма малым.

Во всяком случае независимо от легкости практической реализации имеется полная возможность говорить о силах равновесного прилипания, используя для их расчета термодинамические рассуждения. При этом, если сила равновесного взаимодействия  $N$  определена в функции зазора  $h$  между поверхностями в месте наибольшего сближения, то под статическим прилипанием мы должны разуметь максимальное значение силы  $N$ . В случаях, когда сила молекулярного притяжения  $N$  монотонно спадает (что имеет всегда место при сухом прилипании), максимальное значение  $N$  будет соответствовать значениям  $h$ , близким к нулю.

<sup>1</sup> Впрочем, следует отметить в качестве поразительного и пока что необъяснимого факта образование мостиков между двумя кристаллическими поверхностями, разделенными зазором. Такое «дистанционное» спекание наблюдалось, однако, только при высоких температурах [1].

При прилипании друг к другу твердых частиц в жидких средах явления взаимодействия за счет сил молекулярного притяжения могут осложняться наличием расклинивающего давления тонких слоев жидкостей, открытым и исследованным одним из нас [2]. Одной из причин этого эффекта служит отталкивание двойных слоев ионов, расположенных у границы раздела твердая частица — жидкость. Эти явления лежат в основе устойчивости и коагуляции коллоидов и потому должны быть рассмотрены совместно.

## § 2. Термодинамическая теория прилипания при «выпуклом» контакте

Излагаемая теория, развитая одним из авторов [3], имеет своей основной целью выявить зависимость силы прилипания от геометрической формы поверхностей вблизи зоны контакта. Решение этой задачи позволило представить силу прилипания как произведение двух множителей: множителя, зависящего от природы обоих тел и промежуточной среды между ними (а также толщины ее в наиболее тонком месте), и множителя, зависящего только от кривизны обеих поверхностей и взаимной ориентировки главных нормальных сечений одной поверхности относительно другой. В простейшем случае контакта двух шариков этот множитель формы зависит только от их радиусов. Полученная формула ценна тем, что позволяет, определив силу прилипания для одного случая, пересчетом находить ее для прилипания частиц совершенно иной формы и других размеров. Таким образом, эту теорию прилипания можно применять к большому числу практически важных случаев (прилипание частиц порошков, грунтов и почв, аэрозолей, коагуляция золей и суспензий, слипание волокон и нитей). Следует подчеркнуть, что развитая теория носит феноменологический (по существу термодинамический) характер, так как в ней не делается никаких специальных предположений о природе и закономерностях сил взаимодействия сближенных участков поверхностей, помимо их быстрого затухания с расстоянием и обратимо-равновесного характера. Именно этот характер теоретического рассмотрения и позволил крайне просто вывести весьма общую закономерность, выявляющую влияние формы частиц на прилипание. В то же время полученная формула сводит задачу о прилипании любых частиц к подсчету удельного прилипания (силы прилипания, отнесенной к единице площади двух плоских поверхностей, разделенных плоскопараллельным зазором, заполненным той же внешней

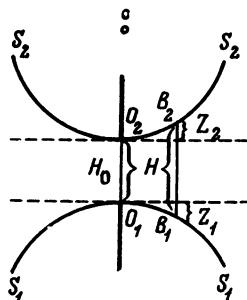


Рис. 110. Схема взаимодействия выпуклых тел

средой). Тем самым наша формальная теория не только не закрывает путь к молекулярной теории прилипания, но, наоборот, его облегчает, позволяя ограничиться более простым случаем. Особенно велико упрощение, когда речь идет о подсчетах взаимодействия поверхностей в присутствии двойных слоев ионов.

Следует отметить, что излагаемая теория совершенно одинаково приложима к взаимодействию под влиянием поверхностных сил любого рода, в том числе отталкивателевых, возникающих при перекрытии одинаковых

двойных слоев ионов, лишь бы радиус действия сил взаимодействия был значительно меньше радиусов кривизны обеих поверхностей.

Представим себе поверхности  $S_1S_1$  и  $S_2S_2$  (рис. 110) двух твердых тел, кратчайшее расстояние между которыми (молекулярного порядка), измеряемое отрезком  $o_1o_2$  общей нормали к поверхностям, обозначим через  $H_0$ . Необходимо предварительно изучить изменение расстояния  $H$  между противолежащими точками  $B_1$  и  $B_2$  обеих поверхностей, соседними с точками  $o_1$  и  $o_2$ . Отнесем первую (нижнюю) поверхность к прямоугольной системе координат, ось  $o_1z_1$  которой нормальна к поверхности, а оси  $o_1x_1$  и  $o_1y_1$  лежат в плоскостях главных нормальных сечений, кривизны которых обозначим через  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_1'$ . Аналогично вторую поверхность отнесем к прямоугольной системе, ось  $o_2z_2$  которой совпадает с ее нормалью, а оси  $o_2x_2$  и  $o_2y_2$  лежат в плоскостях нормальных сечений поверхности  $S_2S_2$ ; кривизны последних равны соответственно  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_2'$ .

Отбрасывая члены третьего порядка малости относительно  $x$  и  $y$ , рассматриваемых как малые первого порядка, имеем:

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= \frac{1}{2}\varepsilon_1 x_1^2 + \frac{1}{2}\varepsilon_1' y_1^2 \\ z_2 &= \frac{1}{2}\varepsilon_2 x_2^2 + \frac{1}{2}\varepsilon_2' y_2^2 \end{aligned} \right\}. \quad (8.1)$$

Расстояние  $H$ , очевидно, равно

$$H = H_0 + z_1 + z_2, \quad (8.2)$$

$x_2$  и  $y_2$  можно выразить через  $x_1$  и  $y_1$  с помощью формул поворота осей координат следующим образом:

$$x_2 = x_1 \cos \omega + y_1 \sin \omega; \quad y_2 = -x_1 \sin \omega + y_1 \cos \omega,$$

где  $\omega$  — угол между осями  $o_1x_1$  и  $o_2x_2$ .

Вставляя эти выражения в уравнение (8.1) и затем в (8.2), получаем:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \frac{1}{2}[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \cos^2 \omega + \varepsilon_2' \sin^2 \omega] x_1^2 + \frac{1}{2}[\varepsilon_1' + \varepsilon_2 \sin^2 \omega + \varepsilon_2' \cos^2 \omega] y_1^2 + \\ &+ [\varepsilon_2 - \varepsilon_2'] \cos \omega \sin \omega x_1 y_1. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Взяв новые оси координат  $o_1x$ ,  $o_1y$ , повернутые (вокруг оси  $o_1z_1$ ) относительно осей  $o_1x_1$ ,  $o_1y_1$  на определенный угол, можно в преобразованном к новым координатам выражении (8.3) уничтожить член, содержащий  $xy$ ; в результате будем иметь

$$H = H_0 + \frac{1}{2}\varepsilon x^2 + \frac{1}{2}\varepsilon' y^2. \quad (8.3a)$$

Кривые равной толщины  $H=\text{const}$  являются подобными концентрическими эллипсами с главными полуосями:

$$a_0 = \sqrt{\frac{2(H - H_0)}{\varepsilon}}; \quad b_0 = \sqrt{\frac{2(H - H_0)}{\varepsilon'}}. \quad (8.3b)$$

Пользуясь одним из инвариантов уравнения кривой второго порядка, мы имеем право написать

$$\varepsilon\varepsilon' = [\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \cos^2 \omega + \varepsilon_2' \sin^2 \omega][\varepsilon_1' + \varepsilon_2 \sin^2 \omega + \varepsilon_2' \cos^2 \omega] - [\varepsilon_2 - \varepsilon_2']^2 \cos^2 \omega \sin^2 \omega \quad (8.4)$$

или

$$\varepsilon\varepsilon' = (\varepsilon_1\varepsilon_1' + \varepsilon_2\varepsilon_2') + (\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_1'\varepsilon_2') \sin^2 \omega + (\varepsilon_1\varepsilon_2' + \varepsilon_1'\varepsilon_2) \cos^2 \omega. \quad (8.4a)$$

Вычислим теперь равнодействующую молекулярных взаимодействий обоих тел. Так как радиус действия молекулярных сил весьма мал, то свободную энергию  $U$  этого взаимодействия можно принять равной сумме свободных энергий взаимодействия  $dU$  всех противолежащих участков  $dS_1$  и  $dS_2$  обеих поверхностей, включая сюда же свободную энергию, заключенную в элементарном цилиндре с основаниями  $dS_1$  и  $dS_2$ , заполненном той фазой, которая находится в промежутке между обеими телами. Эта последняя часть свободной энергии может зависеть от особого состояния тон-

кого слоя этой (жидкой или газообразной) фазы в узком промежутке между твердыми поверхностями, излучающими интенсивное молекулярно-силовое поле.

Предполагая величину  $dU$  зависящей только от толщины  $H$  промежутка в данном месте и пропорциональной  $dS$  — площади соответствующих участков поверхностей  $S_1 S_1$  или  $S_2 S_2$  (это справедливо до тех пор, пока поперечники этих участков значительно превышают радиус молекулярных взаимодействий), мы для  $U$  должны написать

$$U = \iint f(H_0 + 1/2 \epsilon x^2 + 1/2 \epsilon' y^2) dx dy, \quad (8.5)$$

где  $f(H)$ , очевидно, представляет свободную энергию взаимодействия двух почти параллельных поверхностей, разделенных слоем некоторой фазы толщиной  $H$ , энергию, рассчитанную на единицу площади одной из поверхностей. Пределы интегрирования уравнения (8.5) ввиду резкого убывания функции  $f(H)$  с увеличением  $H$  можно взять бесконечными.

Вводя вместо  $x$  и  $y$  полярные координаты  $\rho$  и  $\nu$ , согласно соотношениям

$$x = \frac{\rho}{\sqrt{\epsilon}} \cos \nu; \quad y = \frac{\rho}{\sqrt{\epsilon'}} \sin \nu,$$

мы можем интеграл в уравнении (8.5) представить в виде

$$U = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty f(H_0 + 1/2 \rho^2) \frac{\rho d\rho d\nu}{\sqrt{\epsilon \epsilon'}}, \quad (8.5a)$$

или, приняв за переменную интеграции  $H = H_0 + 1/2 \rho^2$  и выполняя интеграцию по  $\nu$ ,

$$U = \frac{2\pi}{\sqrt{\epsilon \epsilon'}} \int_{H_0}^\infty f(H) dH, \quad (8.6)$$

где для  $\epsilon \epsilon'$  надо подставить выражение (8.4a).

Результирующая сила  $N$  взаимного притяжения обоих тел, очевидно, равна

$$N = -\frac{\partial U}{\partial(-H_0)} = -\frac{2\pi}{\sqrt{\epsilon \epsilon'}} f(H_0). \quad (8.7)$$

Здесь  $[-f(H_0)]$  — работа равновесного изотермического удаления на бесконечное расстояние поверхностей, первоначально отстоявших на  $H_0$  (рассчитывая работу на единицу поверхности).

Если работа эта положительна и, следовательно, выражает дефект свободной энергии сближенных поверхностей, то  $N$  будет выражать силу отталкивания.

Полная сила прилипания (та сила, которую нужно преодолеть при отрыве «соприкасающихся» поверхностей), соответствующая  $H_0=0$ , равна

$$N_0 = -\frac{2\pi}{\sqrt{\epsilon \epsilon'}} f(0), \quad (8.8)$$

где  $f(0)$  можно представить в следующем виде:

$$f(0) = [\sigma_{12} - \sigma_{13} - \sigma_{23}]. \quad (8.8a)$$

Здесь  $\sigma_{12}$  — свободная энергия единицы поверхности раздела фаз 1 и 2 (двух твердых тел),  $\sigma_{13}$  — свободная энергия единицы поверхности ( $S_1 S_1$ ) раздела одного твердого тела и фазы 3, отделяющей его от другого твердого тела; аналогичное значение имеет  $\sigma_{23}$ . Если фазы 1 и 2 тождественны по свойствам, то вместо  $\sigma_{12}$  мы получим  $\sigma_{11}$ , величину, равную в случае жидких фаз нулю. Мы примем, однако, что при соприкосновении двух твердых тел величина  $\sigma_{11}$  не равна нулю. Действительно, ряд теоретических соображений и опытных фактов говорит за то, что различия, существующие

между состоянием поверхностных и внутренних слоев твердых тел, не могут полностью исчезнуть при соприкосновении даже тождественных поверхностей; следовательно, поверхность раздела с энергией  $\sigma_{11}$  физически должна существовать и после соприкосновения. Благодаря этому величина  $[-f(0)]$  может быть значительно меньше, чем удвоенная поверхностная энергия  $2\sigma_{13}$ , измеренная по методу раскола твердого тела.

Применим теперь уравнение (8.8) к прилипанию двух шариков с радиусами  $r_1$  и  $r_2$  из одинакового материала в воздухе или вакууме (случай, изученный экспериментально Брадлеем [4]).

Полагая  $\epsilon = \epsilon_1 = 1/r_1$ ;  $\epsilon_2 = 1/r_2$ , мы из уравнения (8.8) получим уравнение для силы прилипания двух шаров

$$N_0 = -2\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} f(0) = 2\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} (2\sigma_{13} - \sigma_{11}), \quad (8.9)$$

тождественное уравнению Брадлея, если вместе с последним положить разность  $\sigma_{13} - \sigma_{11}$ , равной «поверхностной энергии» шариков  $\sigma$ . Брадлей вывел указанное уравнение, предполагая определенный закон действия молекулярных сил (обратно пропорционально некоторой степени расстояния) и определенное минимальное расстояние между центрами молекул.

Приводим преимущества изложенного выше вывода: 1) крайняя простота; 2) отсутствие специальных предположений относительно закона молекулярных притяжений и эффективного диаметра молекул; 3) получение с его помощью гораздо более общего уравнения (8.7) без всяких громоздких вычислений; 4) возможность ввести в расчет влияние промежуточной среды (жидкой или газообразной); 5) более правильная интерпретация величины  $\sigma = \sigma_{13} - \sigma_{11}$  (разности свободных поверхностных энергий).

В качестве другого частного случая уравнения (8.7) вычислим силу прилипания двух круговых цилиндров с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , соприкасающихся боковыми поверхностями, оси которых составляют между собой угол  $\omega$  (случай  $\omega = \pi/2$  соответствует опытам Томлинсона [5] над сцеплением кварцевых нитей). В данном случае

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0; \quad \epsilon_2 = \frac{1}{r_1}; \quad \epsilon_1 = \frac{1}{r_2}.$$

Из уравнений (8.7) и (8.4) мы получаем

$$N_0 = -\frac{2\pi \sqrt{r_1 r_2}}{\sin \omega} f(0). \quad (8.10)$$

Выражаемая этим уравнением зависимость силы прилипания от угла  $\omega$  легко может быть проверена экспериментально.

Если силы, стремящиеся разделять слипшиеся частицы (например, силы тяжести), пропорциональны их массам, следовательно, кубам линейных размеров, то, так как, согласно уравнению (8.9) силы прилипания пропорциональны линейным размерам, частицы с радиусами, меньшими определенной величины, сплиннутся, а с большими — будут разъединены. Соответствующий критический радиус для сферических частиц легко вычислить из уравнения (8.9).

Развитая теория может быть применена не только к случаям прилипания, позволяющим в частности, свести измерение соответствующих разностей свободных поверхностных энергий к изменениям некоторой силы, но и к случаям, когда величина  $N$  отрицательна и, следовательно, фаза 3 стремится разъединить прилегающие поверхности.

В этом случае собственно никакого прилипания нет, а  $N$  обозначает силу, необходимую для того, чтобы, преодолевая отталкивание, сблизить поверхности до расстояния  $H_0$ , в частности до  $H_0=0$ .

Этот случай соответствует наличию положительного «расклинивающего давления».

Вообще, как было указано выше, развитая теория и полученные в итоге результаты приложимы к любому случаю взаимодействия выпуклых поверхностей под влиянием поверхностных сил. В частности, приведенные формулы были применены в теории устойчивости и медленной коагуляции лиофобных коллоидов и супензий, основанной в свою очередь на ионно-электростатической теории расклинивающего действия, пренебрегающей «сольватационными» эффектами [6].

### *О влиянии сил прилипания на контактные деформации*

Изложенная теория пренебрегает деформациями соприкасающихся тел в зоне контакта. Рассмотрим вопрос о том, насколько изменяются результаты, если учесть эти деформации.

Учет контактных деформаций мы будем вести на основе известных из теории упругости уравнений Герца. Однако так как теория Герца не учитывает сил молекулярного дальнодействия между соприкасающимися поверхностями, то речь должна идти по существу о синтезе теории Герца и теории молекулярного прилипания. Точное разрешение этой задачи встречает огромные трудности. Поэтому ограничимся рассмотрением двух предельных случаев, как всегда более простых, чем общая задача.

Первый предельный случай имеем, когда при наличии более или менее значительной контактной деформации за счет внешней нагрузки  $P_1$  влияние сил прилипания конечного радиуса действия носит характер малой поправки к уравнениям Герца.

Второй предельный случай имеем, когда контактная деформация весьма мала ввиду достаточной жесткости тел и малости внешней нагрузки  $P_1$ .

В первом случае мы определим, насколько изменится (уменьшившись) за счет сил прилипания внешняя нагрузка  $P_1$ , соответствующая данной площади контакта  $S$ . Во втором случае мы оценим, насколько изменится (увеличившись) за счет сил прилипания площадь контакта  $S$ .

Выпишем предварительно уравнения теории Герца<sup>2</sup>, которые нам понадобятся для указанной цели.

Как известно, при наличии некоторой нагрузки  $P$  поверхности двух тел в месте контакта сплющиваются, и результирующая площадь соприкосновения  $S$  ограничена эллипсом с полуосами  $a$  и  $b$  и эксцентриситетом

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}.$$

Обозначим через  $\alpha$  относительное сближение центров тяжести обоих тел (следует при этом иметь в виду, что деформированные части обоих тел составляют небольшую долю всего их объема), последовавшее после первого соприкосновения в некоторой точке.

Введем «упругий фактор»  $\delta$ , равный

$$\delta = \frac{3\pi}{4} (\vartheta_1 + \vartheta_2), \quad (8.11)$$

где  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  выражаются через константы упругости Ламе  $\lambda$  и  $\mu$  уравнениями

$$\vartheta_1 = \frac{\lambda_1 + 2\mu_1}{4\pi\mu_1(\lambda_1 + \mu_1)}; \quad \vartheta_2 = \frac{\lambda_2 + 2\mu_2}{4\pi\mu_2(\lambda_2 + \mu_2)}. \quad (8.11a)$$

Пусть далее  $C$  представляет «геометрический фактор» следующего вида:

$$C = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{K + L}{A + B}, \quad (8.12)$$

---

<sup>2</sup> См., например, работы [7] и [8], откуда мы и заимствуем большинство обозначений.

где

$$K = \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{(1+\xi)[\xi(1+\xi-e^2)]^{1/2}}; \quad (8.12a)$$

$$L = \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{(1+\xi)^{3/2}[\xi(1+\xi-e^2)]^{1/2}};$$

$$A + B = \frac{1}{2} (\varepsilon_1 + \varepsilon'_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon'_1). \quad (8.12b)$$

Наконец, пусть  $D$  есть следующая функция эксцентриситета:

$$D = \frac{1}{\pi} \mathcal{J},$$

где

$$\mathcal{J} = \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{[\xi(1+\xi)(1+\xi-e^2)]^{1/2}}. \quad (8.13)$$

По уравнениям Герца мы имеем

$$\alpha = \frac{P}{a} \delta D, \quad (8.14)$$

$$a^3 = P \delta C; \quad (8.15)$$

кроме того, очевидно,

$$S = \pi a^2 (1 - e^2)^{1/2}. \quad (8.16)$$

Из уравнений (8.15) и (8.16) следует

$$\frac{P}{a} = \frac{S}{\pi (1 - e^2)^{1/2}} \cdot \frac{1}{\delta C}. \quad (8.17)$$

Комбинируя уравнения (8.14) и (8.17), мы получаем

$$\alpha = \frac{S}{\pi (1 - e^2)^{1/2}} \cdot \frac{D}{C}, \quad (8.18)$$

наконец, из уравнений (8.15) и (8.16) следует

$$P = \left[ \frac{S}{\pi (1 - e^2)^{1/2}} \right]^{1/2} \frac{1}{\delta C}. \quad (8.19)$$

Уравнения (8.18) и (8.19) выражают относительное перемещение тела  $\alpha$  и нагрузку  $P$  через площадь соприкосновения  $S$ .

Потенциальная упругая энергия деформации, очевидно, равна  $U = \int P da$ , следовательно,

$$dU = P d\alpha, \quad (8.20)$$

где для  $P$  надо подставить его выражение из уравнения (8.19).

Сделаем теперь основное допущение, позволяющее легко учесть силы сцепления. Мы допустим, что наличие этих последних не меняет справедливости уравнений (8.18) и (8.20), но только давление теперь уже не будет равно внешней нагрузке, которую мы обозначим через  $P$ , а будет выражать некоторую фиктивную нагрузку, которая по-прежнему должна вычисляться по уравнению (8.19) и, следовательно, должна была бы действовать, чтобы при отсутствии сил сцепления вызвать сплющивание той же величины  $S$ .

Применим принцип возможных перемещений к тем перемещениям, которые произошли бы при изменении нагрузки, в результате которого величины  $\alpha$  и  $S$ , связанные условием (8.18), изменились бы соответственно на  $\delta\alpha$  и  $\delta S$ .

Выражая уравнением

$$P_1 \delta\alpha = \delta U + f_0 \delta S, \quad (8.21)$$

что виртуальная работа внешней нагрузки равна виртуальному изменению потенциальной (свободной) упругой энергии плюс виртуальная работа

$$(-f_0)(-dS) = f_0 \delta S,$$

затрачиваемая на преодоление сил прилипания, мы учитываем эти последние. При этом, очевидно,  $-f_0$  — работа разделения единицы поверхности<sup>3</sup> слипшихся тел должна иметь то же значение, что и величина  $-f(0)$  в уравнениях (8.8), (8.8а). Выражая  $\delta S$  через  $\delta\alpha$  с помощью уравнения (8.18) и полагая, согласно уравнению (8.20)

$$\delta U = P \delta\alpha,$$

мы из уравнения (8.21) получаем:

$$P_1 = P + \frac{\pi (1 - e^2)^{1/2} C}{D} f_0,$$

или

$$P = P_1 - \pi (1 - e^2) \frac{C}{D} f_0, \quad (8.22)$$

причем связь площади сплющивания  $S$  и величины  $P$  выражается неизменным уравнением (8.19) (не учитывающим сил прилипания).

Полученный результат можно формулировать следующим образом: «действие сил прилипания, увеличивающих сплющивание  $S$ , эквивалентно увеличению фактической нагрузки на величину

$$N = -\pi (1 - e)^{1/2} \frac{C}{D} f(0) = \frac{2\pi (1 - e^2)^{1/2}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_1' + \varepsilon_2 + \varepsilon_2'} \cdot \frac{K + L}{\mathcal{Y}} f(0), \quad (8.23)$$

которая может быть принята за меру прилипания в указанном смысле.

Если бы полученная поправка к теории Герца была действительна вплоть до такого же отрицательного значения нагрузки  $P_1$ , при котором  $P_1 + N = 0$ , и, следовательно,  $S = 0$ , то она выражала бы силу тяги, необходимую для отрыва поверхностей друг от друга. Сравнение с величиной  $N_0$  в уравнении (8.8), полученном в первой теории прилипания, обнаруживает, однако, расхождение. Впрочем, порядок величины  $N_0$  из обеих теорий получается одинаковый. Например, при соприкосновении шаров с радиусами  $r_1$  и  $r_2$  мы имеем  $e = 0$ ; в этом случае вычисление дает, что  $(K + L)/\mathcal{Y} = 1$  и, следовательно, уравнение (8.23) переходит в

$$N_0 = -\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} f(0). \quad (8.24)$$

Таким образом, получается значение  $N_0$  в 2 раза меньше, чем по уравнению (8.9).

В общем случае  $e$  выражается через  $\varepsilon_1, \varepsilon_1', \varepsilon_2, \varepsilon_2'$  и угол  $\omega$  весьма сложным образом. Зависимость  $N_0$  от угла  $\omega$  в обеих теориях должна быть разной, что дает возможность на основании данных опыта сделать выбор между двумя значениями  $N_0$ . Всего проще изучать на опыте зависимость силы прилипания двух цилиндриков (нитей) от угла  $\omega$  между их осями. Эта зависимость в первой теории выражается уравнением (8.10).

На первый взгляд непонятно то, что, согласно второй теории, сила прилипания  $N_0$  не зависит от сплющивания и, следовательно, площади соприкосновения  $S$ . Дело, однако, объясняется, если принять во внимание, что силы сцепления, действующие между элементами «соприкасающихся» поверхностей, учитываются уже уравнениями Герца, входя составной частью в нормальную реакцию поверхностей. Поправка же, внесенная нами, учитывает только силы молекулярного притяжения, действующие в кольцеобразной зоне, окружающей площадь контакта, причем эффективная ши-

<sup>3</sup> Мы предполагаем, следовательно, что  $f_0$  — величина отрицательная.

рина этой зоны зависит только от того, насколько быстро увеличивается расстояние между поверхностями обоих тел за границей контура площади  $S$ .

В заключение приведем подсчет диаметра  $d$  круга сплющивания, получающегося при соприкосновении двух одинаковых шариков радиуса  $r$ . Для этого надо в уравнение (8.19) вместо  $P$  подставить величину  $N_0$  из уравнения (8.24) и положить

$$\frac{S}{\pi(1-l^2)^{1/2}} = \frac{d^2}{4}.$$

Тогда мы получим  $d = [-\pi^2 r^2 \theta f(0)]^{1/2}$ . Если взять кварцевые шарики  $r=0,1 \text{ см}$  и для  $[-f(0)]$  заимствовать из опытов Брадлея [4] значение  $70 \text{ эрг/см}^2$ , то получится значение  $d=1 \text{ мк}$ .

Существенно, что учет влияния деформации поверхностей приводит к меньшей [см. уравнения (8.9) и (8.24)] силе прилипания. Это показывает, что для отрыва поверхностей друг от друга достаточно иметь в своем расположении силу, выражаемую уравнением (8.8) и именно в тот момент, когда площадь соприкосновения  $S$  делается равной нулю. Далее отсюда следует, что при  $S=0$  конфигурация системы из двух тел, прижимаемых друг к другу постоянной внешней силой, устойчива, а при  $H_0 > 0$  — неустойчива, так что случай  $S=0$  является границей устойчивости. Причина расходления между обеими теориями для пограничного между ними случая  $S=0$  заключается в том, что вторая теория предполагает поверхности тел деформированными в согласии с уравнениями Герца и за пределами площади непосредственного соприкосновения  $S$ . Поэтому интересно рассмотреть случай, когда деформация поверхностей ограничивается только площадью контакта  $S$ . Такой случай мы грубо приближенно имеем при соприкосновении идеально пластичных тел (например шариков из глины) с крайне низким пределом текучести.

Если применить к такому случаю метод вычисления силы прилипания, аналогичный тому, которым мы пользовались во второй теории, то полученный результат можно сформулировать так: сила прилипания увеличивает площадь контакта двух идеально пластичных тел на столько же, как если бы внешняя нагрузка увеличилась на величину

$$N_0 = -\frac{2\pi}{V_{ee'}} f(0), \quad (8.25)$$

тождественную с величиной  $N_0$  в уравнении (8.8).

Наметим вкратце путь, следуя которому нетрудно прийти к уравнению (8.25). Для большей ясности сопоставим на рис. 111 случаи касания соответственно упругих и пластичных шариков равного радиуса.

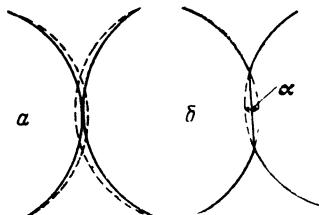


Рис. 111. Касание упругих (а) и пластичных (б) шариков

Пунктиром отмечены поверхности шариков, которые соответствовали бы полному отсутствию деформации; величина сближения шариков тогда может быть весьма наглядно изображена.

Легко видеть, что контур площади соприкосновения пластичных тел может быть найден, если пользоваться уравнениями (8.2; 8.3 и 8.5а), выведенными в начале первой теории прилипания из того условия, что для всех точек этого контура  $H=H_0+z_1+z_2=0$  при  $H_0=-a$ .

Отсюда [см. уравнение (8.36)] следует, что площадь соприкосновения  $S$  равна

$$S = \frac{2\pi}{\sqrt{\epsilon\epsilon'}} \alpha. \quad (8.26)$$

Поступая далее так же, как во второй теории при выводе уравнений (8.21) и (8.22), только связывая  $S$  и  $\alpha$  уравнением (8.26) вместо (8.18), мы получаем в согласии с уравнением (8.25)

$$P = P_1 - \frac{2\pi}{\sqrt{\epsilon\epsilon'}} f(0), \quad (8.27)$$

где смысл обозначений  $P$  и  $P_1$  тот же, что и раньше, но только  $P$  уже вычисляется не по уравнению (8.19), основанному на теории контакта упругих тел Герца. Но поскольку пластические деформации существенно необратимы, сила, нужная для отрыва слипшихся пластических тел, больше, чем величина  $N_0$  в уравнении (8.25), и зависит от того, как далеко зашло сплющивание.

Изложенные соображения, вскрывающие причину расхождения обеих теорий прилипания, ведущего при  $S=0$  к разрыву непрерывности силы прилипания в функции сближения тел, не служат опровержением ни той, ни другой теории. Наоборот, указанный разрыв непрерывности представляется естественным результатом прерывности явления касания, прерывности, исчезающей только, если учесть конечность радиуса действия отталкивательных сил.

Можно, однако, указать на обстоятельство, которое не учитывается обеими теориями и вносит и в ту и в другую некоторую погрешность. Эти теории не учитывают деформации поверхностей силами молекуллярного притяжения, радиус действия которых больше, чем радиус отталкивательных сил. По-видимому, устранение этой ошибки в обеих теориях уничтожило бы и разногласие между ними.

### § 3. Прилипание частиц в жидкых средах

Как мы видели, контакт разнородных тел сопровождается образованием двойного электрического слоя. Если хотя бы одно из тел не является металлом и нарушение контакта происходит в непроводящей среде (например в газе), то возникает неравновесная электрическая слагающая адгезии, которая может на несколько порядков превышать равновесную слагающую. Наоборот, если отрыв происходит в жидкой среде, двойной слой может разряжаться настолько быстро (сохраняя, возможно, постоянной разность потенциалов), что отрыв будет иметь термодинамически равновесный характер, и электрическая слагающая адгезии будет иметь уменьшенную величину.

Таким образом, в основном прилипание в жидких средах будет подчиняться количественным закономерностям, выведенным в § 2 настоящей главы, и основанным на допущении термодинамически равновесного процесса отрыва. Это предположение может нарушаться не только вследствие запаздывания разряда двойного слоя и возникновения «перенапряжения». Другой возможный источник неравновесности отрыва — диссиpация энергии вследствие вязкого сопротивления, сопровождающего втекание жидкости в расширяющийся при отрыве зазор. Как следует из рассмотрения кинетики отлипания, вязкое сопротивление обусловливает неравновесную слагающую силы прилипания, пропорциональную квадрату радиусов кривизны поверхностей, в то время как равновесная слагающая пропорциональна первой степени радиусов. Поэтому при отрыве малых частиц влияние вязкости несущественно, во всяком случае при не слишком быстром отрыве. Иначе можно формулировать это так: достаточно приложить силу, превышающую равновесное прилипание в жидкости на малую

долю, чтобы отрыв малой частицы совершился за небольшое время. Невыполнение этого условия крайне затруднило бы получение точных и воспроизводимых значений равновесного прилипания за ограниченное время.

Другое, но уже осложняющее отличие прилипания в жидких средах, заключается в том, что в жидких средах в отличие от газообразных акт прилипания может быть сопряжен с преодолением силового барьера. Существование такого барьера связано с открытым одним из авторов и изученным как на модельных опытах, так и теоретически, расклинивающим давлением. Если расклинивающее давление  $\hat{P}(h)$  положительно для какой-то области толщин  $h$  жидкой прослойки между плоскими поверхностями данной природы, то и сила взаимодействия между выпуклыми частями той же природы, пропорциональная, как мы видели в § 2, интегралу

$$\int\limits_h^{\infty} P(h) dh,$$

может оказаться положительной в какой-то области зазоров  $H$ . Возникающий силовой барьер и обусловленный им потенциальный энергетический барьер лежат в основе устойчивости частиц суспензий против агрегирования, а золей — против коагуляции за счет броуновского движения. Для случая лиофобных коллоидов соответствующая теория была конкретизирована за счет учета двух слагающих расклинивающего давления — слагающей, зависящей от действия сил Ван-дер-Ваальса, и слагающей, возникающей за счет перекрытия ионных слоев. В случае взаимодействия тождественных частиц первая слагающая всегда отвечает притяжению, вторая — отталкиванию. При определенных условиях, впервые рассмотренных одним из авторов данной книги, вторая слагающая, перевесив в определенной средней области толщин первую, создает положительное расклинивающее давление и соответственно барьер, препятствующий слиянию.

Развитая теория устойчивости коллоидов и их смесей получила широкое применение и экспериментальное подтверждение. Однако эти вопросы относятся к области собственно колloidной химии, и объем и характер настоящей книги не позволяют их включить в рассмотрение, тем более что посвященная им литература огромна.

Ограничимся замечанием, что первые прямые измерения силового барьера прилипания, проведенные на модельных экспериментах с металлическими проволочками [19], в основном подтвердили развитую теорию в границах ее приложимости. Отличие собственно коагуляционных процессов в колloidных системах от этих модельных опытов состоит в том, что в первых потенциальный (энергетический) барьер, препятствующий прилипанию, преодолевается за счет броуновского движения частиц, или в турбулизированной среде — за счет турбулентных пульсаций. Вытекающая отсюда скорость коагуляции рассмотрена в работах по устойчивости коллоидов. Однако обратный процесс (пептизация, или разрушение агрегатов под влиянием теплового, броуновского «дрожания») еще ждет своей трактовки. Эта трактовка осложняется тем, что слипшиеся частицы находятся на таком близком взаимном расстоянии, сравнимом с межатомными, при котором формулы, описывающие расклинивающее давление, или силы взаимодействия в функции расстояния, делаются весьма неточными (в противоположность расстояниям, большим по сравнению с атомными).

## § 4. Изучение слипания поверхностей в жидкких средах

### Моделирование взаимодействия коллоидных частиц

Применяющееся обычно при решении технических задач моделирование явлений ставит своей целью воспроизвести и изучить их в лабораторных условиях и на основе этого при помощи пересчета сделать ряд заключений о явлениях в натуре, в производственных условиях. Естественно, что, как правило, линейные размеры моделей уменьшены по сравнению сатурой. Несколько иной характер должна носить задача моделирования коллоидных явлений, в частности моделирования взаимодействия коллоидных частиц. Чтобы подвергнуть эти силы более удобному и точному изучению, можно рассмотреть их на модели, воспроизводящей в значительно увеличенном масштабе размеры и форму самих коллоидных частиц. В то же время общие принципы моделирования явлений в обоих случаях оказываются одинаковыми. В частности, возможность на основании опытов на модели пересчетом устанавливать количественное соотношение для моделируемого объекта в обоих случаях базируется на существовании количественной, хотя бы феноменологической теории явлений, позволяющей устанавливать соотношение между явлениями на объекте и на модели, т. е. учитывать действие масштабного фактора.

Для моделирования силового взаимодействия сближенных коллоидных частиц можно в качестве феноменологической основы воспользоваться термодинамической теорией молекулярного взаимодействия поверхностей, изложенной в § 2 настоящей главы. В этой теории выводится следующая формула, связывающая силу взаимодействия двух поверхностей  $N$  с геометрическим фактором  $C$ , зависящим от формы зазора между поверхностями в месте наибольшего сближения их, и с энергией взаимодействия  $U$  плоских поверхностей той же природы, в той же среде, разделенных плоскопараллельным зазором ширины  $H$ , равным минимальному зазору в первом случае:

$$N = CU(H). \quad (8.28)$$

В этой формуле геометрический фактор  $C$  может быть выражен простой формулой через радиусы кривизны обеих поверхностей и взаимное расположение их нормальных сечений. Энергия взаимодействия может быть выражена через расклинивающее давление  $P$ , являющееся функцией толщины плоскопараллельного зазора, следующим образом:

$$U(H) = \int_H^{\infty} P(h) dh. \quad (8.29)$$

Следует заметить, что расклинивающее давление, как и большинство физических величин, может принимать не только положительное, но и отрицательное значение, соответствую во втором случае наличию сил притяжения, меняющихся в зависимости от ширины зазора между поверхностями. Для случая, когда промежуточной средой служит воздух или вакуум, это притяжение было впервые непосредственно экспериментально измерено для кварцевых и стеклянных поверхностей в функции ширины зазора Абрикосовой и одним из авторов [9]. В случае жидких сред положительное расклинивающее давление  $P(h)$  было измерено Обуховым и одним из нас [10], а для случая, когда плоскопараллельная пленка жидкости заключена между твердой поверхностью и газовым пузырьком,— Кусаковым и одним из авторов [14].

В принципе можно, выполняя подобные измерения для различных поверхностей в различных жидкких средах, определить по формуле (8.29) энергию взаимодействия, а следовательно, по формуле (8.28) и силы взаимодействия любых поверхностей, любой формы, но той же природы. В частности,

можно таким путем определить взаимодействие коллоидных частиц. Однако эти эксперименты принадлежат к числу довольно тонких и трудоемких. Кроме того, не для всех объектов оказывается возможным получение плоских и достаточно гладких поверхностей.

Однако формула (8.28) дает возможность получения ценных выводов в отношении взаимодействия коллоидных частиц, минуя измерения изотермы расклинивающего давления. Действительно, эта формула может служить основой для моделирования взаимодействия коллоидных частиц посредством изучения сил прилипания в жидких средах макроскопических поверхностей правильной формы и известной кривизны. Обозначая геометрический фактор  $C$  и силу взаимодействия  $N$  для коллоидной частицы теми же буквами со штрихами ( $C'$ ,  $N'$ ), можем записать следующую пропорцию:

$$\frac{N'}{C'} = \frac{N}{C} = U(H). \quad (8.30)$$

Отсюда видим, что измерение на модели позволяет вычислить силы прилипания для коллоидных частиц при том же значении зазора  $H$  между их поверхностями. Таким образом, соответственными являются состояния модели и коллоидных частиц, отвечающие зазору равной ширины  $H$ .

### *Метод скрещенных нитей*

Подобная идея моделирования взаимодействия коллоидных частиц была реализована в работе Малкиной и одного из авторов [12], в которой в качестве модели рассматривались две скрещенные кварцевые нити, погруженные в соответствующую жидкую среду. Изучая прилипание между нитями, приведенными в контакт (в случае наличия подобной силы прилипания), можно было рассчитать соответствующую энергию прилипания, а также силу прилипания для коллоидных частиц любого радиуса, подставляя в формулу (8.30) значение геометрического фактора  $C$  для случая контакта двух нитей с радиусами  $R_1$ ,  $R_2$  при угле встречи  $\pi/2$  и  $C'$  для двух одинаковых сфер радиуса  $r$ :

$$C = 2\pi \sqrt{R_1 R_2}; \quad (8.31)$$

$$C' = \pi r. \quad (8.32)$$

В главе VII настоящей книги приведено описание разработанной методики, позволяющей избегать влияния сотрясений, а также осуществлять плавное нагружение нити, необходимое для точной фиксации усилия, требуемого для нарушения контакта, т. е. для отрыва (усилия, измеряющего силу прилипания между нитями).

В работе [12] метод скрещенных нитей был применен для выявления и исследования кинетики прилипания кварцевых поверхностей в жидких средах.

Оказалось, что при контакте скрещенных кварцевых нитей в водном растворе любого электролита прилипание при непродолжительном контакте нитей всегда равно нулю. Только тогда, когда нити находятся во взаимном контакте достаточно продолжительное время, можно обнаружить и измерить получающуюся силу прилипания. Таким образом, сила прилипания  $N$ , а следовательно, и энергия прилипания  $U$  являются функцией продолжительности контакта  $t$ .

Легко доказать невозможность тривиального объяснения кинетики прилипания вязкостью прослойки между нитями. Действительно, для случая двух нитей одинакового радиуса  $R$  при угле встречи  $\pi/2$  задача на выдавливание жидкости из зазора в гидродинамическом отношении в точности эквивалента выдавливанию жидкости из зазора между двумя сферами с радиусами  $2R$  или между сферой радиуса  $R$  и плоскостью.

Этот последний случай был рассмотрен в работе [13]. Для времени выдавливания  $t$  справедлива следующая формула:

$$t = \frac{6\pi\eta R^2}{N} \ln \frac{H_0}{H_1}, \quad (8.33)$$

где  $N$  — сила, прижимающая сферу к плоскости;  $R$  — радиус сферы;  $\eta$  — вязкость жидкости;  $H_0$  и  $H_1$  — начальная и конечная ширина зазора.

Подставляя вязкость воды и радиус нитей ( $\sim 50$  мк), находим, что даже при действии весьма малой силы (порядка 1 дины) время сближения до расстояния, на котором должно оказываться в весьма заметной степени действие сил молекуллярного притяжения между нитями ( $\sim 10$  А) весьма мало, и, следовательно, для того чтобы объяснить медленный процесс слипания нитей, длящийся, как правило, часами и сутками, необходимо прописать вязкости жидких прослоек непомерно высокие значения порядка  $10^8$  нз.

Следует также отметить, что малая зависимость кинетики прилипания от силы прижима нитей также указывает на невозможность сведения явления к замедленному под влиянием вязкости вытеканию жидкости из зазора между нитями.

Разработанную методику можно сравнить с известной методикой Бузага [14], основанной на наблюдении прилипания частиц кварцевого порошка к твердым стенкам. Результаты, приведенные в работе [9], показывают преимущества метода скрещенных нитей, дающего неизмеримо более воспроизводимые результаты, в то время как метод Бузага требует применения трудоемких статистических методов, так как даже частицы одинакового размера ведут себя совершенно по-разному, и силы прилипания обнаруживают огромный разброс.

Нетрудно убедиться, что преимущества метода скрещенных нитей перед методом Бузага имеют глубокий теоретический смысл. Он связан с тем, что при этом методе, пользуясь гладкими поверхностями правильной геометрической формы, можно применить теорию моделирования, заключенную в уравнениях (8.28)–(8.30). Одновременно эта теория показывает причину дефектности метода Бузага. Очевидно, что, когда берутся частицы неправильной формы кварцевого или иного порошка, то в местах контакта могут оказываться участки поверхности частиц самой разнообразной кривизны, начиная от очень большой кривизны ребер и до значительно меньшей, но также мало определенной кривизны «граней». Согласно формулам (8.28) и (8.30), силы прилипания должны зависеть от кривизны частиц в местах контакта. Отсюда ясно, что никакого постоянства силы прилипания быть не может, так как по поперечнику частицы неправильной формы принципиально невозможно получить представление, хотя бы приближенное, о радиусе кривизны частицы вблизи зоны контакта ее с плоской поверхностью стенки.

В то же время Бузаг рассчитывает «удельную» силу прилипания, деля силу прилипания или трения на площадь поперечного сечения частиц. Совершенно очевидно, что такой способ расчета лишен всякого физического смысла и основания. Мы видели, что сила прилипания пропорциональна радиусу кривизны частицы в зоне контакта, который ни в каком точном соотношении не может находиться с площадью поперечного сечения частиц, будучи даже величиной другой размерности.

#### *Методика моделирования взаимодействия коллоидных частиц на основе метода скрещенных нитей*

При всех преимуществах метода скрещенных нитей он все же имеет существенный недостаток, ограничивающий возможность его применения в качестве общего метода действительного моделирования взаимодействия коллоидных частиц в самых различных условиях и средах и состоящий в том,

что по этому методу можно изучать лишь взаимодействие кварцевых или других упругих нитей. Но моделирование поведения коллоидных систем не может ограничиваться только учетом геометрических факторов и характера среды. Главную роль играет соответствие характеров поверхности коллоидных частиц и исследуемых нитей. Метод скрещенных нитей в его первоначальном виде этому требованию не удовлетворяет.

Действительно, строгое моделирование взаимодействия коллоидных частиц становится возможным только в случае, если поверхность изучаемых нитей идентична поверхности коллоидных частиц. Исходя из этой предпосылки, Москвитиным совместно с Футран [15] был разработан метод моделирования взаимодействия коллоидных частиц, позволяющий полностью обеспечить все указанные требования подобия: идентичность характеристик исследуемых поверхностей и среды для модели и натуры. В основу такой методики была положена следующая предпосылка.

Если на кварцевые нити посредством конденсации, напыления или какими-либо другими способами нанести в виде тонких слоев (пленок) различные вещества, то, очевидно, при толщине нанесенного слоя, превышающей радиус молекулярного действия, взаимодействие таких нитей в любых средах будет протекать в зависимости от сил молекулярно-поверхностного взаимодействия вещества пленок, а не кварца. Кварц будет только определять упругость нити, служащей динамометром, конечно, с некоторой поправкой, учитывающей влияние на коэффициент жесткости нити нанесенной на нее пленки. Следовательно, по данной методике моделирования становится возможным исследовать почти любые вещества независимо от того, возможно ли получение из них упругих тонких нитей с гладкой поверхностью, или нет. Можно исследовать любые высокомолекулярные и низкомолекулярные вещества, способные растворяться или плавиться.

Для нанесения пленок полимеров заданной толщины нами был использован так называемый метод слива [16], неоднократно применявшийся в ряде работ (см. гл. VII, § 1).

На воспроизведимость результатов оказывают особое влияние следы загрязнения в воде и реактивах. Чистоту бидистиллированной воды систематически проверяли на содержание в ней поверхностно-активных веществ и на электропроводность. Электропроводность примененной воды была ниже  $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; поверхностно-активные вещества практически отсутствовали; последние в воде определяли по методу подавления полярографических максимумов II рода, разработанному Крюковой [17], являющемуся наиболее действенным и позволяющему определять в воде ничтожные следы поверхностно-активных веществ.

Все реактивы тщательно перекристаллизовывались в бидистилляте. Бидистиллированную воду приготавляли вторичной перегонкой дистиллята, предварительно прокипяченного (с обратным холодильником) с  $\text{KMnO}_4$  в течение 4—5 час для разрушения органических веществ. Всю применяемую посуду тщательно кипятили в смеси хромпика и серной кислоты, затем промывали дистиллированной водой и окончательно бидистиллятом.

Для исследований применялись гидрат-, ацетил-, нитро- и бензилцеллюзоза, специально приготовленные в Московском институте текстильной промышленности в лаборатории, руководимой проф. З. А. Роговиным. Эти полимеры были взяты как вещества, близкие по своему строению, но различные по своей гидрофильности.

Ацетилцеллюзозную и нитроцеллюзозную пленки получали из ацетоновых растворов, этилцеллюзозную и бензилцеллюзозную — из раствора смеси бензола и спирта (80:20). Концентрации растворов находились в пределах 1,5—2,0 %. Растворители предварительно подвергали обезвоживанию и перегонке. Пленки гидратцеллюзозы регенерировали из 2,0 %-ного медно-аммиачного раствора целлюзозы.

Описанным ранее (глава VII, § 1) методом была исследована кинетика прилипания различных по степени гидрофильности эфиров целлюзозы раз-

ных молекулярных весов в воде, в водных растворах электролитов и в бензиле. При этом было изучено влияние температуры и условий контакта нитей. На рис. 112 изображена зависимость удельной энергии прилипания от продолжительности контакта для различных эфиров целлюлозы. Мы видим, что в то время как сразу после установления контакта прилипание отсутствует для всех эфиров целлюлозы, после достаточно продолжительного контакта выявляются резкие различия между ними.

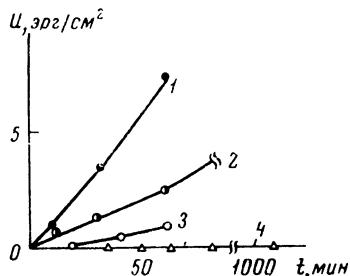


Рис. 112. Зависимость энергии сплипания  $U$  пленок эфиров целлюлозы в воде от времени контакта при  $20^\circ\text{C}$

- 1 — бензил-,
- 2 — нитро-,
- 3 — этил-,
- 4 — ацетил- и гидратцеллюлоза

Более гидрофильные полимеры (гидратцеллюлоза и ацетилцеллюлоза) не обнаруживают сил прилипания даже при контакте в течение нескольких часов, остальные, менее гидрофильные эфиры целлюлозы обнаруживают рост энергии и сил прилипания со временем, тем более быстрый, чем гидрофобнее соответственный эфир целлюлозы.

Отсутствие прилипания у ацетил- и гидратцеллюлозных пленок в воде говорит о том, что на поверхности указанных полимеров как гидрофильных веществ образуются прочные полимолекулярные гидратные слои, которые не поддаются разрушению при контактировании поверхностей. Полимолекулярность этих слоев следует допустить потому, что в случае их мономолекулярности нити при контакте были бы отделены зазором толщиной всего  $6-7\text{ \AA}$ . В этом случае должно было бы наблюдаться измеримое прилипание за счет действия ван-дер-ваальсовых сил, убывающих с ростом зазора, как известно, обратно пропорционально его квадрату. Повышение температуры от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  для разрушения гидратных слоев оказалось также недостаточным.

При контакте в воде менее гидрофильных пленок, таких как этил-, нитро- и бензилцеллюлоза, энергия прилипания обнаруживается.

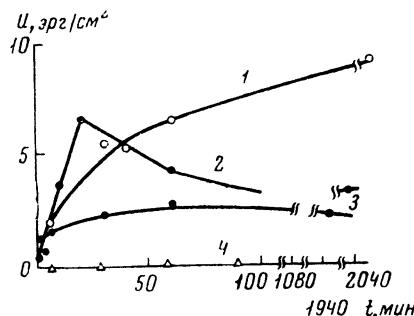


Рис. 113. Изменение энергии сплипания пленок эфиров целлюлозы в зависимости от времени контакта в  $0,0193\text{ N}$  растворе  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  при  $20^\circ\text{C}$

- 1 — бензил-,
- 2 — нитро-,
- 3 — ацетил- и этил-,
- 4 — этил- и гидратцеллюлоза

Несколько иная картина получается, если исследовать кинетику прилипания в растворах электролитов. На рис. 113 изображены результаты для случая раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . В этом растворе гидратцеллюлоза, как и в чистой воде, не обнаруживает никакого прилипания; одновременно этил- и ацетилцеллюлоза меняются своими местами: этилцеллюлоза перестает проявлять самослипание, а ацетилцеллюлоза проявляет. По-прежнему

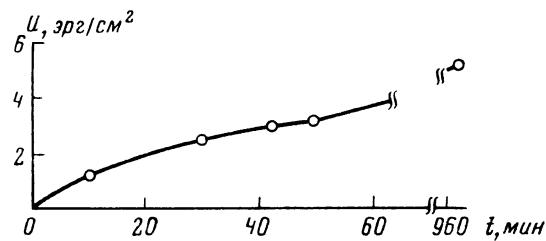


Рис. 114. Кинетика слипания нитроцеллюлозы в 0,01 N растворе KCl в зависимости от времени контакта при 20° С

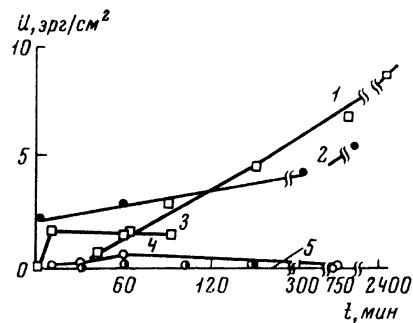


Рис. 115. Кинетика слипания пленок эфиров целлюлозы в 0,01 N растворе NaOH в зависимости от времени контакта при 20° С

1 — ацетил-,  
2 — бензил-,  
3 — этил-,  
4 — нитро-,  
5 — гидратцеллюлоза

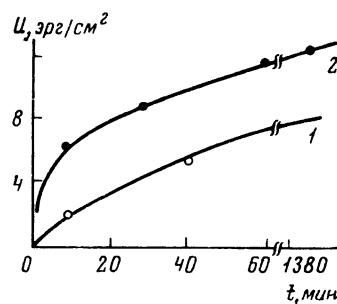


Рис. 116. Изменение энергии слипания нитроцеллюлозы в воде в зависимости от времени контакта при температуре 20 (1) и 35° С (2)

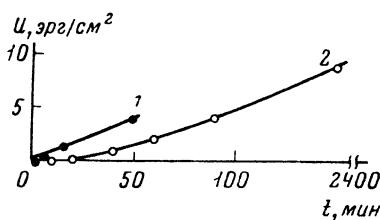


Рис. 117. Влияние температуры на энергию слипания ацетилцеллюлозы в 0,016 N растворе NaOH при температуре 45 (1) 20° С (2)

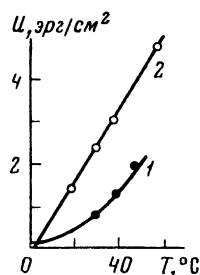


Рис. 118. Зависимость энергии слипания пленок ацетилцеллюлозы от температуры в 0,16 N растворе NaOH при времени контакта 5 мин (1) и 60 мин (2)

максимальную гидрофобность обнаруживает бензилцеллюлоза. При этом крутизна кинетической кривой возросла по сравнению с чистой водой.

Совершенно аномальна кинетика прилипания нитроцеллюлозы. В течение первых 20 мин контакта энергия прилипания, возрастая, достигает максимума, после чего падает, стремясь к более низкому значению. При еще более длительном контакте энергия взаимодействия снижается до нуля. Такое поведение нитроцеллюлозы естественно объяснить химическим изменением ее поверхности [15], делающим поверхности более гидрофильными, вследствие чего толщина устойчивых гидратных слоев растет, их активное расклинивающее давление раздвигает поверхности до больших взаимных расстояний, на которых силы ван-дер-ваальсова притяжения ослабляются, что и понижает энергию прилипания по сравнению с ее максимальным значением, соответствующим 20-минутному контакту, когда влияние

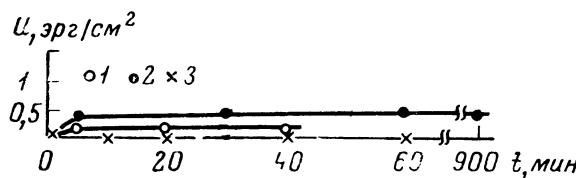


Рис. 119. Кинетика слипания пленок ацетилцеллюлозы в 0,01 N растворах электролитов: 1 —  $MgSO_4$ ; 2 —  $Al_2(SO_4)_3$ ; 3 — KCl

кинетики изменения не перевесило еще влияние кинетики процесса разрушения гидратных слоев на поверхности нитроцеллюлозных пленок в их исходном состоянии.

В растворе KCl поверхность пленок нитроцеллюлозы не изменяется, и энергия прилипания монотонно возрастает с ростом времени контакта (рис. 114), притом раза в 1,5 быстрее, чем в чистой воде.

Несколько неожиданные результаты получаются при наблюдениях кинетики самослипания в водном растворе NaOH (рис. 115). Поведение нитроцеллюлозы в этом растворе аналогично поведению в растворе  $Al_2(SO_4)_3$  и также может быть объяснено изменением поверхностей и их гидрофилизацией. Замечательно, что кинетические кривые для ацетил- и бензилцеллюлозы пересекаются и что кривая для ацетилцеллюлозы вогнута к оси ординат. Это можно приписать постепенной гидросфобизации ацетилцеллюлозы за счет выщелачивания низкомолекулярных гидрофильных продуктов.

Следует особо подчеркнуть, что гидратцеллюлоза не обнаруживает никакого самослипания ни в каких растворах, даже при повышении температуры до 60° С. Повышение температуры вообще может ускорять самослипание, это иллюстрирует рис. 116, на котором представлены кинетические кривые самослипания нитроцеллюлозы в воде при разных температурах, и рис. 117, изображающие кинетику прилипания ацетилцеллюлозы в растворе NaOH при 20 и 45° С. Температурную зависимость энергии самослипания ацетилцеллюлозы в 0,016 N растворе NaOH изображают соответственно для времени контакта 5 и 60 мин кривые рис. 118.

Из приведенных данных очевидно влияние электролита на энергию прилипания поверхностей: Рис. 119 и 120 демонстрируют самослипание поверхностей ацетилцеллюлозы (фракции с малым и большим молекулярным весом) в растворах различных электролитов и показывают, что с ростом заряда ионов скорость самослипания возрастает. При этом энергия самослипания возрастает с увеличением молекулярного веса исследуемого полимера.

Рассматривая весь комплекс наблюдений над прилипанием поверхностей исследованных полимеров в водных средах, можно заметить, что энергия прилипания различных полимеров в воде неодинакова, и исследуемые нами полимеры по числовому значению этого показателя могут быть расположены в следующий нисходящий ряд:

бензил → нитро → этил → ацетил → гидратцеллюлоза.

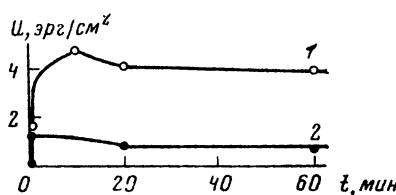
На основании этого надо предположить, что толщина граничных гидратных слоев у различных пленок неодинакова и зависит от природы полимера.

Отсутствие прилипания гидрат- и ацетилцеллюлозных нитей в воде (поскольку энергия прилипания этих пленок практически оказалась равной нулю) нами интерпретируется как результат наличия на поверхностях гидрат- и ацетилцеллюлозных нитей более толстых, чем у нитро- и бензилцеллюлозных нитей граничных гидратных слоев, сохраняющих при взаимном контакте неограниченную во времени устойчивость даже при подъеме температуры до 60° С.

Иными словами, между подобными поверхностями развивается равновесное расклинивающее давление, препятствующее сближению поверхностей

Рис. 120. Кинетика слипания пленок ацетилцеллюлозы с большим молекулярным весом в растворах электролитов 0,01 N:

1 —  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2 — KCl



на такие близкие расстояния, на которых уже действуют силы молекуллярного притяжения.

Полученные данные показывают, что энергия прилипания полимеров в воде при их контакте зависит от степени гидрофильности полимера, наличия в его цепях различных функциональных групп. Так, наибольшую энергию прилипания в водных средах обнаруживают производные целлюлозы с наименьшей степенью гидрофильности; наименьшую энергию прилипания показывают полимеры с наиболее ярко выраженной гидрофильностью. По-видимому, учитывая взятые объекты исследования, наиболее прочная гидратная оболочка с наибольшим числом молекулярных слоев образуется на поверхности веществ, молекулы которых имеют гидроксильные группы, менее прочная — если имеются ацетатные группы, и очень слабая с наименьшим числом молекулярных слоев — при наличии нитро- и бензильных групп. Здесь, очевидно, оказывается также и степень этерификации целлюлозы, т. е. число оставшихся свободных OH-групп в эфире. Таким образом, толщина и устойчивость гидратных слоев (по-видимому и любых сольватных) зависят от природы поверхности.

Действие кислых и щелочных сред на энергию прилипания разных производных целлюлозы различно. Так, действие сернокислого алюминия и едкого натра на кинетику прилипания ацетилцеллюлозных нитей в водных средах, как было уже отмечено, отличается от действия этих растворов на нитроцеллюлозные нити.

Отсутствие влияния силы давления прижима на энергию прилипания полимеров в воде свидетельствует о том, что процесс прилипания связан с молекулярными явлениями, протекающими непосредственно в граничных гидратных слоях контактирующих поверхностей, а не представляет собой чисто механический процесс.

Ускорение и усиление прилипания под влиянием электролитов, возрастающие с зарядом ионов (рис. 119 и 120), могут быть истолкованы как результат сжатия диффузного ионного слоя, также уменьшающего толщину и устойчивость разделяющей поверхности прослойки. Однако влияние диффузного ионного слоя является второстепенным, в особенности для наиболее гидрофильных эфиров целлюлозы. Так, гидратцеллюлоза не обнаруживает прилипания ни при каком времени контакта, даже в концентрированных растворах электролита, когда двойной ионный слой должен сжиматься до молекуллярной толщины.

Отсутствие прилипания и в этом случае ясно говорит о существовании расклинивающего давления неионной природы, поддерживающего между поверхностями зазор такой толщины, который препятствует проявлению ван-дер-ваальсовых сил между поверхностями целлюлозы. Таким образом, здесь ясно проявляется стабилизирующее действие полимолекулярных гидратных слоев. Отсутствие прилипания ацетилцеллюлозы в бензоле также доказывает существование расклинивающего действия неионной природы между одинаковыми лиофильными поверхностями.

Следовательно, как уже отмечалось [15], основным препятствием к слиянию гидрофильных полимеров в воде и в водных растворах, а также гидрофобных веществ в неполярных жидкостях являются в первом случае гидратные слои, во втором — сольватные. Таким образом, зная величину энергии прилипания в воде, можем определить степень гидрофильности или гидрофобности тел. Если величина энергии прилипания полимера невелика, образованные полимолекулярные гидратные слои имеют значительную толщину и, наоборот, если энергия прилипания тела в воде значительна, то, очевидно, поверхность пленки гидрофобна и степень гидрофобности тем выше, чем больше энергия прилипания полимера при одинаковых условиях опыта.

Аналогичные явления должны наблюдаться при контактировании любых полимеров (тел) в любых жидкостях. Следовательно, по величине энергии прилипания тел (полимеров) в любых жидкостях можно судить о сольватации данной поверхности в любой жидкости. Изменение величины энергии и кинетики прилипания тел в любых жидкостях под действием какого-либо реагента будет однозначно указывать на то, что данный реагент изменяет поверхность тела так, что она становится более способной сольватироваться исследуемой жидкостью, т. е. образовывать на своей поверхности устойчивые полимолекулярные сольватные слои. Энергия прилипания, как уже указывалось,— наиболее объективный и удобный показатель, определяющий все изменения, наблюдаемые на поверхности какого-либо тела под действием тех или иных факторов, приводящих к повышению или снижению степени сольватации (гидратации) тела исследуемой жидкостью.

Несомненно, что исследованные явления кинетики и равновесного прилипания должны играть аналогичную роль в дисперсных и коллоидных системах во всех процессах, зависящих от взаимодействия частиц при их сближении.

Можно высказать также предположение, что медленное уточнение сольватных слоев, объясняющее кинетику самослипания нитей, лежит в основе и некоторых случаев синерезиса, объясняя сокращение размера скелета геля, а следовательно, и отделение дисперсионной среды.

## § 5. Влияние жидкой среды на слипание частиц

Явление слипания двух твердых тел заключается в том, что при их приближении друг к другу появляется сила, противодействующая их последующему разделению. Если ограничиться обсуждением медленных, термодинамически равновесных процессов, то силы взаимодействия, появляющиеся при приближении двух тел друг к другу или при их разделении, зависят только от расстояния между ними. Эта зависимость может быть изображена графически; такой графический метод оказался очень плодотворным в коллоидной химии при определении взаимодействия между коллоидными частицами.

Для простоты и определенности будем также предполагать, что рассматриваются сферические частицы с радиусом  $r$ .

Если частицы находятся в газе или в вакууме, то их взаимодействие сводится к равнодействующей молекулярного притяжения, монотонно убывающей с увеличением расстояния, и к силе отталкивания Борна при непосред-

ственном контакте. На силовой диаграмме (рис. 121) это изобразится кривой 1 с минимумом при абсциссе, равной диаметру атома. Сила слизания соответствует ординате минимума на диаграмме и в соответствии с общей теорией прилипания выпуклых тел [3, 4] равна

$$F = 2\pi r \sigma, \quad (8.34)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение частиц.

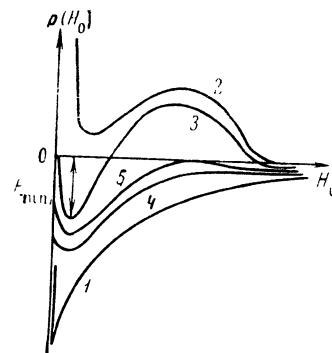
## Адгезия сферических частиц в жидкости

Тот же метод силовых диаграмм может быть использован для изучения адгезии сферических частиц в жидкости. Из общей теории следует аналогичное спадание силы притяжения с увеличением расстояния между частицами. Эта теория предполагает, что электрические свойства тонких слоев жидкости идентичны свойствам всего объема жидкости, но это предположение может быть неверным по двум причинам.

Во-первых, концентрация молекул или ионов в растворе около поверхности отличается от концентрации в объеме. Это особенно важно в присутствии ионов, которые при умеренной ионной силе способны образовывать ионные слои значительной толщины. Если принять это во внимание, то выражение для взаимодействия между частицами в растворе электролита будет включать в себя, кроме сил молекулярного притяжения, еще силы отталкивания, зависящие от состава электролита и от поверхностного потенциала частиц [6].

Во-вторых, молекулярная структура жидкости вблизи твердой стенки (на расстоянии порядка  $10^{-6}$  см от поверхности в случае однородной жидкости и на значительно больших расстояниях — порядка  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  см в случае полимеров) может значительно отличаться от структуры жидкости в объеме. Отсюда следует возможность принципиального объяснения сил отталкивания, которые не укладываются в рамки «классической» теории, но существование которых было показано рядом экспериментов [18, 19].

Силы ионно-электростатического характера подчиняются законам, отличающимся от законов притяжения Ван-дер-Ваальса, в частности, они



**Рис. 121.** Диаграммы силового взаимодействия двух твердых сфер в жидкости

значительно более круто уменьшаются на больших расстояниях. Следовательно, силовая диаграмма результирующего взаимодействия может описываться кривой, имеющей максимум и два минимума.

При этом, когда две частицы приближаются друг к другу, возможны два случая.

1. Если сила давления не превышает  $F_{\max}$  (высота силового барьера), то сила скольжения будет равна глубине правого минимума  $F_{mIn}$  и будет относительно мала.

2. Если сила давления превысит  $F_{\max}$ , адгезия будет более сильной и будет измеряться глубиной левого минимума  $F'_{\min}$ . Таким образом, явление адгезии более полно характеризуется тремя параметрами вместо одного, как было в случае кривой 1. Очевидно, в случае частиц с очень гидрофильными поверхностями силы притяжения преобладают только на больших расстояниях (кривая 2). В этом случае адгезия, не зависящая от силы давления, будет очень слабой (практически может быть незаметной) и равняться  $F_{\min}$ . Случаю, когда поверхность частиц гидрофобна и слабо заряжена, соответствует кривая 4, без силового барьера. Как и в случае кривой 1,

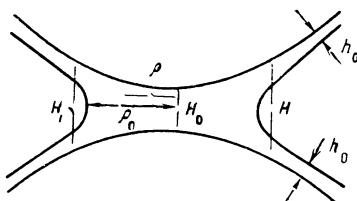


Рис. 122. Мостик жидкости, соединяющий две сферы

адгезия будет сравнительно сильной, равной глубине левого минимума ( $F'_{\min}$ ). Явление адгезии в целом характеризуется только параметром  $F_{\min}$ , так как  $F_{\max}$  и  $F'_{\min}$  теряют свое значение.

Кривая 5 на рис. 121 соответствует критическому случаю перехода от кривой 3 (для которой возможны сильная активированная адгезия и слабая адгезия) к кривой 4, для которой возможна только сильная адгезия, не требующая активации.

Еще большее разнообразие типов кривых было получено для взаимодействия разнородных частиц в жидкой среде. Эти случаи были подробно количественно изучены в работе [20].

Количественный критерий исчезновения силового барьера адгезии был рассмотрен в теории устойчивости лиофобных золей [6]. Был разработан экспериментальный метод определения силового барьера и силы слипания в модельных опытах со скрещенными поляризованными платиновыми нитями в растворах электролитов [19]. Результаты этих опытов подтвердили теорию при концентрациях  $\text{NaCl}$  меньше  $0,1 N$ , но при более высоких концентрациях наблюдались аномальные силовые барьеры.

### *Взаимодействие частиц в присутствии капиллярно-сконденсированной жидкости*

Более сложный случай получается при взаимодействии частиц, разделенных слоем жидкости (рис. 122), находящейся в равновесии с паром, присущим в окружающей атмосфере. Этот случай соответствует слипанию частиц пыли или почвы, окруженных влажным воздухом. Рассмотрим выражение для части свободной энергии  $U(H_0)$  системы, состоящей из двух шариков с радиусом  $r$ , в присутствии капиллярно удерживаемой жидкости, зависящей от расстояния между шариками  $H_0$  в точке наибольшего сближения

$$U(H_0) = 2S_2\sigma_2 + 2S_1\sigma_1 + (\mu - \mu_s) \frac{V}{V_m} + \int_{H_1}^{\infty} A(H) dS + \int_{H_0}^{H_1} R(H) dS + S_3\sigma_1 s, \quad (8.35)$$

где  $S_2$  — площадь поверхности шарика, покрытая адсорбционным слоем;  $S_1$  — площадь поверхности шарика в контакте с кольцом жидкости;  $\sigma_2$  — работа образования единицы поверхности раздела твердое вещество — пар в присутствии равновесного адсорбционного слоя  $\Gamma$ ;  $\sigma_1$  — работа образования единицы поверхности раздела твердая фаза — жидкость;  $V$  — общий объем жидкости;  $V_m$  — молярный объем;  $\mu$  — химический потенциал жид-

кости, равный химическому потенциалу пара;  $\mu_s$  — химический потенциал насыщенного пара;  $A(H)$  — энергия молекулярного притяжения (с учетом присутствия адсорбционных слоев) на единицу площади шарика в месте, где ширина зазора  $H > H_1$ ;  $R$  — свободная энергия на единицу площади кольца влажного слоя в месте, где ширина зазора  $H_1 > H > H_0$ .

Третий член правой части уравнения (8.35) имеет такую форму благодаря тому, что предполагается, что обычное состояние является состоянием, соответствующим химическому потенциалу  $\mu_s$ . Суммирование свободных энергий отдельных участков зазора, выраженных четвертым и пятым членами, допустимо в качестве приближения для случая, когда радиус шарика  $r$  значительно больше радиуса действия  $\delta$  поверхностных сил (и в слое жидкости и в воздухе).

Для упрощения вычислений принимаем условие

$$H_1 \ll r, \quad (8.36)$$

откуда следует

$$H_1 \ll \rho_0 \ll r, \quad (8.37)$$

$$\frac{dH_1}{d\rho} \ll 1, \quad (8.38)$$

где  $\rho$  — расстояние от точки минимальной ширины зазора  $H_0$  до места, где ширина зазора  $H < H_1$ .

Точное выражение  $H_1$  как функции ( $\mu - \mu_s$ ) при этих условиях в присутствии адсорбированных пленок было найдено раньше [21, 22]. Шестой член уравнения (8.35) выражает свободную поверхностную энергию кольцевого мениска, поверхность которого равна

$$S_3 = \alpha L H_1, \quad (8.39)$$

где  $L$  — горизонтальный периметр мениска;  $\alpha$  — число порядка единицы.

Кроме того,

$$\sigma_2 = \sigma_{2,s} + \int_{\mu}^{\mu_s} \Gamma d\mu, \quad (8.40)$$

где  $\sigma_{2,s}$  и  $\mu_s$  соответствуют насыщению.

В случае, когда жидкость растекается по поверхности частицы ( $\theta_s = 0$ ), верхний предел интегрирования в уравнении (8.40) обращается в бесконечность.

Далее, по теореме о площади сегмента сферы можно заменить  $\pi r dH$  на  $dS$  в интегралах правой части уравнения (8.35).

В результате получим

$$U(H_0) = 2S_2\sigma_{2,s} + 2S_2 \int_{\mu}^{\mu_s} \Gamma d\mu + 2S_1\sigma_1 + \alpha L H_1 \sigma_{1,s} + \frac{V}{V_m} (\mu - \mu_s) + \\ + \pi \int_{H_1}^{\infty} A(H) dH + \pi \int_{H_0}^H R(H) dH. \quad (8.41)$$

Для силы результирующего взаимодействия  $N$  (считая, что она положительна в случае отталкивания) получаем

$$N = - \frac{\partial U(H_0)}{\partial H_0} = \pi r \left\{ -2\sigma_{2,s} + 2\sigma_1 - 2 \int_{\Gamma}^{\Gamma_s} (\mu_s - \mu) d\Gamma - \frac{H_0}{V_m} (\mu - \mu_s) + R(H_0) \right\} + \\ + \alpha \sigma_{1,s} H_1 \frac{\partial L}{\partial H_0}. \quad (8.42)$$

Здесь было учтено, что  $H_1$  не зависит от  $H_0$  и что

$$-\frac{\partial S_2}{\partial H_0} = \frac{\partial S_1}{\partial H_0} = \pi r, \quad (8.43)$$

$$\frac{\partial V}{\partial H_0} = \pi r H_0 \quad (8.44)$$

и

$$R(H_0) = \int_{H_0}^{\infty} P(H) dH, \quad (8.45)$$

где  $P(H)$  — отталкивание на единице площади поверхности, отделенной слоем жидкости толщиной  $H$ .

Принимается также во внимание, что

$$\sigma_{2,s} - \sigma_1 = \sigma_1 \cos \theta_s, \quad (8.46)$$

где  $\theta_s$  — краевой угол в присутствии насыщенного пара, и что

$$\frac{\partial L}{\partial H_0} \approx 4\pi r \sqrt{\frac{H_1}{r}} \cdot \sqrt{\frac{H_1}{2(H_1 - H_0)}},$$

откуда следует, что последним членом уравнения (8.42) можно пренебречь по сравнению с двумя первыми, за исключением случаев, когда  $H_1 - H_0 \ll H_1/2$ .

Наконец, получаем

$$N = -2\pi r_{1,2} \sigma \cos \theta_s - 2\pi r \int_{\mu}^{\mu_s} \Gamma d\mu + \pi r \frac{H_0}{V_m} (\mu_s - \mu) + \pi r \int_{H_0}^{\infty} P(H) dH. \quad (8.47)$$

Применяя теорию устойчивости лиофобных коллоидов, можно найти приближенное выражение для  $P(H)$ , зависящее от констант взаимодействия Ван-дер-Ваальса твердого тела и жидкости и от потенциала их поверхности раздела; но это сужает общность этих выводов. Поэтому, чтобы сохранить общность термодинамического метода, функция  $P(H)$  не конкретизируется на основании специальных предположений; единственным предположением будет равновесный характер соответствующих сил. Величина  $P(H)$  представляет собой расклинивающее давление жидкого слоя. Очевидно, что  $P(H)$  является наиболее важной термодинамической характеристикой тонкого слоя, связанной с избытком его свободной энергии выражением (8.45).

Последний член правой части уравнения (8.47) соответствует взаимодействию частиц, полностью погруженных в жидкость. Другие члены (сумма которых всегда отрицательна) выражают влияние капиллярного давления кольцеобразного мениска и, в соответствии с уравнением (8.47) при  $r \rightarrow r_s$  и  $\mu \rightarrow \mu_s$ , их сумма стремится к конечному пределу  $2\pi r \sigma_{1,2} \cos \theta_s$ . Однако в точке насыщения этот способ неприменим, так как  $H_1$  будет одного порядка с  $r$ , и действительный предел должен быть рассчитан более сложным образом, принимая во внимание искривление двух менисков и непосредственное влияние  $\sigma_{1,2}$ . Несмотря на достаточно большие значения  $r$ , существует ряд значений  $\mu$ :

$$1 - \varepsilon_1 < \frac{\mu}{\mu_s} < 1 - \varepsilon_2 \quad (8.48)$$

при  $\varepsilon_1 \ll 1$  и  $\varepsilon_2 \ll 1$ , для которых предельное значение  $R$ , выраженное первым и третьим членами правой части уравнения (8.47), приближенно достигнуто. Поэтому соотношения, найденные ранее, сохраняют свою применимость.

## Влияние мениска

Силовые диаграммы, рассмотренные на рис. 121, изменяются под влиянием мениска; для экстремальной силы взаимодействия получаем

$$\frac{\partial N}{\partial H_0} = 0, \quad (8.49)$$

или из уравнения (8.47)

$$P(H_0) = (\mu_s - \mu)/V_m. \quad (8.50)$$

Таким образом, абсцисса предела может быть найдена при пересечении изотермы расклинивающего давления прямой, параллельной абсциссе на высоте, растущей при уменьшении давления пара. Предел будет соответствовать минимальной силе взаимодействия, когда

$$\left( \frac{\partial P}{\partial H} \right)_{H=H_0} < 0. \quad (8.51)$$

и, наоборот, максимуму, когда

$$\left( \frac{\partial P}{\partial H} \right)_{H=H_0} > 0. \quad (8.52)$$

Физический смысл условия (8.50) заключается в равенстве (при экстремальном значении  $N$ ) расклинивающего давления в точке наибольшего сближения поверхностей и капиллярного давления кольцевого мениска.

После определения  $H_0$  из уравнения (8.50) (если известна функция  $P(H_0)$ ) можем найти экстремальную силу по уравнению (8.47) (если известна функция  $\Gamma = \Gamma(\mu)$ , т. е. изотерма адсорбции пара).

Однако найденное значение  $H_0$  может быть столь большим, что капиллярный мениск, находящийся в равновесии с давлением окружающего пара, не только не сможет возникнуть при любых  $H_1 > H_0$ , но и не сохранится, если он возник при малых значениях  $H_0$ . Поэтому абсциссы  $H_0$  для точек, найденных графически пересечением кривых  $P = P(H_0)$  прямыми линиями  $P = (\mu_s - \mu)/V_m$ , должны удовлетворять условию

$$H_0 < H_1(p), \quad (8.53)$$

где  $H_1$  — ширина зазора в месте расположения мениска соответствующего давлению пара  $p$ .

Выражение для  $H_1$  с учетом присутствия адсорбционных слоев вблизи мениска будет таким [11]:

$$H_1 = V_m \left[ 2\sigma_{1,2} \cos \theta_s + 2 \int_{\mu}^{\mu_s} \Gamma d\mu \right] \left( \frac{1}{\mu_s - \mu} \right). \quad (8.54)$$

В первом приближении можно положить

$$\mu_s - \mu = \frac{RT}{M} \ln \frac{p_s}{p}, \quad (8.55)$$

где  $M$  — молекулярный вес пара.

Введением члена  $\int_{\mu}^{\mu_s} H dP(H)$  в уравнение учитывается влияние изменения термодинамического потенциала конденсированного в капилляре жидкого слоя вблизи мениска на  $H_1$ . При первом «классическом» приближении соотношение между  $\mu_s - \mu$  и  $H_1$  гиперболическое. Соответствующая кривая, изображенная пунктирной линией на рис. 123, ограничивает площадь (заштрихованную), где уравнение (8.53) не выполняется. Только, если точка пересечения кривых и горизонтальных прямых линий находится за пределами заштрихованной площади, может возникнуть прилипание при наличии мениска.

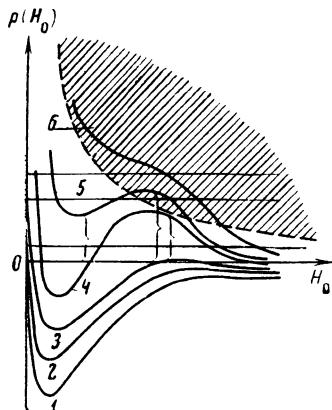


Рис. 123. Диаграммы силового взаимодействия двух сфер, соединенных жидкой прослойкой

шее соответствует преодолению силового барьера. Более низкое значение силы адгезии может находиться в заштрихованной области и, таким образом, не осуществляться.

В первом случае предельное значение силы прилипания должно соответствовать минимуму, лежащему под абсциссой; в этом случае прилипание не требует «активации». В случае кривой типа 4 при достаточно высоком относительном давлении пара возможна только слабая адгезия, осуществляемая на больших расстояниях. При достаточно высоком давлении пара (низкое значение разности  $\mu_s - \mu$ ) этот случай может иметь место, но вблизи точки насыщения теория больше неприменима.

В случае, если кривая имеет форму 6, адгезия может или отсутствовать вследствие несоблюдения условия (8.53), или будет очень слабой из-за того, что третий член правой части уравнения (8.47) будет иметь большую величину.

Таким образом, высоко гидрофильные частицы мало способны прилипать друг к другу во влажной атмосфере. Наоборот, как это можно видеть из рис. 123 (кривые 1—4), гидрофобные частицы будут отвечать малым предельным значениям абсциссы  $H_0$  и, в соответствии с уравнением (8.47), будут хорошо слипаться. Однако, при очень низких значениях влажности адгезия может резко уменьшаться, так как условие (8.53) не будет соблюдаться, и система попадает в заштрихованную область (см. рис. 123).

#### *Влияние относительного давления пара на адгезию частиц*

Из уравнения (8.47) с учетом предельного условия (8.49) получаем

$$\frac{\partial A}{\partial \mu} = -\frac{\partial N_{\min}}{\partial \mu} = \pi r \left( \frac{H_0}{V_m} - 2\Gamma \right), \quad (8.56)$$

где  $N_{\min}$  — одно из возможных минимальных значений, соответствующих силе прилипания. Вместо уравнения (8.56) можно также написать

$$\frac{\partial A}{\partial (\ln p)} = \frac{\pi r}{V_m} (H_0 - 2h), \quad (8.57)$$

где  $h$  — эквивалентная толщина адсорбционного слоя.

Уравнение (8.56) позволяет из известной изотермы адсорбции пара и изотермы адгезии найти  $H_0$  как функцию  $\mu_s - \mu$  и, следовательно, в согласии с уравнением (8.50) — как функцию  $P$ . Так, можно найти изотерму расклинивающего давления. Преимущество данного метода состоит в том, что он

Там, где расклинивающее давление  $P(H)$  выражается кривыми 1, 2, графический метод показывает, что при любом давлении пара  $p < p_s$  единственное экстремальное значение силы  $N$  соответствует борновской «ветви» силовой диаграммы, т. е. абсциссе порядка диаметра молекулы. Мениск будет образовываться всегда, за исключением случаев очень малых давлений пара. В соответствии с уравнением (8.51), предельное значение силы взаимодействия всегда соответствует минимальному значению силы  $N$ ; так как нет силового барьера, то минимальное значение  $N$  всегда отрицательно и выражает реальную силу адгезии.

Для кривых 3—5 число экстремумов может быть равно 3 или 1, в первом случае — два минимума, которые соответствуют различным значениям силы адгезии, большее соответствует преодолению силового барьера. Более низкое значение силы адгезии может находиться в заштрихованной области и, таким образом, не осуществляться.

В первом случае предельное значение силы прилипания должно соответствовать минимуму, лежащему под абсциссой; в этом случае прилипание не требует «активации». В случае кривой типа 4 при достаточно высоком относительном давлении пара возможна только слабая адгезия, осуществляемая на больших расстояниях. При достаточно высоком давлении пара (низкое значение разности  $\mu_s - \mu$ ) этот случай может иметь место, но вблизи точки насыщения теория больше неприменима.

В случае, если кривая имеет форму 6, адгезия может или отсутствовать вследствие несоблюдения условия (8.53), или будет очень слабой из-за того, что третий член правой части уравнения (8.47) будет иметь большую величину.

Таким образом, высоко гидрофильные частицы мало способны прилипать друг к другу во влажной атмосфере. Наоборот, как это можно видеть из рис. 123 (кривые 1—4), гидрофобные частицы будут отвечать малым предельным значениям абсциссы  $H_0$  и, в соответствии с уравнением (8.47), будут хорошо слипаться. Однако, при очень низких значениях влажности адгезия может резко уменьшаться, так как условие (8.53) не будет соблюдаться, и система попадает в заштрихованную область (см. рис. 123).

#### *Влияние относительного давления пара на адгезию частиц*

Из уравнения (8.47) с учетом предельного условия (8.49) получаем

$$\frac{\partial A}{\partial \mu} = -\frac{\partial N_{\min}}{\partial \mu} = \pi r \left( \frac{H_0}{V_m} - 2\Gamma \right), \quad (8.56)$$

где  $N_{\min}$  — одно из возможных минимальных значений, соответствующих силе прилипания. Вместо уравнения (8.56) можно также написать

$$\frac{\partial A}{\partial (\ln p)} = \frac{\pi r}{V_m} (H_0 - 2h), \quad (8.57)$$

где  $h$  — эквивалентная толщина адсорбционного слоя.

Уравнение (8.56) позволяет из известной изотермы адсорбции пара и изотермы адгезии найти  $H_0$  как функцию  $\mu_s - \mu$  и, следовательно, в согласии с уравнением (8.50) — как функцию  $P$ . Так, можно найти изотерму расклинивающего давления. Преимущество данного метода состоит в том, что он

позволяет обойтись без прямых измерений толщины  $H_0$ , представляющих значительную трудность.

Из уравнения (8.57) следует, что если

$$H_0 > 2h, \quad (8.58)$$

то сила адгезии должна расти с увеличением давления пара в то время как при

$$H_0 < 2h \quad (8.59)$$

сила адгезии уменьшается при приближении к насыщению.

Когда толщины  $h$  и  $H_0$  зависят в основном от действия сил, связанных с существованием ионных атмосфер на твердых поверхностях, а плотность заряда на границе жидкость — газ равна нулю, то можно вывести из теории сил отталкивания в соответствующих пленках следующее соотношение:

$$H_0 = 2h. \quad (8.60)$$

Таким образом, в данном случае, характерном для толстых пленок (т. е. при  $\theta_s = 0$ ), и для давлений пара вблизи области насыщения сила адгезии не зависит от изменения давления пара.

Образование «граничных фаз» толщины  $h$  должно также повлечь за собой выполнение условия (8.50), если только контакт между граничными фазами обеих поверхностей раздела не вызовет их частичного разрушения. На это частичное разрушение при контакте между двумя граничными фазами указывают наблюдения кинетики прилипания скрещенных нитей в жидкостях средах. В таких случаях будет выполняться условие (8.59) вместо условия (8.60), если ионноэлектростатическое отталкивание не будет препятствовать перекрытию граничных фаз обеих твердых поверхностей.

Поскольку ван-дер-ваальсовы силы, если предположить, что они аддитивны (что не является точным), будут вызывать уменьшение  $H_0$  и увеличение  $h$  при  $\theta_s = 0$ , их влияние будет заключаться в увеличении силы адгезии по мере уменьшения давления пара (например, водяного пара) в окружающей среде. Их действие может проявиться только при меньших величинах  $h$  и  $H_0$ , т. е. при средних давлениях пара. Из уравнения (8.57) следует, что для очень низких величин  $h$ ,  $H_0$  (при малых давлениях пара) сила адгезии очень слабо зависит от давления пара; таким образом, эта зависимость проявляется только в промежуточном интервале давлений.

Для слабо смачиваемых поверхностей имеется возможность того, что в определенных случаях уравнение (8.58) будет тоже выполняться; согласно этому соотношению, адгезия должна расти при увеличении давления пара. Особое внимание должно быть удалено случаю, когда максимальный уровень адгезии уже пройден при  $H \rightarrow 0$ , когда в соответствии с уравнением (8.47) сила адгезии выражается так:

$$-N = \pi r \left\{ 2\sigma_{12} \cos \theta_s + 2 \int_{\mu}^{\mu_s} \Gamma d\mu - \int_0^H P(H) dH \right\}. \quad (8.61)$$

Для соответствующих давлений пара

$$\frac{\partial(-N)}{\partial \mu} = -2\pi r \Gamma. \quad (8.62)$$

Это дает возможность найти адсорбцию  $\Gamma$  по измерению силы адгезии. В этом случае сила адгезии также падает с ростом давления пара.

Развитая здесь теория указывает на общий характер зависимости сил адгезии сферических частиц от давления пара в окружающей атмосфере. Теория также указывает возможный способ определения расклинивающего давления или изотермы полимолекулярной адсорбции паров без необходимости измерять малые толщины.

Из весьма общих формальных термодинамических рассуждений [3] следует, что описанная выше теория может быть применена к частицам лю-

бой гладкой выпуклой формы путем замены множителя  $\pi r$  на множитель  $G$ , учитывающий кривизны поверхностей обеих частиц в области их наибольшего сближения. (Общее выражение для  $G$  дано в работе [3].)

## § 6. Прилипание частиц в сухой атмосфере <sup>3</sup>

В предыдущих главах рассмотрены работы по адгезии пленок диэлектриков к твердой поверхности (металла, полупроводника). Однако, для решения ряда научных и технических проблем представляет интерес и адгезия частиц диэлектриков к твердым поверхностям. Необходимость регулирования адгезионных свойств частиц друг к другу и на границе раздела с твердой подложкой возникает во многих технических задачах: транспортировка сыпучих материалов, фильтрование, классификация, электрография, электроаэрозольтерапия, обработка растений химикатами и т. д.

Из сопоставления электронной теории адгезии и экспериментальных работ по адгезии пленок следует, что процесс их прилипания обычно в основном определяется двойным электрическим слоем, образующимся на границе раздела. Если предположить, что такой же механизм взаимодействия остается справедливым и для случая контакта частиц с твердой поверхностью, то, очевидно, выяснение природы сил прилипания возможно только при одновременном изучении и электрофизических явлений в области контакта. Необходимо в связи с этим отметить, что имеется широкий круг работ в смежной области — по электризации частиц диэлектриков в контакте с металлами, в которой детально рассмотрены различные случаи образования и разрушения двойных электрических слоев на соответствующей границе раздела, однако эти вопросы не связывались с проблемой прилипания. При этом наблюдаются те же закономерности (влияние состояния поверхности, скорости отрыва, давления окружающей атмосферы и т. д.), что и при изучении адгезии диэлектриков.

Из приведенных, например, в обзоре Леба [23] работ по статической электризации значительный интерес представляет серия работ Петерсона [24]. При изучении электризации шариков диэлектриков в процессе качения рассмотрены условия измерения без потерь заряда, возникающего в результате разделения обкладок двойного электрического слоя в зоне контакта. Показано, что максимальный равновесный заряд на диэлектрике определяется давлением окружающей среды, а форма этой зависимости подобна форме кривой закона Пашена для газового разряда в соответствующем промежутке. В экспериментах по заряжению боросиликатного стекла в контакте с никелем обнаружено влияние на заряжение изменения работы выхода при окислении поверхности [24]. Дальнейшее развитие эти работы получили в исследованиях Вагнера [25] по уточнению механизма перехода и природы носителей зарядов в процессе контактной электризации и в работе Роуза и Ярда [26]. В работах Гарпера [27] по адгезии и заряжению кварцевых шариков, приводимых в контакт без трения, также обнаружена зависимость электризации от работы выхода, однако при сопоставлении заряжения и прилипания не удалось выявить закономерной связи этих величин. В работе [28] была сделана попытка предсказать закон заряжения частиц на основе квантовомеханической теории полупроводников.

Несколько отличными по содержанию являются работы по контактной электризации порошков при распылении [29, 30]. Однако и здесь вопросы установления величин максимального заряда на частицах, его зависимость от размера частиц и т. д. непосредственно примыкают к проблеме адгезии порошков.

В настоящий момент известно большое число экспериментальных работ по адгезии частиц. Их обзор дан в монографии Зимона [31] и в статье Корна [32]. Основная часть этих работ выполнялась в связи с прикладными

<sup>3</sup> Данный параграф написан И. Н. Алейниковой и Ю. П. Топоровым.

задачами, такими, например, как, изучение работы фильтров, процессов электросепарации и нанесения порошковых слоев и т. д. При этом в ряде работ представление о возможном механизме взаимодействия сводится к утверждению о том, что превалирующими являются ван-дер-ваальсовы силы, а строгий количественный анализ экспериментальных результатов отсутствует. Влияние же электростатической компоненты адгезии рассматривается, как правило, только с точки зрения влияния предварительной электризации и в большинстве случаев не сопровождается никакими измерениями электрофизических свойств материалов и возможного изменения их в процессе создания адгезионного контакта или в процессе его разрушения.

В связи с постановкой вопроса, излагаемой в настоящей главе, представляют интерес работы Зимона, в которых измерение прилипания сопровождалось измерением заряда частиц после отрыва. Адгезию частиц к твердой поверхности измеряли с помощью центрифуги [33] или ультразвука [34]. Суммарный заряд частиц определяли с помощью электрометра или по специальной схеме [35]. Автор проводил измерения сил прилипания в зависимости от дисперсного состава, шероховатости поверхности, времени контакта, влажности окружающей атмосферы и направления силы отрыва. Было получено соответствие между величиной силы прилипания и зарядом после отрыва, рост адгезии с увеличением влажности связывался с влиянием капиллярной конденсации в зазоре между частицей и подложкой. В работе [36, 37] рассмотрено влияние на адгезию частиц модификации подложки.

Изучению роли электростатической компоненты адгезии посвящены экспериментальные работы Вальтера [38], Шнабеля [39]. Одновременное измерение адгезии и зарядов частиц после отрыва проведено и в работе Дональда [40].

В работе Круппа и Сперлинга [41] предложен расчет сил взаимодействия для контакта сферических частиц с плоской подложкой и количественные оценки, на основании которых авторы утверждают, что вклад двойного электрического слоя в адгезию частиц мал. Исходным моментом их расчетов является предположение о необратимых деформациях в зоне контакта, обусловленных силой молекулярного притяжения между частицей и подложкой. Однако утверждение авторов о том, что прилипанию частиц к подложке во всех случаях сопутствует пластическая деформация, в результате которой образуется круговая зона контакта, возрастающая до установления равновесия, не соответствует действительности. Известно, что в большинстве случаев контакт твердых тел при малых или нулевых нагрузках носит упругий характер. Это приводит к тому, что в процессе нарушения контакта происходит упругое восстановление первоначально деформированных в контакте участков, вследствие чего зависимость силы трения от нагрузки не обнаруживает гистерезиса. Кроме того, постепенное уменьшение площади соприкосновения справедливо даже в процессе нарушения частично пластичного контакта тел. Поэтому при расчете сил, необходимых для нарушения адгезионного контакта (в данном случае частиц с подложкой), требуется учет постепенного уменьшения во время отрыва площади контакта, что должно привести к уменьшению силы адгезии по сравнению с ее значением, вычисленным исходя из площади максимального «смытия».

Отсюда следует, что количественные оценки, на основании которых в работе [41] сделан вывод о преобладании молекулярной составляющей адгезии частиц, являются неправильными.

Следует отметить, что сделанное замечание относится к молекулярной компоненте адгезии, так как компонента адгезии, обусловленная двойным электрическим слоем, вследствие дальнодействия электростатических сил определяется только первоначальной площадью контакта и не изменяется при уменьшении ее в связи с упругим характером контакта, если за время этого уменьшения не происходит заметной нейтрализации зарядов.

Таким образом, большинство авторов исходило из предположения о преимущественной роли молекулярных сил. Экспериментальные работы также или не принимали во внимание возможную роль электростатической составляющей, или при ее изучении не располагали средствами, которые давали бы возможность оценивать не только адгезию в широком интервале размеров частиц, но и электрофизические параметры, необходимые для получения характеристик двойного электрического слоя.

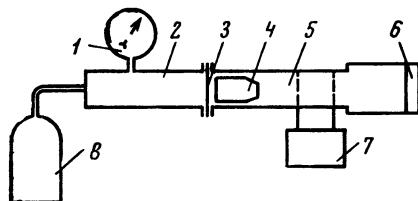


Рис. 124. Схема пневматического адгезиометра

- |                               |                                       |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| 1 — манометр;                 | 6 — мишень;                           |
| 2 — камера высокого давления; | 7 — блок для измерения скорости пули; |
| 3 — мембрана;                 | 8 — баллон со сжатым газом            |
| 4 — пуля;                     |                                       |
| 5 — ствол;                    |                                       |

В работах [31, 40], в которых измерялось одновременно прилипание и заряды частиц после отрыва, не мог быть получен ответ на вопрос о количественном соотношении вклада молекулярной и электростатической компонент адгезии частиц, поскольку в них проводилось измерение не индивидуальных, а только суммарных зарядов.

Поэтому в настоящей главе будут изложены результаты работы, проведенной в ИФХ АН ССР при исследовании адгезии частиц диэлектриков к поверхности металла и полупроводника. Постановка задачи, предложенная в этой работе, по-видимому, наиболее отвечает основной цели исследования — экспериментальному разделению молекулярной и электростатической компонент адгезии частиц. Эксперимент по измерению адгезии коллектива частиц к твердой поверхности позволял устанавливать статистические закономерности, обусловленные не вполне определенным характером микроскопической структуры и рельефа контактирующих поверхностей. В соответствии с этим были разработаны специальные методы измерения, которые удовлетворяли основному требованию — возможности получения нужных статистических характеристик. Для исследования роли электростатических сил в адгезии частиц наиболее целесообразным было непосредственное измерение их зарядов после отрыва.

Объектами исследования были порошки полимеров (поливинилхлорида, полистирола и др.), полученные в процессе эмульсионной полимеризации, частицы которых имели в основном правильную сферическую форму.

Из наиболее распространенных методов оценки адгезии малых частиц известны ультразвуковой метод [34] и метод центрифугирования [33, 43], которые основаны на получении ускорения, необходимого для отрыва частиц под действием инерционных сил. Следует отметить, однако, что наибольший научный и практический интерес представляет измерение адгезии частиц диаметром менее  $30 \text{ мк}$ , для нормального отрыва которых под действием инерционных сил необходимы отрывающие ускорения порядка  $10^5$ — $10^6 \text{ g}$  ( $\text{g}$  — ускорение силы земного притяжения). Создание таких ускорений с помощью ультразвука или центрифугирования сопряжено с рядом трудностей [44]. Поэтому для получения отрывающих ускорений в указанном диапазоне величин была разработана специальная установка — пневматический адгезиометр [45, 46]. В основу конструкции пневматического адгезиометра была положена идея метода, использованного в работе [47]. В этом методе адгезию покрытия, нанесенного на торец специальной пули, определяли при отрыве его под действием инерционных сил при мгновенном торможении пули во время удара о мишень. В данной работе метод был существенно видоизменен. В разработанном пневматическом адгезиометре покрытие (частицы порошка) наносили на плоскую поверхность мишени

цилиндрической формы. Отрыв частиц происходил при ударе пули о противоположную сторону мишени. На рис. 124 показана схема пневматического адгезиометра.

Адгезиометр состоит из двух основных частей — камеры высокого давления (ресивера) 2 и камеры низкого давления (ствола) 5. Обе камеры укреплены на одном фундаменте и соединяются болтовым фланцевым соединением. Ресивер представляет собой стальную трубу, установленную на специальных катках, позволяющих легко осуществлять его горизонтальное перемещение при отсоединении от ствола (толстостенной трубы). Давление в ресивере (от 0,5 до 100 атм) создается сжатым газом, поступающим из баллона с азотом. Между ресивером и стволов в качестве перегородки вставляют специальные мембранные, толщину которых подбирают заранее в соответствии с заданным начальным давлением газа в ресивере. Ствол заканчивается специальной насадкой, в которой жестко укрепляют исследуемую поверхность (мишень) 6 и монтируют различные детали измерительной схемы. Непосредственно за мембраной в начале ствола помещают цилиндрическую пулю 4 из стали. После достижения нужного давления мембрану прокалывают специальным бойком, который приводится в действие спиральной пружиной. При практически мгновенном разрушении мембранные пуля приходит в движение под действием сжатого газа и ударяется затем о тыльную сторону мишени, укрепленной в конце ствола.

Покрытие в виде порошка наносили на торцевую поверхность мишени (распылением из металлических форсунок циклонного типа или каскадным способом). При ударе пули частицы порошка отрывались.

Для оценки силы прилипания частиц порошка необходимо было определять ускорение, которое приобретает поверхность мишени за время удара. Это ускорение определяли с помощью емкостного датчика при регистрации мгновенного изменения во время удара емкости конденсатора, образованного неподвижной обкладкой (зондом), находящейся под напряжением, и свободной поверхностью исследуемого образца (мишени).

Скорость смещения свободной границы образца определяли по формуле

$$v(t) = \frac{V(t)x_0^2}{\alpha RE}, \quad (8.63)$$

где  $V(t)$  — напряжение на сопротивлении  $R$  в измерительной цепи;  $x_0$  — начальное расстояние между обкладками;  $\alpha = \epsilon S/4\pi$ ;  $S$  — площадь образца.

При выборе параметров цепи добивались, чтобы время установления квазистационарного режима было значительно меньше времени изменения емкости. Изменение напряжения определяется формулой

$$V(t) = ER/(dC/dt), \quad (8.64)$$

где  $C$  — емкость измерительного конденсатора;  $E$  — напряжение.

Отрывающие ускорения получали графическим дифференцированием полученной из эксперимента зависимости  $v(t)$ .  $V(t)$  регистрировали двухлучевым импульсным катодным осциллографом со ждущей разверткой ОК-17М. Импульс фотографировали фотоаппаратом Зоркий-Б. Подробное описание емкостной схемы измерений и расчета отрывающих ускорений на пневматическом адгезиометре содержится в работе [46].

Калибровку адгезиометра проводили с помощью измерения скорости движения пули по стволу. Скорость движения пули, зависящая от начального давления газа в ресивере, определяли с помощью фотоэлектрической схемы. Подбор веса пули и скорости ее движения позволяет плавно регулировать отрывающие ускорения. Адгезиометр позволял при использовании давлений до 10 атм и пулем весом до 100 г получать отрывающие ускорения от  $10^3$  до  $10^6$  г. Конструкция адгезиометра предусматривала возможность измерения адгезии в вакууме и контролируемой атмосфере.

Силу прилипания частиц определяли следующим образом. Так как частицы порошка, нанесенного на поверхность мишени, не были монодисперс-

ными, то за частицей каждого диаметра наблюдение вели отдельно. Если обозначить через  $N_0$  начальное число,  $N$  — число частиц, оставшихся после приложения ускорения  $a$ ,  $n = N/N_0$ , то среднее ускорение, необходимое для отрыва частиц фиксированного диаметра  $d$ , определяемого с помощью микроскопа равно

$$\bar{a} \approx \int_0^{\infty} n(a) da = \left( \frac{1}{N_0} \int_0^{N_0} adN \right). \quad (8.65)$$

Такой способ определения  $\bar{a}$  предполагает, что в результате опытов с постепенно увеличивающимися отрывающими ускорениями поверхность мишени полностью освобождается от частиц. В тех случаях, когда происходил неполный отрыв частиц (80—90 %), для оценки  $\bar{a}$  применяли экстраполяцию к тем значениям  $a$ , при которых  $N=0$ . Разброс индивидуальных значений отрывающего ускорения около его среднего значения оценивали по дисперсии  $a$ , равной

$$D^2 = 2 \int_0^{\infty} an(a) da - (\bar{a})^2. \quad (8.66)$$

Статистическую ошибку в определении ускорения, связанную относительной малостью начального числа частиц, определяли выражением

$$\delta \bar{a} \approx \frac{1}{\sqrt{N_0}} \int_0^{\infty} \sqrt{n(a)[1-n(a)]} da. \quad (8.67)$$

Силу прилипания частиц определяли по формуле  $F=ma$ , где  $m$  — масса частиц. Подробно анализ экспериментальных данных по определению  $a$  статистическими методами дан в работе [50].

Для измерения зарядов большого числа частиц за короткий промежуток времени наиболее удобен метод Джиллеспи и Лангстрота [48], в котором заряд частиц определяется при осаждении их из потока малой скорости под действием электрического поля. Этот метод был использован Сергиевой [49] и значительно видоизменен в излагаемой здесь работе. Для измерения индивидуальных зарядов частиц была разработана установка — заряд-спектрометр, в котором заряд частиц определялся при оседании их из ламинарного потока в поле ступенчатого конденсатора.

На рис. 125 дана принципиальная схема прибора. Исследуемые частицы поступали в измерительную камеру через входной канал 1 в виде плоской струи аэрозоля  $A$ , омываемой спутной струей  $B$ . Движение частиц создается совместным действием двух аспирационных блоков 2 и 3. Каждый аспирационный блок состоит из воздуходувки, ротаметров и регулирующего крана. Соотношение расходов воздуха через оба аспирационных блока подбирали таким, чтобы скорость поступления исследуемых частиц и скорость омывающей спутной струи были равными. Скорость поступления аэрозоля лимитируется требованием ламинарности режима в камере и диапазоном измеряемых подвижностей (для данного поля и данного сечения камеры). Ширина входного канала выбрана в соответствии с расчетом (для заданной точности в определении подвижности частиц). Спутная струя проходит через выравнивающий фильтр 4. Измерительную часть камеры размещают на некотором расстоянии от входа (там, где устанавливается ламинарный режим течения). В измерительной части камеры размещают четыре секционированных пластинчатых электрода 5 и один сплошной электрод 6, на которых специальными держателями укрепляют предметные стекла, предназначенные для осаждения частиц. Напряжение на систему подавали от источника высокого напряжения через делитель. Подбором напряжения на ступенчатом конденсаторе создавали условия, при которых в одном опыте можно было осадить частицы в широком диапазоне подвижностей. На некотором расстоянии от электродов, на выходе из камеры, расположе-

ны струевыпрямительные решетки 7 для устранения турбулентности потока, и помещается фильтр для улавливания незаряженной фракции аэрозоля.

На рис. 126 приведена принципиальная схема входной части прибора. Исследуемые частицы поступают в щель заданной ширины, созданную каркасом из оргстекла, обтянутым с двух сторон фильтром из металлизированного капрона.

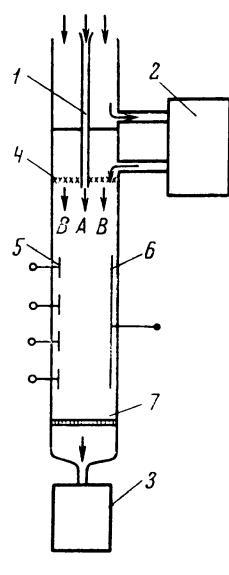
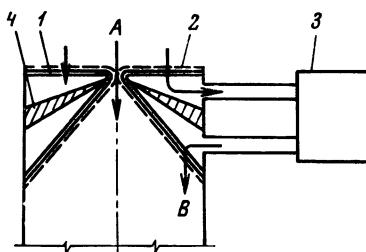


Рис. 125. Схема заряд-спектрометра

Рис. 126. Схема входной части заряд-спектрометра для работы с твердыми частицами

- 1 — каркас фильтра;
- 2 — фильтр металлизированный капрон;
- 3 — входной аспирационный блок;
- 4 — перегородка;
- A** — поток аэрозоля;
- B** — спутный поток



После проведения опыта определяли число и размеры частиц под микроскопом на нескольких участках, выбранных на каждом стекле, по центральной линии, выбранной параллельно оси прибора. Заряд частицы фиксированным размером вычисляли из равенства сил сопротивления среды и электрического поля для каждой координаты оседания  $x$ , выбранного поля  $E$ , скорости потока  $u$  и координаты входа  $h$  по формуле:

$$q = \frac{6\pi\mu rh u}{\mathcal{J}(x)}, \quad (8.68)$$

где  $\mathcal{J}(x) = \int_0^x E(x') dx'$ ;  $\mu$  — вязкость воздуха.

При параболическом профиле скоростей по сечению камеры в заряд-спектрометре улавливают частицы с подвижностью

$$k \geq k_{\min} = 2/3 h u_0 / L E \quad (8.69)$$

( $u_0$  — скорость потока по оси камеры;  $L$  — длина камеры). Конструкция заряд-спектрометра позволяла осаждать частицы с подвижностью от 1 до  $10^{-4}$  см·сек $^{-1}$ /в·см $^{-1}$ . Погрешность в определении заряда составляла при этом 25 %.

Полный анализ полученных результатов проводили с помощью построения функции распределения частиц данного диаметра по величине заряда. Камера заряд-спектрометра дает возможность экспериментально определить функцию распределения  $f(q)$  с точностью до постоянного множителя по формуле

$$f(q) = c f_1(q), \quad (8.70)$$

где  $f_1(q) = N \mathcal{J}(x) / q E(x)$ ,  $c = 1 / \int_0^\infty f(q) dq$  ( $N$  — число частиц диаметра  $d$ , попавших в поле наблюдения).

В каждом опыте область изменения  $q$  ограничена (зависит от  $E$  и  $u$ ). Поэтому для получения истинного закона заряжения проводится серия экспериментов, подбором нормировочных множителей «сшиваются» их результаты и получается функция  $f_1(q)$  во всей области изменения  $q$  [50].

Необходимо отметить еще, что камеру заряд-спектрометра использовали и для нанесения на исследуемую поверхность частиц с фиксированным малым зарядом одного знака. Для этого порошок после распыления из форсунки осаждали на мишень, укрепленную в определенном месте на одном из электродов камеры.

Экспериментальная часть работы заключалась в одновременном измерении силы прилипания и зарядов частиц после отрыва. При проведении опыта камеру заряд-спектрометра, установленную на металлический каркас, снабженный катками, располагали горизонтально непосредственно за мишенью адгезиометра.

После удара пули и отрыва частиц часть их засасывалась во входную щель заряд-спектрометра и оседала на предметных стеклах. Камера заряд-спектрометра позволяла в одном опыте провести измерение индивидуальных зарядов большого числа частиц, достаточного для вычисления средних значений заряда частиц данного диаметра. Для получения функции распределения частиц по зарядам отрыв частиц на пневматическом адгезиометре при каждом данном ускорении повторяли для серии напряжений на электродах камеры заряд-спектрометра. Средние ускорения, необходимые для отрыва частиц, определяли, как отмечалось выше, в процессе отрыва при постепенном изменении отрывающих ускорений.

Для частиц диэлектриков в общем случае полная сила адгезии, очевидно, состоит из двух компонент: молекулярной и электростатической:

$$F = F_{\text{мол}} + F_{\text{Эл}} = F_{\text{мол}} + \left( 2\pi\sigma^2 S_k + q_0^2/d^2 \right). \quad (8.71)$$

Электростатическая компонента состоит из двух слагающих.

Первое ( $2\pi\sigma^2 S_k$ ) — есть сила взаимодействия, обусловленная двойным электрическим слоем, образующимся в месте контакта (здесь  $\sigma$  — поверхностная плотность заряда,  $S_k$  — площадь контакта). Второе слагаемое  $q_0^2/d^2$  выражает силу взаимодействия заряда, равномерно распределенного по частице, с металлом подложки. Очевидно, этот заряд связан с предварительной электризацией частиц.

Следует отметить, что измерение истинной плотности зарядов двойного электрического слоя связано с рядом трудностей. Измерение истинной  $\sigma$  при отрыве пленок диэлектрика от металла возможно, как было показано ранее [51, 52], только, если отношение  $h\sigma/e$  достаточно мало для того, чтобы газовый разряд не возникал ( $h$  — толщина пленки,  $e$  — ее диэлектрическая проницаемость). При нарушении же адгезионной связи на границе металла с диэлектриком в виде малых шарообразных частиц создаются благоприятные условия для измерения  $\sigma$ , так как с уменьшением размера частиц уменьшается вероятность развития газового разряда в малом объеме между частицей и поверхностью [53], и заряд частиц измеряется, по-видимому, без потерь.

Ниже представлены сравнительные данные по измерению заряда частиц поливинилхлорида до ( $q_0$ ) и после ( $q$ ) отрыва от металла (сталь 65-Г, 10 класс чистоты).

| $d, \text{ мк}$                | 5    | 8    | 10   | 15   | 20   |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| $q_0 \cdot 10^6, \text{ CGSE}$ | 0,08 | 0,13 | 0,16 | 0,25 | 0,33 |
| $q \cdot 10^6, \text{ CGSE}$   | 7,2  | 7,4  | 20,0 | 25,0 | 48,0 |

Как видно из таблицы, индивидуальные заряды частиц возросли после отрыва приблизительно в 100 раз. Полученный результат может быть объяснен, если предположить существование на границе раздела порошок — металл двойного электрического слоя. Разделение зарядов двойного слоя при отрыве частиц вызывает их сильную электризацию.

Таким образом, эксперименты подтверждают, что на границе раздела металл — частицы диэлектрика существует двойной электрический слой.

С целью дополнительного подтверждения того, что при отрыве малых частиц не происходит газовый разряд, т. е. заряд частиц измерялся без потерь, были проведены измерения адгезии частиц в невысоком вакууме. Как было показано ранее [54], для контакта пленок диэлектриков с твердой поверхностью максимальное изменение работы их отрыва, связанное с изменением условий газового разряда в процессе отрыва, наблюдается в интервале давлений от 760 до 1 мм рт. ст. Дальнейшее уменьшение давления вызывало только небольшое приращение величины работы отрыва.

В табл. 33 приведены результаты измерений на специальной вакуумной приставке к пневматическому адгезиометру сил прилипания частиц полистирола в контакте с мишенью, покрытой селеном. Из таблицы видно, что адгезия частиц практически не меняется при уменьшении давления среды в используемом интервале давлений. Можно отметить, что при исследовании влияния вакуума на адгезию частиц получены аналогичные результаты в работе [31]. В интервале давлений от  $10^3$  до  $10^{-5}$  мм рт. ст. адгезия частиц не зависит от давления. Наблюданное другими авторами [55] увеличение адгезии частиц в сверхвысоком вакууме ( $10^{-9}$  мм рт. ст.) возможно связано с резким изменением физико-химических свойств контактирующих поверхностей, связанным с удалением адсорбционных слоев.

Одновременно с измерением адгезии были проведены измерения зарядов частиц в вакууме. Для этого был разработан способ измерения зарядов частиц, основанный на сравнении смещения частиц под действием силы тяжести и электрического поля в конденсаторе. Заряд частиц после отрыва от мишени оценивался из соотношения:

$$q = \frac{\Delta x_E}{\Delta x_g} \frac{mg}{E}, \quad (8.72)$$

где  $\Delta x_E$  — перемещение частицы в направление поля (до оседания на электродах), равное полуширине камеры;  $\Delta x_g$  — вертикальное перемещение частицы (определенное с помощью микроскопа).

Характер зависимости заряда от диаметра и порядок его величины сохраняются такими же, как и в измерениях на воздухе.

Оценим величину вклада электростатических сил в адгезию. Следует предварительно отметить, что величины  $q_0$  были выбраны такими малыми, что компонента силы, обусловленная предварительным зарядом ( $q_0^2/d^2$ ), была в опытах пренебрежимо мала по сравнению с общей (измеренной) силой и могла не учитываться. Так, например, можно нанести на исследуемую поверхность с помощью заряд-спектрометра частицы с таким зарядом, что компонента  $q_0^2/d^2$  составит  $10^{-5}$ — $10^{-8}$  дин, в то время как измеренная при этом сила составляет  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  дин (для частиц диаметром 5—20 мк).

Можно отметить, что компонента  $q_0^2/d^2$  была мала и по сравнению с электростатической составляющей, обусловленной двойным слоем. В этих экспериментах заряд частиц после отрыва  $q$  всегда заметно превосходил первоначальный заряд  $q_0$ . Компонента силы прилипания, обусловленная

Таблица 33

Зависимость силы прилипания  $F$  частиц полистирола к поверхности селена от давления среды

| $d, \text{ мк}$ | $F, \text{ дин}$         |                        |
|-----------------|--------------------------|------------------------|
|                 | $760 \text{ мм рт. ст.}$ | $1 \text{ мм рт. ст.}$ |
| 5               | 0,038                    | 0,023                  |
| 10              | 0,26                     | 0,25                   |
| 15              | 0,9                      | 1,12                   |

двойным слоем  $F_{\text{эл}} = 2\pi\sigma^2 S_k = 2\pi (q - q_0)^2 / S_k$ , а так как  $q - q_0 \geq q_0$  и  $4\pi d^2 \gg S_k$ , то

$$\frac{2\pi(q - q_0)^2}{S_k} \gg \frac{q_0^2}{d^2}, \quad (8.73)$$

т. е. вклад распределенного заряда в электростатическую силу пренебрежимо мал. Аналогичный вывод был сделан и в работе Круппа [41].

Главной трудностью истолкования экспериментов по адгезии частиц к твердой поверхности является отделение молекулярной составляющей силы адгезии от электростатической.

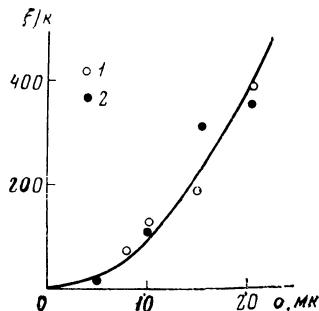


Рис. 127. Зависимость силы прилипания частиц поливинилхлорида (1) и полистирола (2) к поверхности стали от диаметра  $\kappa = F/d = 1$ , сплошная кривая — парабола  $F/k = d^2$ ,  $\kappa_1 = 0.0016$ ,  $\kappa_2 = 0.0008 \text{ дин}/\mu\text{мк}^2$

Однако эксперимент по одновременному измерению силы прилипания и заряда после отрыва в принципе позволяет выделить те случаи, когда молекулярная составляющая мала.

В проведенных экспериментах сила прилипания частиц увеличивалась с их размером, причем эта зависимость близка к степенному закону с показателем  $\approx 2$  (рис. 127). Величина заряда, обнаруживаемого после отрыва, с увеличением размера частиц следовала аналогичной зависимости. Такой вид зависимости  $F$  от радиуса частиц, связанный с характером измерений на пневматическом адгезиометре, как можно показать с помощью простого расчета, подтверждает представления об электростатическом характере сил прилипания. Действительно, в момент удара при выходе упругой волны на свободную поверхность мишени эта поверхность вначале движется с большой скоростью в направлении движения пули, возвращаясь затем обратно. Поэтому перед отрывом частицы порошка испытывают «прижимающее» ускорение, а после перемены направления скорости движения — отрывающее. Время, в течение которого частица испытывает прижим, легко определяется экспериментально и, как оказывается, вполне достаточно для возникновения двойного электрического слоя на вновь образовавшейся поверхности контакта. Пусть площадь контакта частиц перед отрывом определяется по формуле Герца

$$S_k = \pi P^{2/3} K, \\ K = \left[ \frac{9}{16} r^2 \left( \frac{1 - \eta_1^2}{E_1} + \frac{1 - \eta_2^2}{E_2} \right)^2 \right]^{1/3}, \quad (8.74)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — модули Юнга;  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — коэффициенты Пуассона тел в контакте;  $P$  — давление в контакте.

Будем считать, что  $P = ma$ , где  $a$  — ускорение в момент удара, совпадающее по абсолютной величине с ускорением в момент отрыва. Предположим, что отрыву противодействует электростатическая сила  $F_{\text{эл}} = 2\pi\sigma^2 S_k$ . Тогда в момент отрыва

$$2\pi\sigma^2 S_k = F = ma, \quad (8.75)$$

где  $a$  — ускорение в момент отрыва, совпадающее по величине с ускорением в момент «прижима».

Если из этих соображений определить зависимость  $a$  от  $r$ , то измеренная в таком эксперименте сила прилипания может быть выражена следующим образом:

$$F = A\sigma^6 r^2, \quad A = \text{const.} \quad (8.75a)$$

(для плотности материала частицы  $\rho = 1$ ).

Из приведенных рассуждений следует, что в тех случаях, когда адгезия в основном определяется электростатическими силами, в измерениях на пневматическом адгезиометре величины  $F$  должны быть пропорциональны  $r^2$ .

Рассмотрим возможность оценки поверхностной плотности электризации  $\sigma$  в этих экспериментах. Заряд частиц после отрыва  $q = \sigma S_k$  (так как предварительный заряд  $q_0$  мал) Тогда из формулы (8.75) получим

$$\sigma = F / 2\pi q. \quad (8.76)$$

Величина  $\sigma$  определяется природой и состоянием поверхности частиц и подложки и не зависит от радиуса частиц. Поэтому, если в результате измерений с частицами разных  $r$  будет установлено, что отношение  $F/q$  не зависит от диаметра, то это также будет свидетельствовать о преобладании электростатической составляющей силы адгезии в рассматриваемой системе.

Если провести расчет  $\sigma$  по формуле (8.76), то для порошка поливинилхлорида, например, имеем:

| $d, \text{ мк}$                      | 8   | 10  | 15  | 20  |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $\sigma \cdot 10^{-3}, \text{ CGSE}$ | 2,3 | 1,7 | 1,9 | 2,1 |

Видно, что в пределах погрешности опыта  $\sigma$  не зависит от  $d$  и по порядку величины составляет  $10^3 \text{ CGSE}$ .

Предложенная гипотеза влияния прижима на образование двойного слоя может быть проверена с помощью сравнения значений  $S_k$ , определяемых по формуле Герца и по формуле  $S_k = 2\pi q^2/F$ , где  $q$  и  $F$  — экспериментально определяемые величины. Так, например, для частиц поливинилхлорида при  $d = 10 \text{ мк}$  величины  $S_k$ , определенные по формуле Герца с учетом прижима и по экспериментальным значениям  $F$  и  $q$ , составляют соответственно  $4 \cdot 10^{-9}$  и  $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$ . Полученное расхождение находится в пределах погрешности опыта. Несовпадение может также объясняться отклонением реальных значений модулей Юнга от использованных в расчете табличных данных и другими причинами.

Приведенные эксперименты показывают преобладающую роль электростатической компоненты адгезии частиц, однако эти эксперименты не предполагают полного отсутствия действия молекулярных сил. Как было показано в работе [43], можно предложить опыт, в котором изменение электростатической компоненты силы адгезии происходит без изменения компоненты Ван-дер-Ваальса. В этой работе в качестве подложки использовали полупроводник, электронные свойства которого изменялись при освещении.

Следует отметить, что впервые возможность воздействия облучением на двойной электрический слой в контакте двух тел была установлена в работе [54]. При коротковолновом облучении ( $\gamma$ - и рентгеновские лучи) границы отрыва пленки полимера от стекла было получено изменение адгезии, обусловленное как ионизацией среды, так и действием облучения на процесс формирования молекулярного конденсатора на границе раздела. При кратковременном облучении контакта пленка гуттаперчи — стекло наблюдалось, например, обратное повышение адгезии. Аналогичные результаты были получены в работе Аслановой [57] при облучении ультрафиолетовой радиацией полярных полимеров в контакте со стеклянным волокном. При УФ-освещении контакта кремнийорганического лака К-47 со стеклом наблюдалось резкое увеличение адгезии (на 30%). Освещение контакта пленки глифталевой смолы со стеклом вызывало уменьшение адгезии на 60—70 %. В качестве объяснения полученных результатов автором высказано предположение о влиянии освещения на заряжение контакти-

рующих поверхностей и о возможной перезарядке зоны контакта под действием освещения.

В работе [70] проведены аналогичные опыты по измерению адгезии частиц полистирола к поверхности селена при освещении светом длиной волны 455 мкм. Результаты этих опытов представлены на рис. 128 и

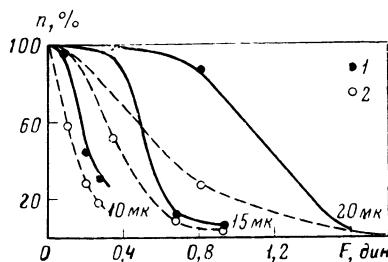


Рис. 128. Адгезия частиц полистирола с добавкой красителя (родамина Ж) к поверхности селена в темноте (1) и при освещении (2) ( $n$  — число частиц, оставшихся на поверхности после приложения силы  $F$ )

в табл. 34, 35. Как видно, отрыв частиц облегчается при освещении подобно результатам, полученным в работе [38].

Для оценки изменения электрических свойств образцов селена было измерено их удельное объемное сопротивление в темноте и при освещении. Оно составляет  $\rho = 2 \cdot 10^{13}$  и  $3,2 \cdot 10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$  соответственно.

Таблица 34  
Влияние освещения на адгезию

| $d, \text{мкм}$ | Условие опыта | $\bar{\sigma}, 10^7 \text{ см}/\text{сек}^2$ | $\frac{\bar{\sigma}_{\text{темн}} - \bar{\sigma}_{\text{св}}}{\bar{\sigma}_{\text{темн}}} \cdot \%$ | Ошибка опыта, % |
|-----------------|---------------|--|---|-----------------|
| 10              | Темнота       | 47,8   |   |                 |
|                 | Освещение     | 35,5   | 25,8  | 5,6             |
| 20              | Темнота       | 26,4   |   |                 |
|                 | Освещение     | 16,8   | 36,4  | 6,6             |

Как известно, концентрации электронов и дырок в полупроводнике  $n$  и  $p$  связаны с удельным объемным сопротивлением соотношением

$$\frac{1}{\rho} = \mu_p e p + \mu_e e n, \quad (8.77)$$

где  $\mu_p$ ,  $\mu_e$  — подвижность дырок и электронов;  $e$  — заряд электрона.

Таблица 35  
Влияние освещения на свойства полупроводника

| Условия опыта        | $\rho, \text{ом} \cdot \text{см}$        | Концентрация носителей, $1 \text{ см}^{-3}$ | Сдвиг уровня Ферми, эв |
|----------------------|--|---|------------------------|
| Темнота<br>Освещение | $2 \cdot 10^{13}$<br>$3,2 \cdot 10^{10}$ | $2 \cdot 10^6$<br>$1,4 \cdot 10^1$          | 0,16                   |

Считая, что электронной проводимостью в селене можно пренебречь по сравнению с дырочной и  $\mu_p = 0,13 - 0,15 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ , получаем  $p_{\text{темн}} = n_{\text{темн}} = 2 \cdot 10^6 \text{ 1/cm}^3$ ,  $p_{\text{осв}} = n_{\text{осв}} = 1,4 \cdot 10^9 \text{ 1/cm}^3$ .

Известно также, что концентрация электронов в полупроводнике

$$n = n_i e^{\beta(\psi - \phi_n)}, \quad (8.78)$$

где  $n_i$  — концентрация носителей в полупроводнике с собственной проводимостью (в нашем случае  $n_i = n_{\text{темн}}$ ,  $n = n_{\text{осв}}$ ); разность  $(\psi - \phi_n)$  — сдвиг уровня Ферми при введении неравновесных носителей;  $\beta = e/kT$ . Из этой формулы может быть оценен сдвиг уровня Ферми при освещении поверхности полупроводника. Результаты этих расчетов представлены в табл. 35.

Из сопоставления табл. 34, 35 и рис. 128 видно, что изменение уровня Ферми, которое соответствует уменьшению работы выхода селена, сопровождается уменьшением адгезии частиц при освещении, что находится в согласии с электронной теорией адгезии.

Обнаружение различия зарядов частиц после отрыва в темноте и при освещении представляет собой трудную задачу, так как, согласно электронной теории адгезии,  $\Delta q \sim \sqrt{\Delta F}$ , т. е. не должно превышать 10% и находится в пределах погрешности измерения заряда.

Т а б л и ц а 36

Влияние интенсивности освещения на удельное электрическое сопротивление  $\rho$  кристаллов CdS и адгезию  $F$  металлических частиц

| Условие эксперимента       | Кристаллы                        |                              |                                  |                              |
|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
|                            | A                                |                              | B                                |                              |
|                            | $\rho, \text{ ом}\cdot\text{см}$ | $F, \text{ дин}/\text{см}^2$ | $\rho, \text{ ом}\cdot\text{см}$ | $F, \text{ дин}/\text{см}^2$ |
| Темнота                    | $5 \cdot 10^{10}$                | $109 \pm 8$                  | $2 \cdot 10^{10}$                | $223 \pm 10$                 |
| Свет малой интенсивности   | $2,9 \cdot 10^7$                 | $159 \pm 21$                 | $3,8 \cdot 10^7$                 | $168 \pm 8$                  |
| Свет высокой интенсивности | $9 \cdot 10^6$                   | $276 \pm 7$                  | $7,6 \cdot 10^4$                 | $210 \pm 10$                 |

В связи с изложенными здесь экспериментами представляет интерес работа Шнабеля [39]. Автором предложено аналитическое выражение для компоненты силы адгезии, обусловленной двойным электрическим слоем, связанное с электронными параметрами контактирующих тел для случая контакта плоской подложки (полупроводник) и сферической частицы (металл). Использование в качестве подложки двух типов кристаллов фотополупроводника [39], работа выхода одного из которых в темноте больше, а другого меньше, чем металл, позволило реализовать условия, в которых адгезионная способность поверхности полупроводника может при освещении как понижаться, так и повышаться. В табл. 36 представлены результаты экспериментов. Как видно из таблицы, увеличение интенсивности света дает для кристаллов типа B минимум адгезионной прочности в определенном интервале интенсивности. Зависимость адгезии частиц от интенсивности освещения объясняется в работе изменением соотношения между работой выхода металла и работой выхода плоских зон полупроводника ( $E_a + E_n$ ), где  $E_a$  — внешняя работа выхода полупроводника,  $E_n$  — расстояние между квазиуровнем Ферми и нижней границей зоны проводимости полупроводника ( $E_n = kT \ln(eN_c \mu_n \rho)$ ,  $e$  — заряд электрона,  $\rho$  — сопротивление,  $N_c$  — эффективная плотность электронных состояний в зоне проводимости,  $\mu_n$  — подвижность электронов).

Полученные данные полностью согласуются с электронной теорией адгезии. Аналогичный экспериментальный результат был получен ранее

при изучении адгезии полимерных пленок к поверхности стекла, подвергнутого специальной обработке [58, 59]. Обработка поверхности, вызывающая изменение знака остаточного заряда пленки после отрыва, приводит к изменению величины работы отрыва и в точке, соответствующей перемещению знака заряда, адгезия (электростатическая компонента) минимальна.

Следовательно, при одновременном измерении силы прилипания и зарядов частиц порошков после отрыва от твердой подложки показано, что на границе раздела частица диэлектрика — металл или полупроводник существует двойной электрический слой. Частицы диэлектрика, предварительно слабо заряженные, после нормального отрыва без трения обнаруживают сильную электризацию.

В исследованных системах силы прилипания и заряд частиц после отрыва растут с увеличением диаметра частиц. Эта зависимость для силы прилипания следует степенному закону с показателем, близким к 2. Учет первоначального прижима в измерениях на пневматическом адгезиометре наряду с гипотезой о преимущественно электростатическом характере сил адгезии частиц приводит, в согласии с опытом, к квадратичной зависимости силы прилипания от диаметра частиц.

Поверхностная плотность заряда  $\sigma$  в пределах погрешности опыта не зависит от диаметра частиц и по порядку величины составляет  $10^3$  абс. ед. заряда на  $1 \text{ см}^2$ .

Изменение электронных свойств поверхности полупроводника при освещении вызывает соответствующее изменение его адгезионных свойств в контакте с частицами (молекулярная же составляющая не изменяется).

Таким образом, из приведенных в этой главе результатов следует, что электростатическая компонента адгезии, обусловленная двойным электрическим слоем и в случае контакта частиц диэлектриков с твердой поверхностью, является превалирующей для исследованных систем.

## § 7. Кинетическое прилипание и липкость

Рассмотрим (рис. 129) сопротивление, встречаемое твердым телом  $A$  в вязкой жидкости при его удалении от близко расположенного неподвижного тела  $B$  с плоской поверхностью. Это сопротивление, при прочих равных условиях, тем больше, чем меньше зазор между ними  $h$ , так как чем уже этот зазор, тем больше изменения давления жидкости в этом зазоре по сравнению с давлением в других частях жидкости. Равнодействующая соответствующих дефектов (или избыток) давлений, резко возрастающая с уменьшением зазора, и будет обуславливать соответствующее возрастание сопротивления. Отсюда ясно, что при зазоре, достаточно малом для вычисления сопротивления движению тела, достаточно рассматривать только течение жидкости в зазоре, не обращая внимания на силы, действующие на другие участки поверхности тела, удаленные от плоскости.

Рассмотрим сначала простейший случай, когда тело  $A$  представляет собой прямой круговой цилиндр, нижнее основание которого с радиусом  $R$  параллельно поверхности тела  $B$ , образуя плоскопараллельный зазор толщиной  $H$  (рис. 130).

Рассмотрим количество жидкости  $Q$ , втекающее в единицу времени через сечение зазора цилиндрической поверхностью радиусом  $r$ , соосной с цилиндром  $A$ , при подъеме последнего со скоростью  $v$ . Это количество, очевидно, равно

$$Q = \pi r^2 v. \quad (8.79)$$

Отсюда, разделив  $Q$  на площадь сечения зазора, получим, что скорость течения частиц жидкости на расстоянии  $r$  в среднем равна

$$\bar{u} = \frac{\rho}{2} \cdot \frac{v}{H}.$$

При малом  $H$  отношение  $\rho/2H$  почти везде будет велико, и поэтому  $\bar{u}$  будет много больше максимальной величины  $v$  вертикальной составляющей скорости частиц жидкости. Поэтому при расчете течения жидкости в различных местах зазора и радиальных градиентов давления в нем мы можем рассматривать это течение как плоское, пренебрегая вертикальными слагающими скорости течения. Одновременно законно будет пренебречь и вертикальными градиентами давления, считая  $p$  не зависящим от  $h$ .

Рис. 129. Схема взаимодействующих тел

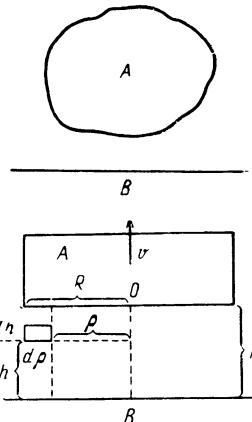


Рис. 130. Схема прилипания цилиндра к плоской поверхности

По соображениям симметрии давление  $p$  в зазоре будет функцией расстояния  $\rho$  от центра основания (точки  $O$ ). Рассмотрим поток жидкости  $dQ$  через прямоугольное сечение зазора, перпендикулярное радиусу-вектору  $l$  имеющее стороны  $H$  и  $dl$  ( $dl$  — перпендикулярно плоскости чертежа).

Скорости частиц жидкости  $u$  будут параллельны радиусам цилиндра и распределены по закону

$$u = u(h), \quad (8.80)$$

где  $h$  — расстояние от плоскости  $B$ .

Так как объемных сил нет, то из уравнения равновесия сил, действующих на элементарный параллелепипед жидкости, следует

$$-pdh dl + (p + dp)dh dl + \eta \frac{\partial u}{\partial h} dldp - \eta \left[ \frac{\partial u}{\partial h} + d \frac{\partial u}{\partial h} \right] dldp = 0, \quad (8.81)$$

где  $dp$  — приращение давления, соответствующее приращению радиуса вектора  $d\rho$ ;  $d(\partial u / \partial h)$  — приращение градиента скорости, соответствующее увеличению расстояния  $h$  на  $dh$ .

Деля уравнение (8.81) на  $dhdldp$ , мы получаем

$$\frac{dp}{d\rho} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial h^2}. \quad (8.82)$$

Интегрируя уравнение (8.82) с учетом граничного условия

$$u = 0 \quad (8.83)$$

при  $h = 0$  и  $h = H$ , получаем

$$u = \frac{dp}{d\rho} 2\pi \left[ h^2 - \left( \frac{H}{2} \right)^2 \right]; \quad (8.84)$$

$$Q = 2\pi \rho \int_0^H u dh = \frac{\pi \rho}{\eta} \frac{dp}{d\rho} \int_0^H h(H-h) dh = \frac{\pi \rho}{6\eta} \frac{dp}{d\rho} H^3, \quad (8.85)$$

откуда

$$\frac{dp}{d\rho} = \frac{6\eta \nu \rho^2}{\pi \rho H^3} = \frac{6\eta \nu}{H^3}, \quad (8.86)$$

или, интегрируя и полагая, что при  $\rho = R$ ,  $p = 0$ , получаем

$$\rho = \frac{3\eta v}{H^3} (p^2 - R^2). \quad (8.87)$$

Отсюда легко найти силу сопротивления  $F$ , действующую, очевидно, на встречу скорости движения тела  $B$ :

$$F = \int (-\rho) 2\pi \rho d\rho = \frac{3}{2} \cdot \frac{\pi \eta R^4}{H^8} v. \quad (8.88)$$

Полагая  $F = \text{const}$ ,  $v = dH/dt$ , можно найти закон возрастания  $H$  в процессе отрыва:

$$\frac{1}{H^2} - \frac{1}{H_0^2} = \frac{4F}{3\pi\eta R^4} t, \quad (8.89)$$

где  $t$  — время, прошедшее от момента, когда  $H = H_0$  (впервые это уравнение выведено Стефаном [60]).

Полное время отрыва, очевидно, равно

$$t_\infty = \frac{3\pi\eta R^4}{4FH_0^2}. \quad (8.90)$$

При малых  $H_0$  значение  $t_\infty$  может быть очень велико. Так, например, при  $H = 10^{-5}$  см,  $R = 1$  см,  $F = 1$  кГ,  $\eta = 1$  получим  $t_\infty = 2,3 \cdot 10^4$  сек. Случай, когда поверхности, ограничивающие подобный зазор, имеют достаточно плоскую форму, сравнительно редки, сводясь в основном к случаю мерительных плиток или калибров с плоскими поверхностями. Поэтому практически больше распространен случай, когда верхнее тело имеет выпуклую нижнюю поверхность. В наиболее простом случае это тело  $B$  имеет форму шара с радиусом  $R$  (рис. 131), причем предполагается, что

$$H' \ll R. \quad (8.91)$$

Для количественной трактовки этого случая можно использовать почти

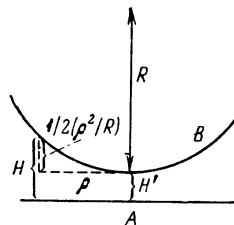


Рис. 131. Схема взаимодействия шара и плоскости

без всяких изменений метод, примененный выше для «плоского» контакта. Достаточно только в уравнение (8.86) подставить вместо  $H$  приближенное выражение:

$$H = H' + \frac{1}{2}(\rho^2/R). \quad (8.92)$$

Тогда вместо уравнения (8.87) мы получим после интегрирования

$$\rho = \frac{3\pi\eta R}{(H' + \frac{1}{2}\rho^2/R)^2} \quad (8.93)$$

и вместо уравнения (8.88)

$$F = \frac{6\pi\eta v R^2}{H'}. \quad (8.94)$$

Вместо уравнения (8.89), мы получим

$$H' = H'_0 \exp(Ft/6\pi\eta R^2). \quad (8.95)$$

Отсюда время увеличения  $H_0$  до  $H'$

$$t = \frac{6\pi\eta R^2}{F} \lg \frac{H'}{H_0}. \quad (8.96)$$

Согласно Гарди, это уравнение было впервые выведено Тейлором [61].

Из общих свойств малых участков поверхностей, свойств, известных из дифференциальной геометрии, следует, что в самом общем случае сближения двух выпуклых поверхностей толщина зазора между ними вблизи самого узкого места меняется в функции координат  $x, y$  в плоскости касания по квадратичному закону

$$H = H_0 + Ax^2 + By^2, \quad (8.97)$$

где в общем случае уже  $A \neq B$ .

Представляет интерес обобщить уравнение (8.86) на этот случай, однако это еще не решенная проблема. Решенной еще Рейнольдсом [62] задачей является обобщение уравнения (8.89) на случай отрыва эллиптической пластиинки с полуосами  $a$  и  $b$ . Соответствующее уравнение имеет вид

$$\frac{1}{H_0^2} - \frac{1}{H^2} = \frac{2F(a^2 + b^2)}{3\pi\eta a^2 b^3} t. \quad (8.98)$$

Из уравнения (8.90) вытекает, что время отрыва  $t_\infty$  обратно пропорционально, при прочих равных условиях, величине отрывающей силы  $F$  и прямо пропорционально четвертой степени радиуса цилиндра  $R$ . Проверка этого результата, проведенная для ряда масел, обнаружила систематические отклонения от этих зависимостей. В особенности существенно то, что форма зависимости  $t(F)$  различна для масел разного состава, в различной степени отклоняясь от простой гиперболической зависимости. В некоторых случаях кривые  $t(F)$  для двух разных масел пересекаются. Все эти отклоняющиеся от уравнения (8.90) результаты получаются, когда величина  $H_0$  достаточно мала (порядка  $10^{-5}$  см), и, следовательно, по существу мы имеем случай граничного, а не жидкостного прилипания.

Помимо этого, имеется еще одно обстоятельство, вызывающее отступление от уравнения (8.90) и выявленное экспериментально. Оно заключается в том, что при малых  $H_0$  и достаточно больших  $F$  процесс отлипания приобретает смешанный характер в результате наложения одновременно статического и кинетического прилипания. Именно, после приложения отрывающей силы наступает некоторое постепенное ослабление статического давления прилипания, по-видимому, в связи с явлениями течения жидкости и расширения зазора. В результате этого в некоторый момент наступает внезапный отрыв, т. е. преодоление давления прилипания. Таким образом, конечная стадия кинетического «отлипания» — увеличение зазора до бесконечности отпадает, и уравнение (8.90) нарушается.

Если к тому же первая стадия протекает целиком в области граничных толщин слоя  $H$ , то собственно жидкостного прилипания, к которому относится уравнение (8.90), вообще не будет наблюдаться ни на одной стадии процесса отрыва. Последний будет отличаться от граничного статического прилипания только наличием промежутка времени между приложением силы и отрывом; в течение этого промежутка происходит скрытый процесс ослабления граничного слоя. При очень малых значениях начальной толщины  $H_0$  собственно текучесть жидкой прослойки может практически не сказываться. Возможно, что и явления ослабления сцепления при этом также исчезнут, и, таким образом, при достаточном уменьшении  $H_0$  будет осуществлен непрерывный переход к чисто статическому прилипанию.

Чтобы вся эта картина была осуществлена в чистом виде, необходима, очевидно, высокая точность (плоскость) и параллельность поверхностей, образующих зазоры. На практике чаще всего эти требования не выполняются; поэтому важно выяснить, насколько изменится общая картина для выпуклого контакта. В этом случае, как видно из уравнения (8.96),

время, необходимое для раздвижения поверхностей, первоначально разделенных зазором  $H$ , значительно меньше, точнее, оно не так сильно возрастает с уменьшением  $H_0$ . Из этого также следует, что для увеличения зазора  $dH/dt$  с той же скоростью в случае выпуклого контакта требуются значительно меньшие силы. Поэтому в указанном случае, в особенности при малых радиусах кривизны  $R$ , смешанное прилипание, при котором конечная стадия отлипания заключается в нарушении сцепления жидкости и образовании поверхности разрыва, маловероятно и осуществляется редко. С другой стороны, явления граничного прилипания также выражены значительно меньше, особенно при больших по сравнению с толщиной граничного слоя радиусах кривизны, поскольку в этом случае только малая, центральная часть зазора лежит в области толщин граничного слоя. Таким образом, в этом случае явления жидкостного прилипания проявляются в наиболее чистом виде.

Рассмотрим теперь вопрос о том, какие особенности свойств и поведения граничных слоев жидкостей влияют на кинетическое прилипание, обуславливая особенности граничного прилипания. В первую очередь естественно приписать все эти отличия тому, что вязкость граничных пленок отлична от объемной. До последнего времени, однако, данные по вязкости граничных пленок были весьма скучны и отрывочны. Большинство более старых работ, выполненных за границей, либо содержит явные методические ошибки, указывающие на неверность полученных результатов, либо, как работа Бастоу и Бондена [63], не позволяет ничего сказать о вязкости собственно граничных слоев толщиной  $10^{-5}$  см, указывая только на отсутствие для нескольких исследованных жидкостей заметных отличий от объемных значений вязкости у слоев более толстых, чем  $(1 \div 2) 10^{-5}$  см.

Некоторые указания на изменения вязкости в весьма узких зазорах были получены при изучении фильтрации жидкостей через пористые тела и порошки [64]. Следует, однако, иметь в виду, что порошки способны менять характер упаковки и агрегации частиц, из которых они состоят, под влиянием расклинивающего давления тонких слоев жидкости, зависящего от ее природы. Поэтому в опытах с течением жидкости через пористые массы с нежестким скелетом всегда можно аномалию фильтруемости той или иной жидкости хотя бы частично отнести за счет изменения упаковки частиц, а не за счет отличия вязкости в узких порах от «нормального» объемного ее значения для данной жидкости.

Поэтому более однозначные и надежные выводы можно сделать из опытов с фильтрацией через жесткие фильтры. Такие опыты были проведены одним из авторов и Крыловым [65], обнаружившими изменения вязкости жидкостей в порах керамических и угольных фильтров с диаметром пор порядка  $10^{-5}$  см. Однако все подобные опыты с фильтрацией через поры неправильной формы не дают возможности даже приближенно найти закон изменения вязкости в функции расстояния от твердой стенки, позволяя только определить порядок толщин слоев с особой «граничной» вязкостью и порядок величин последней, т. е. дают по существу только полуколичественные результаты.

Совершенно новые возможности исследования граничной вязкости открылись с разработкой одним из авторов настоящей книги «метода сдувания» [66]. Этот метод позволяет определять точный закон, связывающий вязкость жидкости в различных точках граничного слоя с расстоянием до твердой стенки. Применение этого метода к граничным пленкам ряда углеводородных жидкостей на металлах привело к неожиданным результатам [67, 68].

Оказалось, что при приближении к поверхности металла вязкость иногда меняется не непрерывно по плавному закону, а скачком. В некоторых случаях имеется, по-видимому, два соприкасающихся граничных слоя, один — пристенный и другой — граничащий с объемом жидкости.

Замечательно, что в случае вазелинового масла, тщательно очищенного от полярных молекул, вязкость остается строго постоянной вплоть до самой стенки.

В присутствии крайне малых количеств растворенных полярных молекул (например, жирных кислот или эфиров) появляются граничные слои с особой вязкостью. Эти граничные слои могут обладать четкой границей раздела с объемной фазой.

Следует отметить, что на этой границе раздела вязкость, а следовательно, и другие свойства меняются скачком. Поэтому эти слои можно назвать граничными фазами.

Существенно, что сами по себе изменения вязкости в этих граничных фазах по сравнению с объемным значением невелики, не меняя ее порядка величины. Поэтому по своей величине эти изменения вязкости не представляют большого интереса с точки зрения их непосредственного влияния на явления прилипания.

Эти данные по граничной вязкости имеют, однако, другое, весьма важное значение, именно: они служат указанием на особую ориентированную молекулярную структуру в граничных фазах, резко отличную от беспорядочного расположения молекул в объеме жидкости. Без такого предположения невозможно объяснить одновременно постоянство вязкости в граничных фазах и скачкообразный переход к вязкости объемной фазы. Представить же полную ориентацию в граничном слое толщиной в несколько десятков молекулярных слоев возможно, хотя построить количественную теорию, объясняющую обрыв ориентации на определенном расстоянии от поверхности, по-видимому, нелегко. Наличие двух наслойенных одна над другой фаз, вероятно, следует объяснить возможностью различной ориентации молекул — перпендикулярно и параллельно поверхности.

Ориентированная структура граничных фаз должна обуславливать анизотропию их свойств. В частности, должна зависеть от направления и вязкость этих слоев. Особенно велика должна быть анизотропия механических свойств граничных фаз, если допустить, что в них имеется (аналогично смектической разновидности жидкокристаллического состояния) правильное послойное расположение молекул, т. е. что, помимо общей ориентации (в данном случае перпендикулярно поверхности раздела), центры молекул каждого слоя расположены в одной и той же плоскости, параллельной твердой поверхности. Различные слои образуют ряд параллельных равноотстоящих плоскостей. В этом случае должно быть особенно велико различие сопротивлений таких граничных слоев по отношению, с одной стороны, к сдвигу, при котором отдельные слои движутся параллельно поверхности со скоростями, пропорциональными удалению от твердой стенки, и, с другой стороны, к процессам, стремящимся изменить толщину зазора — уменьшить его или, наоборот, увеличить.

Измерения вязкости по методу сдувания основаны на реализации в наиболее чистом виде первого случая — послойного сдвига. Поэтому получаемые при этом значения не говорят о сопротивлении граничных слоев изменениям толщины зазора. Это сопротивление вследствие анизотропии свойств граничных пленок не только может соответствовать при формальном приложении уравнения (8.90) вязкости, значительно превышающей объемную или граничную, измеренную методом сдувания, но вообще не подчиняться этому уравнению ни при каком значении вязкости.

Все эти соображения показывают сложность явлений граничного прилипания и их связь с особыми свойствами граничных пленок. Однако ввиду того, что точное изучение этих свойств только начинается, при применении их к проблеме прилипания нужно пока ограничиться этими общими рассуждениями, только намечающими пути дальнейших исследований.

По-видимому, кинетическое прилипание лежит в основе круга явлений, объединяемых термином «липкость». Липкость всегда подразумевает нали-

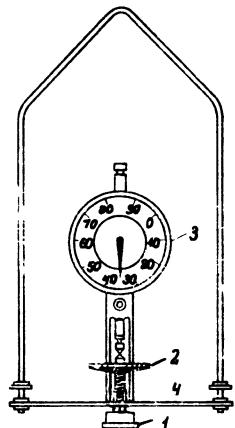


Рис. 132. Прибор Марголиной и Вуюцкого для определения липкости

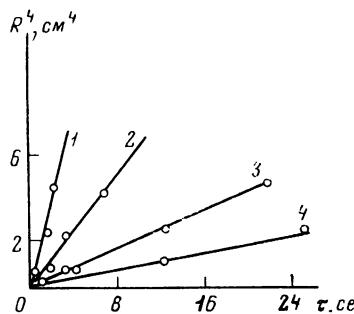


Рис. 133. Зависимость времени отрыва  $\tau$  от радиуса диска  $R^4$   
1 — вазелиновое масло,  $P = 6 \text{ г}$ ,  
 $H_0 = 0,4 \text{ мм}$ ;  
2 — то же,  $P = 6 \text{ г}$ ,  $H_0 = 0,02 \text{ мм}$ ;  
3 — касторовое масло,  $P = 3 \text{ г}$ ,  
 $H_0 = 0,04 \text{ мм}$ ;  
4 — то же,  $P = 3 \text{ г}$ ,  $H_0 = 0,2 \text{ мм}$

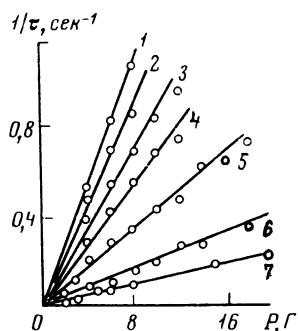


Рис. 134. Зависимость скорости отрыва  $1/\tau$  от веса груза  $P$  для касторового масла при различной толщине слоя  $H_0$  (в мм):  
1 — 2,0; 2 — 1,0; 3 — 0,8; 4 — 0,6;  
5 — 0,4; 6 — 0,2; 7 — 0,1

чие «липкой» прослойки, роль которой может играть любая достаточно вязкая жидкость. Следует, однако, в заключение рассмотреть один дополнительный фактор, могущий играть известную роль в явлениях липкости и кинетического прилипания. Этим фактором может являться способность жидкой прослойки при разрыве образовывать длинные «нити». Эта способность к образованию нитей свойственна не только всем достаточно вязким жидкостям, но и ряду растворов высокополимеров. Растигивание этих нитей до разрыва может обусловливать дополнительную затрату работы: Однако этот механический эффект, по-видимому, не имеет существенного практического значения ввиду своей малой величины и влияет скорее только на субъективное восприятие липкости.

Аналогичное заключение было нами сделано и в отношении влияния тяжей, получающихся в некоторых случаях при отрыве пленок полимеров (например, пластифицированной гуттаперчи) от твердой подкладки. Были получены данные, показывающие, что слагаемое, вносимое работой по удлинению этих тяжей в общую работу отрыва пленки, относительно весьма невелико (подробнее см. ниже).

Конструкция прибора для определения липкости была предложена Марголиной и Вуюцким [69] (рис. 132). Рабочая часть прибора смонтирована на одной из подвесок механических лабораторных весов. Она состоит из объемной площадки 1, навинчиваемой на микрометрический винт 2, соединенный с пружинным индикатором 3. Поперечная планка 4, заменяющая чашку весов, служит подставкой. Под площадкой на столике весов помещают кювету с двойными стенками для терmostатирования. В кювету наливают испытуемую жидкость. Сверху слой жидкости ограничен площадкой 1. Расстояние между последней и дном кюветы, соответствующее толщине слоя испытуемой жидкости, устанавливают с помощью микрометрического винта с точностью до 0,01 мм. На противоположную чашку весов кладут отрывающую нагрузку и одновременно пускают секундомер. Окончанием определения считается момент опускания нагруженной чашки весов на подставку. Для предотвращения сдвигов при определении принимают специальные предосторожности. Прибор снабжен набором дисков с радиусом от 0,65 до 1,78 см, толщина слоя может меняться от 0,1 до 1—2 мм. Экспериментально определяют время отрыва, соответствующее различным грузам  $P$ .

Опытами Марголиной и Воюцкого была подтверждена зависимость времени отрыва от четвертой степени радиуса диска <sup>4</sup> (рис. 133). Для каждой серии определений, соответствующей данной толщине слоя  $H_0$ , наблюдается линейная зависимость между  $1/\tau$  и  $P$  (рис. 134). При этом скорость разрыва возрастает с увеличением толщины слоя. Авторы отмечают изменение характера разрыва при больших скоростях. Объектами исследования служили жидкости, не обладающие структурной вязкостью. Согласно уравнению (8.90), между величиной липкости (характеризуемой как котангенс угла наклона  $\alpha$  прямой  $\lg(1/\tau) = f(\lg P)$ ) и истинной вязкостью  $\eta$  испытуемого материала существует пропорциональная зависимость. Авторы цитируемой работы этого не находят (табл. 37). Вследствие этого Марголина и Воюцкий считают, что липкость является самостоятельной реологической характеристикой данного материала.

Т а б л и ц а 37

Величины липкости  $\operatorname{ctg} \alpha$  и вязкости  $\eta$  для некоторых жидкостей

| Материал                                   | $\eta, \text{ пз}$ | $\operatorname{ctg} \alpha$ | $\operatorname{ctg} \alpha / \eta$ |
|--|--------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| Раствор глицерина (уд. вес 1,14)           | 0,25               | 1,63                        | 6,5                                |
| Раствор сахара (50,9%-ный)                 | 0,27               | 3,22                        | 11,9                               |
| Раствор глицерина (уд. вес 1,20)           | 0,53               | 2,66                        | 5,0                                |
| Раствор сахара (61,1%-ный)                 | 0,53               | 6,90                        | 13,0                               |
| Вазелиновое масло                          | 0,56               | 5,40                        | 9,6                                |
| Раствор касторового масла                  | 0,57               | 12,1                        | 21,2                               |
| Раствор бутадиенового каучука (9,24%-ный)  | 3,24               | 14,0                        | 4,3                                |
| Раствор хлоропренового каучука (14,5%-ный) | 2,32               | 34,3                        | 15,0                               |

Часто наблюдается, что при отрыве адгезива типа пластиря на границе отрыва образуются тяжи или нити, наблюдаемые с помощью микроскопа при небольших увеличениях. Можно было бы предположить, что высокие значения работы отрыва обусловлены образованием тяжей пленки, что, однако, противоречит следующим наблюдениям.

При изучении скоростной зависимости работы отрыва исследователи обычно имеют дело с той областью скоростей, где еще наблюдается образование тяжей у границы отрыва. Поэтому в подобных опытах какая-то часть работы отрыва обусловливается деформацией этих элементов. В то же время, как показывают опыты одного из авторов и Яшина, проводившиеся с хирургическим пластирем, при дальнейшем повышении скорости граница отрыва оказывается ровной, т. е. тяжей не образуется, и тем не менее работа отрыва повышается (см. гл. X).

При пониженной скорости отрыва каждый образующийся элемент (тяж), растягиваясь в процессе отрыва, получает перетяжку в центральной части и через некоторое время, непрерывно утоньшаясь, рвется. Поэтому исследование прочности прилипания пластиря или другого какого-либо липкого вещества того же типа в соответствующих пределах скоростей должно основываться на исследовании процесса течения отдельного элемента, образующегося у границы отрыва.

Заметим, наконец, что при исследовании липкости всегда обходят ту область скоростей, которую авторы, занимавшиеся этим вопросом, обычно не исследуют, считая, что при определенной скорости кладется предел применимости закону Стефана, и ограничиваются этим заявлением. Однако эта область наиболее интересна, так как в условиях очень высоких скоро-

<sup>4</sup> См. уравнение (8.90).

стей деформации жидкость приобретает свойства твердого тела, что тотчас же сказывается на процессах, происходящих на границе отрыва, и на типе отрыва.

При достаточно высоких значениях отрывающей силы нормальные к разделяемым поверхностям напряжения достигают предела, равного когезионной прочности прослойки. Раньше всего при возрастании силы отрыва этот предел будет достигнут в центре слоя, так как чем ближе к краям, тем больше разгружающее влияние вязкого течения. Когда в центре прослойки образуется разрыв, вначале, вероятнее всего, линзообразной формы, то уменьшение площади остающейся целой прослойки приведет к росту удельной нагрузки. Кроме того, удельная нагрузка, необходимая для распространения «трещины», всегда значительно ниже, чем для образования зачаточного разрыва, подобно тому как это характерно для явлений образования новой фазы — нуклеации. Поэтому процесс разрыва обычно будетносить лавинообразный характер.

В результате время «отлипания» будет подчиняться не закону Стефана, а определяться средним временем «нуклеации» зачаточного разрыва. При этом время отрыва при данном отрывном усилии на единицу площади не будет пропорциональным квадрату радиуса, а будет скорее падать с ростом последнего. Все эти соображения можно применить и к тем изменениям, которые сопровождают затвердевание kleющей прослойки. Вначале, когда она маловязка, отрыв подчиняется законам, рассмотренным при анализе липкости в начале данного параграфа. В конце, после затвердевания прочность kleевого шва будет определяться теорией прочности, осложненной в случае весьма тонкой kleевой прослойки как за счет масштабного фактора, так и за счет особых свойств тонких прослоек, связанных с их особой структурой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Стародубцев, Н. И. Тимохина. Докл. АН СССР, **62**, 619 (1948).
2. Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов. Коллоидн. ж., **1**, 385 (1935).
3. Б. В. Дерягин. ЖФХ, **6**, 1306 (1935). Колл. З., **69**, 155 (1935).
4. R. Bradley. Phil. Mag., **(7)**, **13**, 853 (1932).
5. J. Tomlinson. Phil. Mag., **6**, 695 (1928).
6. Б. В. Дерягин. Изв. АН СССР, серия хим., **1937**, 1153; Коллоидн. ж., **6**, 291 (1940);  
Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландau. ЖЭТФ, **15**, 663 (1945); Acta phys.-chim., **14**, 632 (1941).
7. Л. С. Лейбензон. Курс теории упругости. М.—Л., Гостехиздат, 1947.
8. А. Ляв. Математическая теория упругости. М.—Л., ОНТИ, 1935, § 138.
9. Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова. ЖЭТФ, **21**, 945 (1951); **30**, 993 (1956); **31**, 3 (1956).
10. Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов. Коллоидн. ж., **1**, 385 (1935).
11. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков. Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим., **1937**, 1119.
12. А. Д. Малкина, Б. В. Дерягин. Коллоидн. ж., **12**, 431 (1950).
13. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 105.
14. A. Vizaghi. Coll. Z., **47**, 370 (1929); **52**, 46 (1930); **76**, 41 (1936).
15. Н. И. Москвитин. Склейивание полимеров. М. «Лесная промышленность», 1968.
16. Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская. Докл. АН СССР, **50**, 307 (1945).
17. Т. А. Крюкова. Зав. лаб., **14**, 767 (1948).
18. Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская. Докл. АН СССР, **89**, 2041 (1952); Коллоидн. ж., **15**, 1041 (1953).
19. Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, Б. Н. Кабанов. Докл. АН СССР, **129**, 981 (1959).
20. B. V. Derjaguin. Disc. Faraday Soc., **18**, 85 (1954).
21. Б. В. Дерягин. ЖФХ, **14**, 137 (1940).
22. Б. В. Дерягин. Докл. АН СССР, **113**, 842 (1957).
23. Л. Лёб. Статическая электризация. М., Госэнергоиздат, 1963.
24. J. M. Petersen. J. Appl. Phys., **25**, 501, 907 (1954).
25. P. E. Wagner. J. Appl. Phys., **27**, 11, 1300 (1956).
26. G. S. Rose, S. G. Ward. Brit. J. Appl. Phys., **8**, 121 (1957).
27. W. R. Harper. Proc. Roy. Soc., **A205**, 1080 (1951); **A218**, 1132, 111 (1953).
28. W. R. Harper. Brit. J. Appl. Phys., **11**, 821 (1960).
29. W. B. Kunkel. J. Appl. Phys., **21**, 820, 833 (1950).
30. Н. Н. Туницкий, М. В. Тихомиров, И. В. Петрянов. ЖТФ, **10**, 1723, 1727 (1940).
31. А. Д. Зимон. Адгезия пыли и порошков. М., «Химия», 1967.
32. M. Cern. Aerosol Science. London — New York, Academic Press, 1966, p. 359.

33. А. Д. Зимон, Ю. П. Петунин. Лакокрасочные материалы и их применение, № 2, 63 (1961).
34. Б. В. Дерягин, А. Д. Зимон. Коллоидн. ж., 23, 544 (1961).
35. А. Д. Зимон, Н. И. Довнар, Г. А. Белкина, Г. В. Ноэдрина. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 330.
36. А. Д. Зимон, В. И. Коэриго. Коллоидн. ж., 28, 656 (1956).
37. А. Д. Зимон. Лакокрасочные материалы и их применение, № 2, 40 (1963).
38. W. Kottler, H. Krupp, H. Rabenhorst, W. Schnabel, G. Walter. Proceedings of the III International Congress of Surface Activity Barselona, 1968.
39. W. Schnabel. Proceedings of the Conference on Physics of Adhesion. Karlsruhe, 1969, p. 102.
40. D. K. Donald. J. Appl. Phys., 40, 3013 (1969).
41. H. Krupp, G. Sperling. J. Appl. Phys., 37, 4176 (1960).
42. M. C. Kordecki, G. Orr. Arch. Env. Health, 1, 1 (1960).
43. G. Boehme, H. Krupp, H. Rabenhorst, G. Sandstede. Trans. Inst. Chem. Engrs. (Lond.), 40, 18 (1962).
44. Б. В. Дерягин, Ю. П. Топоров, И. Н. Алейникова. Коллоидн. ж., 26, 394 (1964).
45. Б. В. Дерягин, Ю. П. Топоров, И. Н. Томфельд, И. Н. Алейникова, Б. Н. Парфенович. Лакокрасочные материалы и их применение, № 4, 62 (1964).
46. И. Н. Алейникова, Р. А. Даuletшин, Ю. П. Топоров. Там же, № 4, 64 (1967).
47. W. D. May, N. D. Smith, G. J. Snow. Nature, 179, 494 (1957); Trans. Inst. Met. Finishing, 34, 369 (1957).
48. T. Gillispie, G. O. Langstroth. Canad. J. Chem., 30, 12 (1952).
49. А. П. Сергеева. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 3, 170 (1958).
50. И. Н. Алейникова. Кандидатская диссертация. М. ИФХ АН СССР, 1968; B. V. Derjaguin, Yu. P. Toporov, I. N. Aleinikova. J. Coll. Interf. Sci., 54, 59 (1976).
51. Б. В. Дерягин, И. Н. Алейникова. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 89.
52. J. A. Medely. Brit. J. Appl. Phys., Suppl., No 2, 28 (1953).
53. W. R. Harper. Proc. Roy. Soc., A231, 1186 (1955).
54. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949.
55. J. A. Ryan, F. W. Sun. Trans. Amer. Geophys. Union, 46, 428 (1965).
56. G. Boehme, W. Kling, H. Krupp, H. Lange, G. Sandstede. Z. angew. Phys., 16, 486 (1964).
57. M. S. Aslanova. Z. für Glaskunde, 32, Н. 11, 459 (1959).
58. Л. П. Морозова, Н. А. Кротова. Коллоидн. ж., 20, 59 (1958).
59. Л. П. Морозова, Н. А. Кротова. Докл. АН СССР, 115, 747 (1957).
60. N. N. Stefan. Z. Akad. Wiss. Wien, 11, 69, 713 (1874).
61. P. Taylor. Proc. Roy Soc., A108, 12 (1924).
62. L. Reynolds. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 177, 157 (1886).
63. J. Bastow, F. P. Bowden. Proc. Roy. Soc., A151, 220 (1935).
64. М. М. Кусаков, П. А. Ребиндер, К. Зинченко. Докл. АН СССР, 28, 432 (1940).
65. Б. В. Дерягин, Н. А. Крылов. Труды по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944, стр. 52.
66. Б. В. Дерягин, Г. М. Страховский, Д. С. Малышева. ЖЭТФ, 16, 171 (1946).
67. Б. В. Дерягин, Е. Ф. Пичугин. Труды II Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах. М.—Л., Изд-во АН СССР, т. 1, 1947, стр. 103; т. 3, 1949, стр. 101.
68. Б. В. Дерягин, Е. Ф. Пичугин. Докл. АН СССР, 63, 53 (1948).
69. Ю. Л. Марголина, С. С. Вуюцкий. Зав. лаб., 14, 321 (1948).
70. B. V. Derjaguin, Yu. P. Toporov, I. N. Aleinikova, L. N. Burta-Gapanovitsch. J. Adhesion, 4, 65 (1972).

## Г л а в а IX

### ВЛИЯНИЕ АДГЕЗИИ НА ТРЕНИЕ<sup>1</sup>

#### § 1. О влиянии двойного электрического слоя на трение качения

##### Электрическая компонента трения качения

В этой главе мы рассмотрим кинетические процессы, связанные с разрушением двойного слоя и в первую очередь своеобразный эффект, связанный с неравновесным двойным слоем, возникающим при качении цилиндра без скольжения по плоской поверхности тела иной физической природы. Как будет показано далее, в ряде случаев такой двойной слой может обусловить появление весьма значительного момента сил трения качения. При этом в дальнейшем рассматривается только та часть момента сил трения, которая обусловлена действием имеющегося на границе контактирующих тел двойного электрического слоя. Довольно очевидно, что рассматриваемая проблема весьма тесно связана с проблемой вычисления работы отслаивания пленки полимера от поверхности (см. гл. III). Однако самостоятельная важность задачи также очевидна и, как будет видно из дальнейшего, в достаточно широком классе случаев учет electrostaticических сил в явлениях трения качения оказывается совершенно необходимым.

На рис. 135 показана геометрическая схема задачи. Мы предполагаем, что при качении цилиндра в основном деформируется подложка. Следует, однако, заметить, что все основные закономерности, полученные далее, останутся справедливыми и в противоположном случае: в области контакта деформируется цилиндр, а подложка остается недеформированной. Угол  $\theta_0$  — определяет границу области контакта,  $h(\theta)$  — расстояние от точек поверхности цилиндра до поверхности подкладки.

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда подкладка металлическая, а цилиндр изготовлен из диэлектрика или полупроводника с высоким удельным сопротивлением. В состоянии покоя на внешней части цилиндра имеется поверхностный заряд, такой, что разность потенциалов между металлом и любой точкой цилиндра равна контактной разности потенциалов

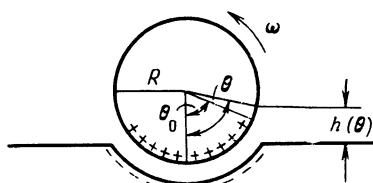


Рис. 135. Схема механизма возникновения электростатической компоненты трения качения

Фк. Естественно, только для металла можно считать, что эти электрические заряды сосредоточены на «истинной» поверхности (в области толщиной порядка монослоя). В диэлектрике или полупроводнике заряженной оказывается область, простирающаяся в глубину от границы на расстояния порядка дебаевской длины экранирования.

Однако в интересующем нас макроскопическом аспекте явления заряд в диэлектрике также можно рассматривать как поверхностный. Действительно, обычно Дебаевская длина и соответственно глубина распростране-

<sup>1</sup> § 2 и 3 этой главы написаны Ю. П. Топоровым.

ния двойного слоя имеет порядок  $10^{-6}$ — $10^{-3}$  см. Хотя в очень хороших изоляторах дебаевская длина достигает величины нескольких сантиметров и более, обычно (если только образец не подвергался специальной обработке) материал вблизи поверхности значительно загрязнен, в результате чего в поверхностном слое резко возрастает число носителей тока и проводимость. Длина экранировки соответственно уменьшается. Поэтому практически всегда можно считать, что двойной слой сосредоточен в области не больше чем  $10^{-3}$  см. (Заметим кстати, что такая Дебаевская длина соответствует хорошему изолятору с числом носителей примерно  $10^{12}$  см $^{-3}$ .)

Плотность поверхностного заряда в диэлектрике или полупроводнике определяется соотношением

$$\sigma = \int_0^{\infty} \rho(x) dx. \quad (9.1)$$

Здесь  $x$  — расстояние от поверхности контакта,  $\rho(x)$  — объемная плотность заряда. Поскольку, как указано выше, для изоляторов и высокоомных полупроводников проводимость в приповерхностном слое обычно много выше, чем в толще образца, в дальнейшем мы пренебрегаем объемной проводимостью цилиндра, считая его идеальным изолятором. Для дальнейшего удобно ввести приведенную толщину двойного слоя, определяемую соотношением

$$d = \frac{\Phi_h}{4\pi\sigma}. \quad (9.2)$$

Найдем теперь распределение плотности поверхностного заряда на цилиндре в состоянии покоя. (Как видно из рис. 1, мы для определенности считаем, что цилиндр не деформирован и «вдавлен» в «поверхность качения».) Точное решение этой задачи довольно несложно (см. например, [1]). Однако, имея в виду дальнейшее, воспользуемся приближенным методом, предложенным ранее [2]. Как было показано, для той области цилиндра, где угол касательной к поверхности цилиндра относительно плоскости мал, применимо следующее приближение: «Поверхности цилиндра и плоскости можно рассматривать как систему параллельно включенных плоских конденсаторов». Тогда, учитывая, что поверхности цилиндра и подкладки эквипотенциальны, имеем

$$\sigma(\theta) = \frac{d}{h(\theta) + d} \sigma(0). \quad (9.3)$$

Из (9.3) сразу видно, что в состоянии равновесия поверхностный заряд спадает практически до нуля в области, где  $\theta \ll 1$ . Действительно, как было сказано выше,  $d$  по порядку величины равно  $10^{-6}$ — $10^{-3}$  см. Поэтому уже при  $h \approx 10^{-2}$  см  $\sigma(\theta) \ll 10^{-1} \sigma(0)$ . Если принять, что радиус цилиндра равен  $10$ — $100$  см, то легко видеть, что при  $h(\theta) \approx 10^{-2}$  см  $\theta \ll 1$ . В этом легко можно убедиться, вспомнив, что  $h(\theta)$  для  $\theta \ll 1$  определяется приближенным соотношением

$$h(\theta) \approx R(\theta^2 - \theta_0^2).$$

При качении цилиндра по плоскости эквипотенциальность поверхностей нарушается, и как по подкладке, так и по поверхности цилиндра течет ток. Как и в равновесии, будем рассматривать поверхности цилиндра и плоскости как систему параллельно включенных конденсаторов. Далее снова будем считать, что заряд практически спадает до нуля в области, где  $\theta \ll 1$ . Последнее допущение, естественно, справедливо отнюдь не всегда, и в дальнейшем будет дан критерий для определения области его применимости. Отыскивая распределение поверхностного заряда на цилиндре, наиболее удобно использовать систему координат, жестко связанную со средней точкой контакта цилиндра и плоскости. При этом для определенности рассмат-

ривается случай, когда цилиндр заряжен положительно, а плоскость отрицательно. Площадь непосредственного контакта цилиндра и подкладки, определяемая радиусом цилиндра и углом  $\theta_0$ , зависит от нормального давления цилиндра на подкладку и может быть найдена из решения контактной задачи теории упругости (см., например, [3]).

Прежде чем перейти к математической формулировке задачи, поясним физическую сущность явления. При качении цилиндра те точки поверхности цилиндра, которые находились вблизи от области контакта и соответственно несли большой поверхностный заряд, перемещаются направо, удаляясь от поверхности плоскости. Ввиду того что заряды этих участков,

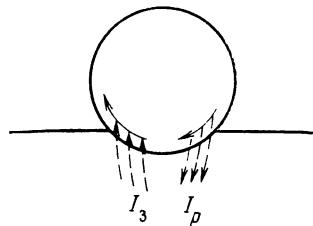


Рис. 136. Схематическая картина токов заряжения  $I_z$  и разряда  $I_p$  по поверхности цилиндра

удаленных от точки контакта вправо, оказываются больше зарядов, который они имели бы в состоянии равновесия, избыточные заряды стекают за счет поверхностной проводимости к области контакта, где они рекомбинируют с противостоящими им зарядами плоскости за счет туннельного эффекта. Слева от контакта ситуация противоположна.

Участки поверхности цилиндра, находившиеся далеко от области непосредственного контакта и имевшие малый заряд, при вращении попадают в зону вблизи области контакта. Поскольку в состоянии равновесия они должны были бы нести заряд больший, чем на них имеется, то слева от области контакта происходит непрерывное заряжение поверхности цилиндра.

В целом картина токов, текущих по поверхности, схематически представлена на рис. 136.

Поскольку в стационарном состоянии суммарный заряд цилиндра остается постоянным, очевидно, что  $I_p = I_z$ . Итак, в результате вращения по поверхности цилиндра течет ток, причем справа от средней точки контакта происходит рекомбинация зарядов цилиндра и плоскости, а слева, напротив, заряды с подкладки непрерывно заряжают цилиндр. Асимметричное распределение зарядов с их перевесом вправо от области контакта приводит к тому, что момент сил электрического притяжения относительно средней линии, соответствующей мгновенной оси вращения цилиндра, перевешивает момент сил слева от оси, действующий в противоположную сторону. В итоге получается результирующий момент, тормозящий вращение.

В дальнейшем в основном рассматривается тот случай, когда процессы заряжения и рекомбинации протекают в области непосредственного контакта и в малой зоне вблизи этой области при  $\theta < \theta_0$ , что отвечает относительно малой скорости вращения цилиндра, исключающей возникновение газового разряда между поверхностями. Действительно, чтобы газовый разряд развился, необходимы сравнительно большие разности потенциалов между обкладками конденсатора и соответственно большая скорость вращения цилиндра, либо же очень малая поверхностная проводимость. В других случаях такое перенапряжение не возникает, и как рекомбинация, так и заряжение возможно либо в области непосредственного контакта, либо же благодаря туннельному эффекту в области, где расстояние между цилиндром и подкладкой очень мало.

В системе отсчета, жестко связанной со средней точкой контакта, плотность тока по поверхности цилиндра определяется выражением

$$j_{\text{пов}}(\theta) = -\lambda(\theta) \frac{d\phi(\theta)}{R d\theta} + \omega R \sigma(\theta). \quad (9.4)$$

Здесь  $\lambda(\theta)$  — поверхностная проводимость, зависящая от концентрации избыточных зарядов на поверхности цилиндра;  $\theta$  — угол (определен на рис. 135);  $\phi(\theta)$  — потенциал;  $\sigma(\theta)$  — плотность поверхностного заряда (цилиндра), возникающего в результате контакта с металлом;  $\omega$  — угловая скорость вращения.

Второй член в правой части уравнения (9.4) характеризует имеющийся в данной системе отсчета конвективный ток.

Поверхностная проводимость может быть определена по формуле

$$\lambda(\theta) = \mu_n [N_0 + n(\theta)] + \mu_p [p_0 + p(\theta)], \quad (9.5)$$

где  $\mu_n$  и  $\mu_p$  — соответственно подвижности электронов и дырок;  $N_0$  и  $p_0$  — числа электронов и дырок в поверхностном слое до контакта;  $n(\theta)$  и  $p(\theta)$  — числа добавочных электронов и дырок, возникших в поверхностном слое в результате контакта. Если при этом цилиндр заряжается положительно, то

$$\sigma(\theta) = e [p(\theta) - n(\theta)] > 0.$$

Вводя

$$\lambda_0 = \mu_n N_0 + \mu_p p_0$$

и

$$\lambda_1(\theta) = \mu_n n(\theta) + \mu_p p(\theta),$$

имеем

$$\lambda(\theta) = \lambda_0 + \lambda_1(\theta). \quad (9.6)$$

В дальнейшем мы рассмотрим предельные случаи.

А.  $\lambda_0 \gg \lambda_1(\theta)$ . Иначе, изменение проводимости в результате контакта в поверхностном слое по сравнению с собственной поверхностной проводимостью цилиндра пренебрежимо мало. В этом случае уравнение (9.4) имеет вид

$$j_{\text{пов}}(\theta) = -\lambda_0 \frac{d\phi(\theta)}{R d\theta} + \omega R \sigma(\theta). \quad (9.4a)$$

Б.  $\lambda_1(\theta) \gg \lambda_0$ , причем одновременно  $p(\theta) \gg n(\theta)$  и  $\mu_p p(\theta) \gg \mu_n n(\theta)$ .

Последние условия, очевидно, выражают простое и реалистичное предположение, что при контакте возникающие на поверхности цилиндра добавочные заряды имеют один знак и поверхностная проводимость обусловлена переносом именно этих зарядов.

Для определенности считаем, что поверхность заряжена положительно. В этом случае уравнение (9.4) упрощается и принимает вид

$$j_{\text{пов}}(\theta) = -\frac{\mu_p \sigma(\theta)}{eR} \frac{d\phi(\theta)}{d\theta} + \omega R \sigma(\theta). \quad (9.4b)$$

Легко видеть, что вне областей рекомбинации и заряжения  $j_{\text{пов}}(\theta) \equiv \text{const}$ . Действительно, так как в нашей системе отсчета распределение зарядов стационарно и, следовательно,  $d\sigma/dt = 0$ , из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \operatorname{div} j = 0 \quad (9.7)$$

следует, что вне области рекомбинации и заряжения, т. е. там, где  $j(\theta) \equiv j_{\text{пов}}(\theta)$ , имеет место соотношение

$$\operatorname{div} j_{\text{пов}}(\theta) = 0. \quad (9.8)$$

Отсюда следует, что

$$j_{\text{пов}}(\theta) \equiv \text{const}. \quad (9.9)$$

Значение константы легко определить в том случае, когда уравнение (9.4b) справедливо вплоть до тех участков поверхности, где  $\eta(\theta)$  можно считать пренебрежимо малым. Тогда из (9.4b) имеем

$$j_{\text{пов}}(\theta) = 0. \quad (9.10)$$

Точнее, последнее равенство означает, что вплоть до тех участков поверхности цилиндра, где  $\sigma(\theta)$  пренебрежимо мало, можно считать, что

$$j_{\text{пов}}(\theta) \ll \omega R \sigma(\theta). \quad (9.11)$$

Отметим, что поскольку в поставленной нами задаче нас интересует момент сил трения, возникающий за счет электростатических сил, то очевидно,  $\sigma(\theta)$  можно считать пренебрежимо малым в такой точке  $\theta_{\text{lim}}$ , где при вычислении момента сил трения весь заряд, находящийся в области  $|\theta| > \theta_{\text{lim}}$ , дает лишь малый вклад в момент по сравнению с областью  $|\theta| < \theta_{\text{lim}}$ . При этом, как уже указывалось ранее, для того, чтобы можно было использовать приближение «системы плоских конденсаторов», необходимо, чтобы точка  $\theta_{\text{lim}}$  находилась в области, где  $\theta \ll 1$ .

В дальнейшем будут математически сформулированы эти условия.

Соотношение (9.10), очевидно, имеет общий характер и применимо как в случае А, так и в случае Б (см. стр. 239). Зная  $\sigma(\theta)$ , легко определить в нашем приближении силу взаимодействия элемента поверхности цилиндра с поверхностью подкладки:

$$dF = 2\pi\sigma^2(\theta) R d\theta. \quad (9.12)$$

Подчеркнем еще раз, что все дальнейшие вычисления базируются на соотношениях (9.10) и (9.12), которые в свою очередь справедливы в области  $|\theta| \ll 1$ . Поэтому весь анализ применим только в том случае, когда заряд поверхности практически спадает до нуля в этой области.

В случае А дифференциальное уравнение, определяющее  $\phi(\theta)$  вне области рекомбинации, линейно и легко интегрируется:

$$\phi = \phi(\theta_0) \exp \left[ \frac{\omega R^2}{4\pi\lambda_0} \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{dt}{y(t)} \right] - \frac{jR}{\lambda_0} \int_{\theta_0}^{\theta} \exp \left[ \frac{\omega R^2}{4\pi\lambda_0} \int_u^{\theta} \frac{du}{y(t)} \right] du. \quad (9.13)$$

При интегрировании (9.4а) было использовано соотношение (9.10), определяющее связь  $\phi(\theta)$  и  $\sigma(\theta)$ . Применяя (9.13) слева от области контакта, следует помнить, что  $\theta$  и  $\theta_0$  отрицательны. Для того чтобы определить  $\phi(\theta)$ , учтем, что характерная скорость процессов рекомбинации и зарядки (в областях рекомбинации и зарядки) много больше соответствующих скоростей процессов отвода и подвода зарядов вдоль поверхности цилиндра. В конечном итоге это утверждение эквивалентно естественному в нашем случае предположению, что удельное сопротивление контакта много меньше поверхностного сопротивления цилиндра.

Процесс перетекания зарядов включает две стадии: перенос зарядов по поверхности, переход зарядов с цилиндра на подкладку в области контакта. Поскольку вторая стадия является быстрой, отклонения от равновесия в областях рекомбинации и зарядки невелики, и можно считать, что  $\phi(\theta)$  не зависит от скорости вращения цилиндра и равно равновесному значению  $\phi(\theta_0) \approx \phi_k$ .

Таким образом, для распределения потенциала по поверхности цилиндра мы имеем: в случае А (т. е. при  $\lambda_0 \gg \lambda_1(\theta)$ ):

$$\phi(\theta) = \phi_k \exp \left\{ \frac{\omega R^2}{4\pi\lambda_0} \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{dt}{y(t)} \right\} - \frac{jR}{\lambda} \int_{\theta_0}^{\theta} \exp \left\{ \frac{\omega R^2}{4\pi\lambda_0} \int_u^{\theta} \frac{dt}{y(t)} \right\} du \quad (9.13a)$$

и в случае Б (т. е. при  $\lambda_1(\theta) \gg \lambda_0$ ;  $p(\theta) \gg n(\theta)$  и  $\mu_0 p(\theta) \gg \mu_n n(\theta)$ ):

$$\phi = \phi_k \pm \frac{e\omega R^2}{\mu_p} (|\theta| - \theta_0). \quad (9.13b)$$

Прежде чем вычислить момент сил трения, необходимо преобразовать формулу (9.13a). Действительно, в (13a) фигурирует ток  $j$  — неизвестный параметр задачи, зависящий от  $\lambda_0$ ,  $R$  и  $\omega$ . Точное определение  $j$  весьма затруднительно, но, как будет видно из дальнейшего, в широком классе случаев вторым членом в (9.13a) можно пренебречь по сравнению с первым.

Это означает, что в исходном уравнении (9.4) для той области, где  $\sigma(\theta)$  еще достаточно велико, чтобы играть роль при вычислении момента сил трения, выполняется соотношение

$$j_{\text{пов}} \ll \omega R \sigma(\theta). \quad (9.14)$$

В этом случае

$$\varphi(\theta) = \varphi_h \exp \left[ -\frac{\omega R^2}{4\pi\lambda_0} \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{dt}{y(t)} \right]. \quad (9.15)$$

С другой стороны,  $j_{\text{пов}}$  можно оценить следующим образом. Пусть  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — дуговые расстояния от средней точки тех точек поверхности цилиндра, расположенных соответственно справа и слева от средней точки контакта, где уже выполняется условие, обратное условию (9.14),

$$j_{\text{пов}} \gg \omega R \sigma(\theta).$$

В указанном ранее смысле в этой области  $\sigma(\theta) = 0$ . Пусть  $\varphi_1(x_1)$  и  $\varphi_2(x_2)$  — потенциалы поверхности цилиндра в этих точках. Тогда из (9.4a) следует

$$j_{\text{пов}} = \lambda_0 \frac{\varphi_1(\delta_1) - \varphi_2(\delta_2)}{2\pi R - \delta_1 - \delta_2}. \quad (9.16)$$

Поскольку все вычисления проводятся для случая, когда  $\delta_1$  и  $\delta_2 \ll 2\pi R$ , то

$$j_{\text{пов}} \approx \lambda_0 \frac{\varphi_1(\delta_1) - \varphi_2(\delta_2)}{2\pi R}. \quad (9.16a)$$

Тогда соотношение (9.14) принимает вид

$$\lambda_0 \frac{\varphi_1(\delta_1) - \varphi_2(\delta_2)}{2\pi R} \ll \omega R \sigma(\theta). \quad (9.17)$$

Удельные сопротивления полупроводников, следуя классификации, приведенной Иоффе [4], варьируют в весьма широком интервале  $10^{-5}$  —  $10^{10}$  ом·см, удельные сопротивления изоляторов соответственно  $10^{10}$  —  $10^{15}$  ом·см. Считая  $d$  по порядку величины приблизительно  $10^{-4}$  см, получаем  $10^{-19}$  ом $^{-1} < \lambda_0 < 10^1$  ом $^{-1}$ . Или в системе CGSE

$$10^{-7} \text{ см/сек} < \lambda_0 < 10^{18} \text{ см/сек}. \quad (9.18)$$

Естественно, что при таком практически произвольном варьировании  $\lambda_0$  можно добиться выполнения (9.14) и (9.17), но можно задаться и такими значениями  $\lambda$ , когда эти соотношения несправедливы. Поэтому целесообразно принять условие (9.14) и уже из анализа полученных результатов найти область применимости расчета. Используя (9.10) и (9.15), получаем для  $\sigma(\theta)$  в правой и левой областях соответственно

$$\sigma_1(\theta) = \frac{\varphi_h}{4\pi y(\theta)} \exp \left[ -\frac{\omega R^2}{4\pi\lambda_0} \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{dt}{y(t)} \right], \quad (9.19a)$$

$$\sigma_2(\theta) = \frac{\varphi_h}{4\pi y(\theta)} \exp \left[ -\frac{\omega R^2}{4\pi\lambda_0} \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{dt}{y(t)} \right]. \quad (9.19b)$$

Момент сил трения, отнесенный к единице длины цилиндра, определяется соотношением

$$M = \int_{\theta_0}^{\pi/2} 2\pi\sigma_1^2(\theta) R^2 \theta d\theta - \int_{\theta_0}^{\pi/2} 2\pi\sigma_2^2(\theta) R^2 \theta d\theta. \quad (9.20)$$

Естественно, верхний предел интегрирования в (9.20) выбран условно. Его точное значение, однако, не играет роли; если  $\sigma_1(\theta) — \sigma_2(\theta)$  так быстро спадает с ростом  $\theta$ , что вся область интегрирования при  $\theta > \theta_{\text{lim}}$

(причем  $\theta_{\text{lim}} \ll 1$ ) не имеет значения при вычислении момента сил трения. Из (9.20) следует, что это условие может иметь место только, если при  $\theta > \theta_{\text{lim}}$   $\sigma(\theta)$  убывает быстрее, чем  $1/R\theta$ .

Очевидно, что достаточно сформулировать условия, при которых достаточно быстро спадает до нуля величина  $\sigma_1(\theta) - \sigma_2(\theta)$ , поскольку, как видно из (9.19a) и (9.19b),  $\sigma_2(\theta)$  падает с ростом  $\theta$  более резко, чем  $\sigma_1(\theta)$ . Здесь же уместно отметить, что в то время как  $\sigma_2(\theta)$  — монотонно убывающая функция  $\theta$ ,  $\sigma_1(\theta)$  необязательно монотонная функция и может проходить через максимум. Действительно, как видно из (9.19a), экспоненциальный сомножитель возрастает с  $\theta$ .

Поскольку интеграл в показателе экспоненты в (9.19a) элементарно вычисляется, можно легко получить явное выражение для  $\sigma_1(\theta)$ .

А именно:

$$\sigma_1(\theta) = \frac{\Phi_k}{4\pi y(\theta)} \exp \left[ \left( \frac{\omega R^2}{4\pi \lambda_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{dR}} \right) \int_{u_0}^u \frac{du}{1 - u_0^2 + u^2} \right]. \quad (9.21)$$

Здесь

$$u = \sqrt{\frac{R}{d}} \cdot \theta, \quad \text{а} \quad u_0 = \sqrt{\frac{R}{d}} \cdot \theta_0.$$

Вводя обозначение

$$F(u, u_0) = \int_{u_0}^u \frac{du}{1 - u_0^2 + u^2}$$

в зависимости от значения  $u_0$  имеем:

$$u_0 < 1 \quad F(u, u_0) = \frac{1}{\sqrt{1 - u_0^2}} \left[ \arctg \frac{u}{\sqrt{1 - u_0^2}} - \arctg \frac{u_0}{\sqrt{1 - u_0^2}} \right], \quad (9.22a)$$

$$u_0 = 1 \quad F(u, u_0) = \left( \frac{1}{u_0} - \frac{1}{u} \right) \left( 1 - \sqrt{\frac{d}{R}} \cdot \frac{1}{\theta} \right), \quad (9.22b)$$

$$u_0 > 1 \quad F(u, u_0) = \frac{1}{2\sqrt{u_0^2 - 1}} \ln \frac{(u - \sqrt{u_0^2 - 1})(u_0 + \sqrt{u_0^2 - 1})}{(u_0 - \sqrt{u_0^2 - 1})(u + \sqrt{u_0^2 - 1})}. \quad (9.22c)$$

Однако точное значение интегралов для нас сейчас несущественно. Действительно, учитывая приближенный характер теории, не следует ожидать, что она может дать больше, чем выяснение качественных закономерностей и оценка порядка величины момента сил трения. Эти данные можно получить, качественно исследовав интеграл.

Чтобы выяснить, при каких условиях  $\sigma_1(\theta)$  достаточно быстро спадает к нулю, заметим, что, во-первых, верхний предел интеграла в (9.21) при больших  $\theta \approx 0,1 \sim 1$  стремится к бесконечности (поскольку  $\sqrt{R/d} \gg 1$ ), а во-вторых, весь интеграл есть монотонно убывающая функция  $u_0$ . В последнем легче всего убедиться, проделав в интеграле замену переменных  $v = u - u_0$ .

Действительно,

$$F(\infty, u_0) = \int_{u_0}^{\infty} \frac{du}{1 + u^2 - u_0^2} \int_0^{\infty} \frac{dv}{1 + v(v + 2u_0)} \quad (9.23)$$

и сразу видно, что с падением  $u_0$   $F$  монотонно растет и максимальное значение, равное  $\pi/2$ , приобретает при  $u_0 = 0$ .

Поэтому значения  $\sigma_1(\theta)$  при любых  $\theta$  не превышают величины

$$\sigma_1(0) = \frac{\Phi_k}{4\pi [d + R(\theta^2 - \theta_0^2)]} \exp \left( \frac{\omega R^{3/2}}{8\lambda_0 d^{1/2}} \right). \quad (9.24)$$

Для того чтобы уже в области  $\theta \ll 1$   $\sigma_1(\theta)$  было весьма мало (в указанном ранее смысле), в частности, необходимо, чтобы показатель экспоненты был не слишком велик. Действительно, при изменении  $\theta$  от  $\theta_0$  до значений, при которых  $\sqrt{R/d}\theta \gg 1$  (или  $u \rightarrow \infty$ ), показатель экспоненты изменяется от 0 до  $\omega R^{1/2}/8\lambda_0 d^{1/2}$ . Если, например,  $\omega R^{1/2}/8\lambda_0 d^{1/2} \approx 1$ , то экспоненциальный сомножитель в выражении для  $\sigma_1(\theta)$  возрастает всего в несколько раз, и изменение  $\sigma_1(\theta)$  определяется в основном предэкспоненциальным членом. Поэтому, если  $\lambda_0$  таково, что

$$\frac{\omega R^{1/2}}{8\lambda_0 d^{1/2}} \leq 1, \quad (9.25)$$

то  $\sigma_1(\theta)$  достаточно быстро стремится к нулю.

Из (9.19а) и (9.11) видно, что если экспонента — медленно меняющаяся функция  $\theta$ ,  $\sigma(\theta)$  стремится к нулю заведомо быстрее, чем  $1/\theta$ , и поэтому при вычислении момента сил трения действительно можно не учитывать области, где значения  $\theta$  достаточно велики.

Если, например,  $\omega = 30$  рад/сек,  $R = 10$  см и  $d = 10^{-4}$  см, то допустимый интервал значений  $\lambda_0$ , определяемый из (9.25),

$$10^4 \text{ см/сек} < \lambda_0 < 10^{13} \text{ см/сек}. \quad (9.26)$$

Поэтому для хороших изоляторов ( $\lambda < 10^4$  см/сек) наша теория неприменима. Это утверждение довольно очевидно, поскольку при малой поверхностной проводимости заряды не успевают стекать к области рекомбинации и накапливаются на поверхности цилиндра. Другое ограничение на  $\lambda_0$  накладывается ввиду того, что должно выполняться условие (9.17). В формуле (9.17)  $\varphi(\delta_1)$  и  $\varphi(\delta_2)$  можно оценить, используя (9.15). Тогда легко убедиться, что имеется интервал значений  $\lambda$  (приблизительно  $10^4$ — $10^7$  см/сек) такой, при котором одновременно выполняются соотношения (9.17) и (9.25) и, следовательно, решение, определяемое формулами (9.15), (9.19а) и (9.19б), является самосогласованным.

Самосогласованность решения нарушается при больших  $\lambda$ , т. е. условие (9.17) обрезает допустимый интервал изменения  $\lambda$  сверху. Это обстоятельство также имеет ясный физический смысл, поскольку при большой поверхностной проводимости цилиндра ток по его внешней поверхности будет велик, и условие (9.17) не выполняется.

Для определения момента следует подставить в (9.20) значения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  из уравнений (9.19а) и (9.19б). Тогда

$$M = \frac{\Phi_k^2 R^2}{4\pi^2} \int_{\theta_0}^{\pi/2} \frac{\theta}{y^2(\theta)} \operatorname{sh} \frac{\omega R^2}{4\pi\lambda_0} \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{dt}{y(t)} d\theta \quad (9.27)$$

или, учитывая (9.21),

$$M = \frac{\Phi_k^2 R}{4\pi^2 d} \int_{u_0}^{\infty} \frac{udu}{[1 - u_0^2 + u^2]^2} \operatorname{sh} \frac{\omega R^{1/2}}{4\pi\lambda_0 d^{1/2}} \int_{u_0}^u \frac{dt}{1 - u_0^2 + t^2}. \quad (9.28)$$

Поскольку весь расчет проделан для того случая, когда аргумент гиперболического синуса меньше или равен единице, то целесообразно получить приближенное выражение для  $M$  в том случае, когда аргумент  $\operatorname{sh}$  многое меньше единицы.

Тогда

$$M = \frac{\Phi_k^2 R \omega}{16\pi^3 \lambda_0} (R/d)^{1/2} \int_{u_0}^{\infty} \frac{udu}{[1 - u_0^2 + u^2]^2} \int_{u_0}^u \frac{dt}{1 - u_0^2 + t^2}. \quad (9.29)$$

Как показывают численные оценки, в этом случае момент сил трения, отнесенный к единице длины, может достигать значений порядка десятков дин. При этом следует иметь в виду, что когда значения момента резко возрастают, аргумент  $\operatorname{sh}$  увеличивается до единицы. Формула (9.29) опре-

деляет зависимость момента сил от всех физических параметров задачи и доступна экспериментальной проверке.

Если поверхность цилиндра является хорошим изолятором и ее собственная проводимость весьма мала, естественно предположить, что  $\lambda_0 \ll \lambda_1(\theta)$  и соответственно исследовать случай Б. Как было показано, если уравнение (9.4б) справедливо вплоть до тех областей, где можно считать  $\sigma(\theta) = 0$ , распределение потенциала на поверхности цилиндра определяется уравнением (9.9). Однако очевидно, что уравнение (9.4б) справедливо только в той области поверхности, где  $\sigma(\theta)$  еще настолько велико, чтобы выполнялось условие  $\lambda_1(\theta) \gg \lambda_0$ . Напомним, что  $\lambda_1(\theta) = \mu_p \sigma(\theta)/e$ . Помимо этого, естественно, должно выполняться общее для нашего исследования условие, а именно:  $\sigma(\theta)$  должно так быстро стремиться к нулю, чтобы уже при значениях  $\theta_{\text{lim}} \ll 1$  область  $\theta > \theta_{\text{lim}}$  не играла роли при вычислении момента сил трения.

Как указывалось ранее, это означает, что при достаточно больших  $\theta$   $\sigma_1(\theta) - \sigma_2(\theta)$  должно стремиться к нулю быстрее, чем  $1/R\theta$  [см. уравнение (9.20)]. В противном случае при вычислении момента сил трения оказывается, что интеграл расходится при стремлении верхнего предела к бесконечности. Как видно из (9.9) и (9.10), в случае Б  $\sigma_1(\theta)$  убывает как раз, как  $1/\theta$ , и, следовательно, при вычислении момента нельзя произвольно выбирать верхний предел. Это означает, что уравнение (9.4б) не описывает ту область, где в нашем смысле  $\sigma_1(\theta) = 0$ . Поэтому, чтобы получить точное решение, следует учесть, что в некоторой точке поверхности вместо (9.4б) придется использовать точное уравнение (9.4), причем очевидно, что в неких более далеких точках уравнение (9.4) снова переходит в уравнение (9.4а). Поэтому уравнение (9.9) можно использовать только для весьма качественных оценок порядка величины момента сил трения, выбирая верхний предел интегрирования  $\theta_{\text{lim}}$  в каждом конкретном случае так, чтобы в области  $\theta_0 < \theta < \theta_{\text{lim}}$  было справедливо уравнение (9.4б) и выполнялось условие  $j_{\text{пов}}(\theta) \ll \omega R \sigma(\theta)$ .

Однако для хороших изоляторов момент сил трения можно определить, пренебрегая поверхностной проводимостью любой природы и полагая, что заряд с поверхности цилиндра удаляется благодаря газовому разряду. В этом случае расчет весьма прост. Заряд точек поверхности цилиндра слева от области непосредственного контакта тождественно равен нулю, а точки поверхности справа от области непосредственного контакта несут постоянный заряд, точно равный равновесному значению  $\sigma(\theta) = \sigma_{\text{равн}}(0)$  вплоть до точки  $\theta_{\text{lim}}$ , где в результате газового разряда заряд практически полностью исчезает. Поэтому, как видно из уравнения (9.20),

$$M = \frac{\pi \sigma_{\text{равн}}^2 R^2}{4} (\theta_{\text{lim}}^2 - \theta_0^2). \quad (9.30)$$

Учитывая (9.11), можно написать

$$M = \frac{\pi \sigma_{\text{равн}}^2 R}{4} [y(\theta_{\text{lim}} - d)] \quad (9.31)$$

или

$$M = \frac{R \Phi_k^2}{16 \pi d} \left[ \frac{y(\theta_{\text{lim}})}{d} - 1 \right]. \quad (9.32)$$

Для того чтобы определить  $\theta_{\text{lim}}$ , следует воспользоваться законом газового разряда Пашена (см. [2]), согласно которому разрядный потенциал  $V$  — функция приведенной толщины  $rh$  зазора ( $r$  — давление газа в мм. рт. ст.):

$$V_{\text{lim}} = \frac{Bph}{C + \ln(rh)}, \quad (9.33)$$

где  $B$  и  $C$  — константы, зависящие от рода газа и вещества электродов. При этом мы пренебрегаем запаздыванием газового разряда, считая, что он начинается мгновенно по достижении разрядного потенциала  $V$ .

Из (9.32) очевидно, что в нашем приближении для изоляторов момент сил трения не зависит от скорости вращения. Учитывая, что, как правило, разрядный зазор  $h \gg d$ , можно отождествить  $h$  с  $y(\theta_{lim})$ , а также пренебречь падением потенциала в толще диэлектрика по сравнению с падением потенциала в зазоре между поверхностями.

Тогда (9.31) можно записать в виде

$$M = \pi R \sigma_{\text{равн}}^2 y(\theta_{lim}) = \frac{R \sigma_{\text{равн}}}{4} V_{lim} \quad (9.34)$$

или

$$M = \frac{R \sigma_{\text{равн}}}{4} \cdot \frac{B p y(\theta_{lim})}{C + \ln [p y(\theta_{lim})]} \quad (9.34a)$$

Критическую толщину зазора  $y(\theta_{lim})$  можно найти, вспомнив очевидное соотношение

$$V = 4 \pi y(\theta) \sigma_{\text{равн}} \quad (9.35)$$

и графически решая систему уравнений (9.33) и (9.35). Подробная схема для определения  $V_{lim}$  приведена в [2]. Очевидно, что  $y(\theta_{lim})$ , а следовательно, и  $V_{lim}$  всецело определяются значением  $\sigma_{\text{равн}}$ . Поэтому, как видно из (9.34), момент сил трения в рассматриваемом случае совершенно не зависит от  $\theta_0$  (иначе от площади контакта). Следует заметить, что это обстоятельство связано с принятой нами геометрической структурой контакта, соответствующей рис. 135.

Для воздуха при  $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$  и  $\sigma_{\text{равн}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ CGSE}$  оказывается, что  $y(\theta_{lim}) \approx 10^{-4} \text{ см}$  и  $V_{lim} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ в.}$  Соответственно при радиусе цилиндра  $20 \text{ см}$  момент сил трения на единицу длины цилиндра приблизительно равен  $10^6 \text{ дин.}$  При понижении давления значения разрядного потенциала, а следовательно, и момента сил трения существенно возрастают [2].

В заключение следует подчеркнуть, что поскольку мы пользовались усредненной формулой для силы  $F = 2 \rho \sigma^2$ , то в соответствии с анализом, проведенным в главе III, можно считать, что в весьма широком классе случаев реальные значения силы и соответственно момента должны оказаться по крайней мере на порядок больше, чем было получено нами.

## § 2. Исследование скоростной зависимости трения качения как метод изучения адгезии

При качении одного тела по поверхности другого непрерывно протекают два процесса — процесс образования адгезионных связей и процесс их разрушения. Поэтому исследование трения качения может быть весьма удобным методом изучения адгезии ряда систем. Еще в 1936 г. для количественного изучения процессов адгезии печатных красок одним из авторов был использован прибор, принцип действия которого был основан на качении цилиндра по наклонной плоскости, покрытой краской [5].

Хотя метод качения по наклонной плоскости под влиянием силы тяжести, несмотря на свою простоту, и позволил вывести некоторые закономерности, касающиеся работы адгезии, однако этот метод недостаточно точен и не всегда применим. Он позволяет исследовать процессы только в области, где трение растет со скоростью и только в ограниченном диапазоне скоростей. В то же время метод качения цилиндра может быть осуществлен в других вариантах, в частности при принудительном качении цилиндра по поверхности второго цилиндра.

Для изучения по этой схеме процесса качения, а следовательно, и процессов образования и нарушения адгезионных связей в контакте в широком интервале скоростей был предложен [6] простой прибор, схема которого приведена на рис. 137.

Прибор состоит из закрепленного в специальном держателе стального цилиндра 1, который может вращаться вокруг горизонтальной оси. На поверхность цилиндра опирается ролик 2, укрепленный в держателе 4 с помощью игловых опор, сводящих к минимуму трение в опорах при вращении ролика вокруг оси. Поверхность качения ролика для устранения влияния перекосов была обработана по радиусу. Оси цилиндра и ролика были строго параллельны. Держатель 4 с роликом шарнирно крепили на консольно закрепленной верхним концом плоской стальной пружине 6, игравшей роль динамометра. При вращении цилиндра ролик также вращался, причем сила трения качения вызывала изгиб пружины динамометра. Наклеенные на пружину электрические датчики сопротивления позволяли фиксировать

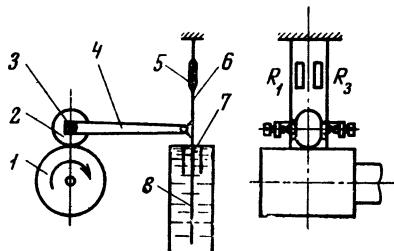


Рис. 137. Схема прибора для изучения трения качения

- 1 — цилиндр;
- 2 — ролик;
- 3 — винт крепления ролика;
- 4 — держатель;
- 5 — тензодатчики;
- 6 — пружина динамометра;
- 7 — сосуд с водой;
- 8 — демодирующая лопасть

силу (при необходимости — записывать на ленте осциллографа). В качестве датчиков, преобразующих механическую величину в электрический сигнал, использованы фольговые тензодатчики типа ФК-П-20 с сопротивлением 100 ом. С каждой стороны плоской пружины динамометра было наклеено по два датчика; они включались в схему моста Уинстона так, что все четыре плача его были рабочими. Схема наклейки и включения датчиков приведена на рис. 138. Была предусмотрена возможность работы как с тензометрическим усилителем (на несущей частоте 10 кГц), так и без него с питанием моста постоянным током и использованием в качестве измерителя низкоомного микроамперметра. Электрическая схема позволяла измерять силы с точностью до 0,1 Г несмотря на то, что пружина, являвшаяся не только измерительным, но и конструкционным элементом, обладала сравнительно высокой жесткостью.

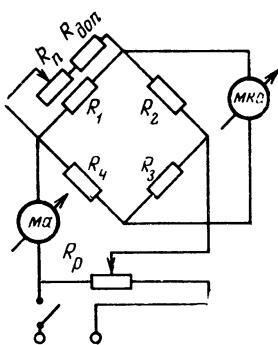


Рис. 138. Схема включения тензодатчиков

Для устранения автоколебаний при измерении трения качения пружина динамометра была задемпфирована: Для этой цели к нижнему концу пружины была приварена плоская лопасть 8 (см. рис. 137), погруженная в специальный сосуд с водой 7. Размеры лопасти были экспериментально подобраны для оптимального устранения вибраций.

В качестве привода в приборе был использован электродвигатель постоянного тока с независимым возбуждением, позволявший плавно изменять скорость вращения цилиндра, соединенного с мотором ременной пере-

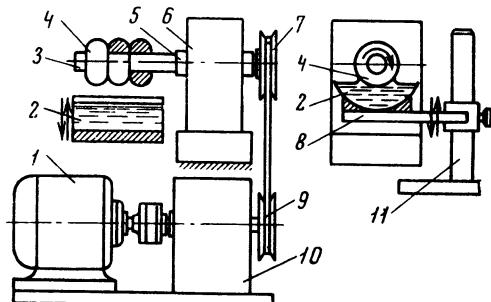
дачей через коробку скоростей. Привод позволял исследовать трение в широком интервале скоростей качения (от 0,1 до 1000 об/мин).

Описанный прибор был использован для оценки роли электростатического и диффузионного взаимодействия при качении цилиндров, поверхности которых покрыты пленками высокополимерных материалов.

Испытываемые пленки наносили на поверхности качения цилиндра и ролика из растворов в летучем растворителе и высушивали на воздухе при непрерывном вращении с помощью специального приспособления (рис. 139).

Рис. 139. Схема приспособления для нанесения пленок полимеров из летучего растворителя

- |                |                |
|----------------|----------------|
| 1 — мотор:     | 7 — шкив;      |
| 2 — кювета     | 8 — держатель; |
| с раствором;   | 9 — ремень;    |
| 3 — вал;       | 10 — редуктор; |
| 4 — ролик;     | 11 — стойка    |
| 5 — подшипник; |                |
| 6 — стойка     |                |
| крепления;     |                |

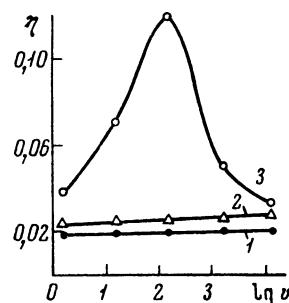


Результаты экспериментов представлены на рис. 140 в виде графиков зависимости коэффициента трения качения  $\eta$  ( $\eta = F/N$ , где  $F$  — сила сопротивления качению, а  $N$  — нормальная нагрузка) от линейной скорости на поверхности контакта, выраженной в логарифмическом масштабе.

Как видно из рис. 140 (кривая 1), в том случае, если качение латунного ролика осуществляется по поверхности стального цилиндра, сопротивление качению и коэффициент трения в пределах чувствительности метода оставались постоянными во всем исследованном диапазоне скоростей от 0,015 до 150 м/мин. При качении по стальному цилиндру ролика, изготовленного из полиметилметакрилата, наблюдалось незначительное, но воспроизводимое повышение сопротивления качению со скоростью (кривая 2). Аналогичный результат был получен в том случае, когда контактирующие поверхности были покрыты слоями высокополимера, в обычных условиях не слипающегося, например пленками синтетического каучука СКД с добавкой 20% метакриловой кислоты после длительного высушивания.

Рис. 140. Зависимость коэффициента трения качения  $\eta$  от скорости качения  $v$

- |  |
|--|
| 1 — пара трения латунь — сталь,<br>$N = 60 \text{ г}$ ;                              |
| 2 — пара трения органическое<br>стекло — сталь, $N = 12 \text{ г}$ ;                 |
| 3 — на обе поверхности качения<br>нанесен слой полизобутилена,<br>$N = 60 \text{ г}$ |



Эти результаты в известной степени согласуются с электрической теорией адгезии. Как следует из теоретических работ (см. предыдущий раздел), разрушение имеющегося на границе раздела двойного электрического слоя в процессе качения одного тела по другому приводит к несимметричному распределению зарядов относительно средней точки контакта. При этом момент сил трения, обусловленный действием несимметричного двойного электрического слоя, с увеличением скорости должен возрастать. Поэтому зависимость силы сопротивления от скорости должна иметь вид возрастаю-

щей кривой. Следует отметить, что еще в опытах Дебо [7] и Петерсона [8] было показано, что величина электрических зарядов, образующихся на диэлектрических шариках при их качении по металлу, увеличивается с ростом скорости качения, а максимум равновесного заряда определяется давлением окружающей среды.

Сравнительно малое повышение сопротивления качению в описанных выше экспериментах с поверхностями, на которых должен образоваться двойной электрический слой, можно объяснить очень малой площадью контакта.

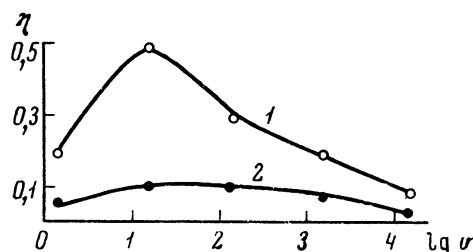


Рис. 141. Зависимость коэффициента трения качения от скорости для поверхностей, покрытых слоем СКС-30-1 + 0,5% метакриловой кислоты при нормальной нагрузке 12 г (1) и 50 г (2)

В том случае, когда на обе поверхности качения были нанесены пленки высокополимеров (полиизобутилен), обладавших высокой липкостью, качение ролика сопровождалось образованием тяжей. При этом зависимость сопротивления качению от скорости приобрела значительно более сложный вид (кривая 3, рис. 140). При малых скоростях сила сопротивления, а следовательно, и коэффициент  $\eta$  с ростом скорости сначала растут, затем, достигнув максимума, уменьшаются.

Характер зависимости  $\eta = \varphi(v)$  сохраняется и при изменении величины нормальной нагрузки, что видно из рис. 141, где приведены графики  $\eta = \varphi(v)$  для качения поверхностей, покрытых слоем каучука СКС. При этом изменение  $\eta$  в зависимости от скорости тем больше, чем меньше  $N$ , т. е. чем больше роль чисто адгезионных явлений при качении.

Как неоднократно показано экспериментально [9, 10], в процессах адгезии полимеров (особенно липких) огромную роль играют процессы диффузии как молекул в целом, так и отдельных сегментов макромолекул. Ясно, что процессы диффузии должны сказываться и на процессе качения тел, поверхности которых покрыты пленками липких высокомолекулярных веществ. При этом уже из тривиальных рассуждений ясно, что с ростом скорости качения сила сопротивления качению должна падать, поскольку диффузия, являющаяся причиной адгезии, зависит от времени неподвижного контакта. С этой точки зрения, полученные экспериментальные данные (для липких высокополимеров), казалось бы, не согласуются с положениями диффузионной теории адгезии. Однако до сих пор мы принимали во внимание только процесс образования адгезионных связей между контактирующими поверхностями. В то же время процесс их разрушения также чрезвычайно сильно зависит от времени его осуществления, т. е. от скорости качения.

Увеличение продолжительности процесса (при уменьшении скорости) ведет, с одной стороны, к увеличению числа и прочности образующихся за счет диффузии между поверхностями связей, а с другой стороны — к уменьшению прочности этих связей при разрыве за счет протекания релаксационных процессов [11].

При высоких скоростях нагружения образовавшихся связей появляющиеся в системе напряжения не успевают отрелаксировать, в силу чего разрывная нагрузка возрастает, так как она будет восприниматься большим числом цепей высокополимера. Ясно, что такой рост разрывной нагрузки не может происходить бесконечно, ибо при достаточно больших скоростях деформации высокополимеры (как и все упруговязкие тела) приближаются

по своим физико-механическим свойствам к типично упругим телам и начинают подчиняться закону Гука. Скоростная зависимость прочности образовавшихся связей при этом перестает проявляться, скоростная же зависимость процесса образования адгезионной связи сохраняется.

Полученные данные можно интерпретировать следующим образом: при малых скоростях время процесса достаточно для образования максимально возможных в данных условиях адгезионных соединений, и сопротивление качению целиком определяется процессом нарушения адгезионных связей.

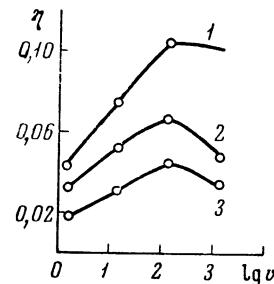


Рис. 142. Зависимость коэффициента трения качения  $\eta$  от скорости для поверхностей, покрытых пленками каучука СКС-30-1 с добавкой метакриловой кислоты в количестве 10% (1), 1,3% (2) и 0,5% (3)

При повышении скорости качения роль процесса образования связей начинает возрастать и при некоторой определенной скорости становится определяющей. При этом, как следует из диффузионного механизма, с уменьшением продолжительности контакта (с увеличением скорости качения) число и прочность образовавшихся связей уменьшаются, и это приводит к уменьшению сопротивления качению.

Роль объемномеханического фактора при малых скоростях качения наглядно демонстрирует рис. 142, где приведены кривые скоростных зависимостей коэффициента трения качения при покрытии контактирующих поверхностей пленками карбоксилсодержащих каучуков. В качестве объекта исследования был взят каучук СКС-30-1 с добавками метакриловой кислоты, являющейся носителем активных функциональных групп  $\text{COOH}$ . Известно, что с увеличением концентрации активных групп увеличивается механическая прочность каучука и прочность адгезии его к металлам [12]. Результаты экспериментов, приведенные на рис. 149, показывают, что сопротивление качению с увеличением концентрации групп  $\text{COOH}$  также возрастает.

Таким образом, изучение трения качения может служить методом исследования адгезионных процессов, позволяя оценивать адгезионные характеристики при очень малом времени, предоставленном для образования адгезионного контакта.

При этом изменение сопротивления качения тел в зависимости от скорости в целом ряде случаев может быть объяснено влиянием двойного электрического слоя в контакте.

### § 3. Влияние адгезии на внешнее трение скольжения

Силовое взаимодействие между контактирующими поверхностями твердых тел приводит не только к появлению сил нормальных к поверхности раздела (силы адгезии), но и сил, касательных к поверхности раздела (сил трения), проявляющихся при попытке вызвать взаимное смещение соприкасающихся тел. Поэтому адгезия тесно связана с внешним трением.

Характер связи сил трения и адгезии конкретизирован в теории, развитой одним из авторов еще в 1934 г. [13]. Основная идея этой теории трения заключается в том, что трение в случае гладких поверхностей вызывается молекулярной шероховатостью, т. е. силами борновского отталкивания электронных оболочек атомов контактирующих тел (или частей тела, разделенных плоскостью скольжения). Силы прилипания в этой теории привле-

каются для объяснения отклонения от широко используемого в технике закона Амонтона, выражающего пропорциональность силы трения нормальной нагрузке.

Молекулярная теория трения приводит к следующей двучленной формуле, выражающей зависимость силы внешнего трения  $F$  от нормальной нагрузки  $N$ :

$$F = \mu N + \mu p_0 S_0, \quad (9.36)$$

где  $\mu$  — истинный коэффициент трения;  $S_0$  — площадь истинного контакта;  $p_0$  — удельное прилипание, действующее на участках площади  $S_0$ .

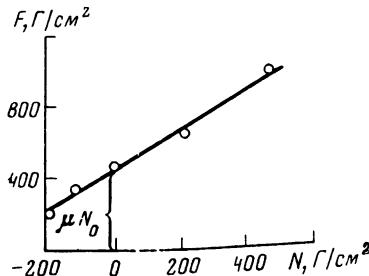


Рис. 143. Зависимость  $F = f(N)$  для пары трения парафин — стекло

Из формулы следует, что сила внешнего трения — сумма двух составляющих, одна из которых  $\mu N$  зависит от реакции борновских сил на нагрузку, а вторая  $\mu p_0 S_0$  зависит от реакции сил отталкивания на силы молекулярного притяжения.

Следует отметить, что ряд исследователей считают силы притяжения между поверхностями единственной причиной внешнего трения. Например, согласно теории трения Терцаги — Боудена [14, 15], сила трения равна прочности на сдвиг адгезионных связей, образовавшихся в точках истинного контакта, и определяется формулой

$$F = \tau S_0, \quad (9.37)$$

где  $\tau$  — сопротивление сдвигу; площадь  $S_0 = N/\sigma_t$  ( $\sigma_t$  — предел текучести наиболее мягкого материала).

Теория Боудена, как и другие теории, базирующиеся только на учете сил притяжения, объясняет наблюдающийся на практике закон Амонтона  $F = \mu N$  только в случае пластического контакта. Однако контакт тел не всегда пластичен. Кроме того, на практике очень часто наблюдаются отклонения от закона Амонтона. При этом отклонения имеют место как раз в тех случаях, когда силы притяжения проявляются наиболее отчетливо, вызывая сцепление поверхностей при небольшом давлении. Особенно резко отклонения проявляются в том, что при  $N = 0$  сила трения не равна нулю. Теории трения, учитывающие только силы притяжения, не могут объяснить эти отклонения от закона Амонтона.

Поскольку появление значительных сил прилипания в контакте и отклонения от закона Амонтона наблюдаются одновременно, то отсюда следует, что нельзя привлекать только силы молекулярного притяжения к истолкованию закона Амонтона, и что любая теория трения должна учитывать действие как сил притяжения, так и сил отталкивания, как это было сделано в молекулярной теории трения [13].

Благодаря своей физической обоснованности эта молекулярная теория трения объясняет как закон Амонтона, являющийся по существу частной формой двучленной формулы (9.36) в случае пренебрежимо малых значений члена  $\mu p_0 S_0$  или при пропорциональности  $S_0$  нагрузке, так и отклонения от закона Амонтона.

Эксперименты по выяснению зависимости силы трения от нормальной нагрузки [16, 17] показали приложимость и справедливость двучленной формулы. Так, Лазаревым и одним из авторов [18] исследовано трение

по стеклу приплавленного к его поверхности куска парафина. В этом случае площадь истинного контакта  $S_0$ , равная площади номинального (видимого) контакта, не зависит от нормальной нагрузки. Измерения показали, что зависимость  $F = f(N)$  имеет вид прямой (рис. 143), угловой коэффициент которой равен истинному коэффициенту трения  $\mu$ . При этом прямая  $F = f(N)$  не проходит через начало координат, отсекая на ординате отрезок, равный величине  $\mu \rho_0 S_0$ .

Двучленный закон трения оказался строго приложим не только при сухом трении, но и при наличии тонкого смазочного слоя. Исследования гра-

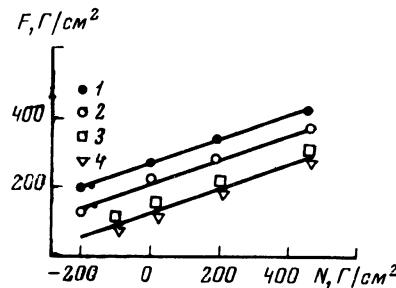


Рис. 144. Зависимость  $F = f(N)$  для трения парафина по стеклу со слоем мыла стеариновой кислоты толщиной 1 (1), 3 (2), 11 (3) и 31 монослой (4)

ничного трения парафина по стеклу при наличии прослойки мыла стеариновой кислоты показали, что при любом числе нанесенных монослоев двучленный закон соблюдается. При этом с увеличением числа нанесенных монослоев получающиеся прямые сдвигаются вниз (см. рис. 144). Постоянство наклона прямых свидетельствует о том, что истинный коэффициент не зависит от того, в каком месте мультимолекулярного смазочного слоя располагается плоскость скольжения.

Широкая приложимость двучленного закона трения к объяснению закономерностей сухого трения шероховатых поверхностей была показана в работах Крагельского [30]. Приложимость закона к сухому трению резин была показана Ратнером [19] и к трению полимеров—одним из авторов совместно с Топоровым [20]. Двучленная формула позволяет оценивать величину сил адгезии, действующих между контактирующими поверхностями твердых тел в условиях трения, в том числе в условиях нормального прижима. Следует отметить, что, как уже указывалось ранее, величина сил адгезии в контакте, зависящая от площади реального контакта в условиях прижима, существенно отличается от величины адгезии, измеряемой при нормальном нарушении контакта. Измерения адгезии проводятся, как правило, в отсутствие нормальной нагрузки, при этом измеренная величина адгезии зависит от того, насколько проявят себя в момент снятия нагрузки упругие напряжения.

Поэтому анализ зависимостей силы трения от нормальной нагрузки на основе двучленной формулы (9.36) является по существу более удобным методом определения величины сил прилипания в реальных контактах твердых тел. Достоверность получаемых в этом случае значений адгезии была доказана экспериментально при исследовании трения и прилипания плоских калибров. Ахматовым и сотр. [21, 22] показано, что величина адгезии, найденная из измерений силы трения при различных нагрузках [графическим путем с использованием формулы (9.36)] с точностью до нескольких процентов совпадает с силой прилипания, измеренной непосредственно. Это объясняется тем, что при контакте плоских калибров площадь контакта не менялась с нагрузкой.

В общем случае на трение влияют не только силы адгезии, действующие на участках истинного контакта, но и силы неконтактной адгезии, которые действуют на участок поверхностей, не соприкасающихся непосредственно, но находящихся друг от друга в пределах радиуса действия молекулярного притяжения.

Неконтактная адгезия имеет место при соприкосновении любых поверхностей, если площадь истинного контакта  $S_0$  меньше площади номинального контакта  $S_n$ . При этом чем меньше средняя высота выступов на контактирующих поверхностях, тем больше неконтактная адгезия. Последняя исчезает только в двух случаях: 1) когда поверхности настолько шероховаты, что все выступы, кроме контактирующих, удалены от ближайших точек противолежащей поверхности на расстояния, превышающие дальность действия поверхностных сил, и 2) когда  $S_0 = S_n$ , что имеет место только при полной граничной смазке, заполняющей достаточно большой зазор между трущимися поверхностями, в случае приплавленного контакта и, наконец, при полностью пластичном контакте. Во всех остальных случаях неконтактная адгезия должна быть существенной.

Рассматривая зависимость неконтактной адгезии (отнесенной к единице площади номинального контакта)  $p_a$  от внешнего нормального давления  $p$ , Толстой получил выражение [23]

$$p_a = (bp + a_0) \left(1 - \frac{p + bp + a_0}{\sigma_t + bp + a_0}\right),$$

где  $\sigma_t$  — предел текучести материала;  $a_0$  — начальная неконтактная адгезия ( $a_0 \approx 10^{-5} \sigma_t$ );  $b = da/dp$ ;  $a \equiv N_a/(S_n - S_0)$ ;  $N_a$  — полная неконтактная адгезия.

Неконтактная адгезия может оказывать большое влияние на прилипание поверхностей. Начальная неконтактная адгезия  $a_0$  при соприкосновении поверхностей твердых тел (даже при  $N = 0$ ) вызывает смятие точечных контактов, так как в момент соприкосновения  $a_0/S_0 \rightarrow \infty$ , поскольку  $S_0$  возрастает от нуля. Это смятие вызывает появление контактной адгезии  $p_0 S_0$ . При этом истинная площадь контакта  $S_0$  растет до равновесного значения, определяемого по формуле

$$S_0 = \frac{(1 + b)N + a_0 S_n}{bN/S_n + \sigma_t + a_0}.$$

Неконтактная адгезия между твердыми поверхностями проявляется и в том случае, когда между ними присутствует тонкий граничный слой посторонней жидкости или смазки.

Роль неконтактной адгезии в случае граничного трения подробно исследована Ахматовым с сотр. [24].

Влияние неконтактной адгезии в этом случае сводится к уменьшению второго члена в двучленном законе трения с утолщением смазочной прослойки, как это следует из опытов Лазарева с трением парафина в присутствии ориентированных мультимолекулярных слоев и мыл жирных кислот (на это впервые указал П. А. Ребиндер). Действительно, удельное прилипание, действующее в плоскости скольжения, включает в себя в качестве переменной составляющей эффективное притяжение между твердыми телами на единицу их площади в присутствии жидкой прослойки. Это притяжение, согласно теории Лифшица, Дэялошинского и Питаевского, в общем случае для расстояний, на которых уже полностью действует электромагнитное запаздывание, пропорционально  $B/h^4$ , где  $B$  зависит от диэлектрических свойств как твердых тел, так и прослойки между ними. Для достаточно малых толщин ( $h < 200 \div 300 \text{ \AA}$ ) удельное притяжение пропорционально  $A/h^3$ . Качественно справедливость этих соображений следует из опытов Лазарева, количественно они были тщательно проверены в работе Учуваткина [25].

Влияние граничных слоев на адгезию поверхностей твердых тел наглядно видно на примере прилипания плоских калибров. Еще в 1911 г. Бэджет [26] показал, что сцепление калибров зависит от наличия между поверхностями калибров жидкой пленки. Однако только 4 % силы, необходимой для разрыва пленки, определяется поверхностным натяжением, а остальную составляющую, по мнению автора, дает молекулярное сцепление.

Известно также, что длина блока калибров, притертых с маслом, меньше, чем длина блока, притертого без масла. Более того, исследования Перара [27] привели к выводу, что длина блока калибров меньше, чем сумма длин отдельных калибров. Увеличение сцепления при введении в контакт жидкости можно объяснить сложением сил сцепления.

В заключение следует отметить, что метод косвенной оценки адгезии по способности тел сопротивляться сдвигающим усилиям во фрикционном контакте используется в целом ряде так называемых трибоадгезиометров [28]. Использование трибоадгезиометров позволяет решать многие прикладные задачи, связанные с выяснением механизма адгезии. Так, авторами при изучении влияния природы защитных покрытий на интенсивность запарафинирования нефтепромыслового оборудования было показано, что срыву отложений парафина всегда предшествует их сдвиг относительно поверхности, на которой они образовались, т. е. происходит сдвиговое разрушение адгезионного соединения. Это позволило подойти к рассмотрению вопроса об устойчивости пленок парафина с позиций молекулярной теории трения и дать практические рекомендации по использованию полярных гидрофильных покрытий для уменьшения запарафинирования [29-31].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лицшиц. Электродинамика сплошных сред. М., ГИТЛ, 1957.
2. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лицшиц. Механика сплошных сред. М., ГИТЛ, 1957.
4. А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников. М., Изд-во АН СССР, 1957.
5. Б. В. Дерягин, А. П. Порецкая. Физико-химические основы процессов печатания и исследования печатных красок. М., ОГИЗ, 1937, стр. 225.
6. Б. В. Дерягин, Ю. П. Топоров. Механика полимеров, № 4, 117 (1965).
7. D. E. Debeau. Phys. Rev., 66, 9 (1944).
8. J. W. Peterson. J. Appl. Phys., 25, 907 (1954).
9. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. М. Медведева. Коллоидн. ж., 18, 404 (1956).
10. С. С. Воюцкий. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Гостехиздат, 1960.
11. Н. И. Москвитин. Сборник работ Московского лесотехнического ин-та. М., 1957, стр. 5.
12. Н. А. Кротова, Ю. П. Топоров. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 338.
13. Б. В. Дерягин. ЖФХ, 5, 1165 (1934).
14. K. Terzaghi. Erdbaumechanik. Wien, 1925.
15. F. P. Bowden, D. Tabor. Friction and Lubrication of Solids. Oxford, 1964.
16. В. П. Лазарев. Кандидатская диссертация. М., КЭИН, 1940.
17. Ю. П. Топоров. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 350; Кандидатская диссертация. М., ИФХ АН СССР, 1965.
18. Б. В. Дерягин, В. П. Лазарев. Сб. «Трение и износ в машинах». Труды II Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах, т. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 106.
19. С. Б. Ратнер. Коллоидн. ж., 19, 3, 394 (1957).
20. Б. В. Дерягин, Ю. П. Топоров. Докл. АН СССР, 146, 1356 (1962).
21. А. С. Ахматов. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., Изд-во АН СССР, 1964, стр. 93.
22. П. В. Денисов. Кандидатская диссертация. М., Станкоинструментальный ин-т, 1956.
23. Д. М. Толстой. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 113.
24. А. С. Ахматов. Молекулярная физика граничного трения. М., «Наука», 1963.
25. Г. Н. Учуваткин. Кандидатская диссертация. М., Станкоинструментальный ин-т, 1969; А. С. Ахматов, Г. Н. Учуваткин. Сб. «Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах». М., «Наука», 1972, стр. 307.
26. H. M. Budgett. Proc. Roy. Soc., A86, 25 (1912).
27. Ф. Г. Рольт. Калибры и точные измерения т. 1. М.—Л., Госмашхиздат, 1933, стр. 133.
28. С. И. Косиков, Ю. П. Топоров. Приборостроение, № 4, 28 (1958); Ю. П. Топоров, Б. В. Дерягин. ПТЭ, № 6, 132 (1960).
29. В. П. Тронов, Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Нефтяное хозяйство, № 7, 37 (1966).
30. И. В. Крагельский, Н. М. Михин, К. С. Ляпин. Докл. АН СССР, 209, № 4 (1973).
31. Б. В. Дерягин, Н. Н. Стефанович, В. П. Тронов. Докл. АН СССР, 182, 1141 (1968).

## ПРИЛОЖЕНИЕ I

### МЕТОДЫ АДГЕЗИОМЕТРИИ

В задачу монографии не входит описание существующих методов измерения адгезии. Здесь мы приведем только краткий очерк развития их в наших работах<sup>1</sup>.

Одной из первых конструкций, использовавшихся при исследовании адгезии полимеров, прилипания полиграфических красок и других материалов, является маятниковый адгезиометр.

#### *Маятниковый адгезиометр Дерягина [1]*

Действие прибора основано на учете потери энергии колеблющегося маятника при разрушении с его помощью адгезионного соединения (например, при отрыве полоски бумаги, на которую нанесена краска, или полоски кожи с нанесенным kleem от поверхности твердой подкладки). В процессе отрыва маятник теряет часть своей энергии, которая переходит в работу отрыва. Зная массу маятника, а также амплитуду его колебаний до и после отрыва, можно вычислить величину работы отрыва.

Маятниковый адгезиометр представляет собой (рис. 145) стальной стержень 1, опирающийся посредством связанной с ним стальной призмы 2 на стальную горизонтальную подставку 3; последняя укреплена на массивном штативе 4. Грузы 5 равного веса могут укрепляться в любых положениях на стержне 1. Меняя эти положения, можно менять момент инерции, расстояние  $d$  центра тяжести маятника до оси вращения и его период  $T$ .

В первоначальном положении, отклоненном от вертикали на угол  $\alpha_0$ , маятник удерживается пусковым механизмом.

При помощи зажима маятник связан с верхним концом полоски бумаги, приклеенной к неподвижно укрепленной пластинке.

Для осуществления отрыва маятник освобождается. При движении маятник отрывает полоску материала, адгезия которого исследуется. На работу отрыва тратится часть потенциальной энергии маятника, вследствие чего он отклоняется на угол  $\alpha_1$ , меньший, чем  $\alpha_0$ .

Для измерения углов отклонения маятника ( $\alpha_0$  и  $\alpha_1$ ) от вертикали пользуются «световым зайчиком» от источника света 6, отражающимся от зеркала, укрепленного на маятнике, на шкалу 7.

Чтобы исключить собственное затухание маятника, предварительно измеряется угол  $\alpha_0$ , на который отклоняется свободный маятник. Очевидно, работа отрыва равна

$$A = Pd (\cos \alpha_1 - \cos \alpha'_0),$$

где  $P$  — вес маятника с грузами.

<sup>1</sup> Конструкции ряда описываемых ниже приборов были разработаны ведущими конструкторами ИФХ АН СССР В. И. Гавриловым, В. П. Никифоровым, Б. Н. Парфеновичем, В. С. Батруковым, И. А. Штыковым, А. И. Бессоновым, которым авторы выражают свою благодарность.

Если  $S$  есть площадь отрыва, то (так как половина работы маятника уходит на упругую деформацию полоски, приклеенной к подкладке) удельная работа отрыва равна

$$A = \frac{Pd}{2S} (\cos \alpha_1 - \cos \alpha'_0), \quad (10.1)$$

Для вычисления произведения  $Pd$  определяют период маятника  $T_0$  при первоначальном положении грузов 5; после этого грузы смещаются на равные расстояния в противоположные стороны, так что центр тяжести системы не изменяет своего положения; новый период обозначим через  $T_1$ . Пусть старый и новый моменты инерции будут  $I_1$  и  $I_2$ , расстояния центра тяжести грузов от оси вращения  $r_1$  и  $r_2$ , а их изменения  $\Delta r$ .

Для физического маятника имеем

$$T_0^2 = 4\pi^2 \frac{I_0}{Pd}; \quad T_1^2 = 4\pi^2 \frac{I_1}{Pd}. \quad (10.2)$$

В то же время

$$I_1 = I_2 + \frac{P}{g} \Delta (r_1)^2 + \frac{P}{g} \Delta (r_2)^2, \quad (10.3)$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести.

Поэтому из (10.2) и (10.3) получаем

$$T_1^2 - T_0^2 = \frac{4\pi^2}{Pd} [2P_1 r_1 + 2P_2 r_2 + (P_1 + P_2) \Delta r] \frac{\Delta r}{g}. \quad (10.4)$$

Отсюда и определяется  $Pd$  после того, как все остальные величины измерены.

### Бифилярный адгезиометр Дерягина [2]

Металлическую пластинку 1 (рис. 146) подвешивают в горизонтальном положении с помощью двух нитей 2 и 3 равной длины к неподвижной подставке 4.

Боковую сторону пластиинки 1 покрывают слоем адгезива, к которому прижимают бумажную полоску 5. Свободный конец полоски зажимают в держателе 6, который может перемещаться в горизонтальной плоскости

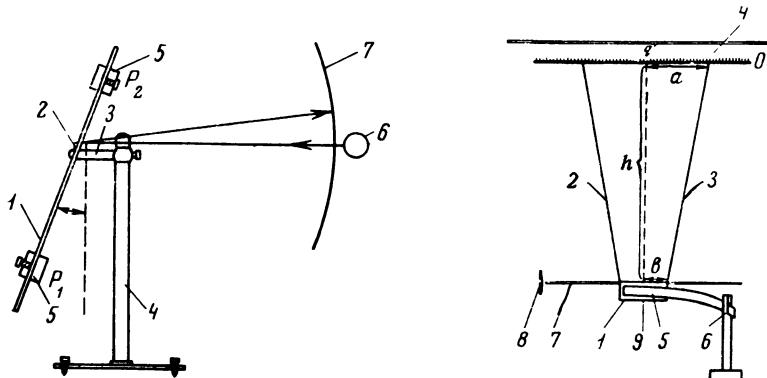


Рис. 145. Маятниковый адгезиометр Дерягина

Рис. 146. Бифилярный адгезиометр Дерягина

Перемещая держатель 6, можно постепенно отрывать бумажную полоску со слоем адгезива от пластиинки.

При отрыве на бифилярный подвес передается момент  $M$ , который поворачивает его на определенный угол вокруг вертикальной оси  $qq'$ . Равнодействующая сила, приложенная к свободному концу бумажной полоски,

кроме возможного закручивающего действия относительно оси  $qq'$ , должна смещать центр тяжести системы в боковом направлении, что можно наблюдать по перемещению нижнего конца указателя  $q$  относительно неподвижной метки, нанесенной на горизонтальной зеркальной пластинке.

Чтобы отрыв бумажной полоски от металлической пластиинки происходил исключительно под действием пары сил с моментом  $M$ , достаточно двигать подставку  $b$  таким образом, чтобы указатель  $q$  не смещался и, следовательно, равнодействующая сила, приложенная к системе, все время остава-

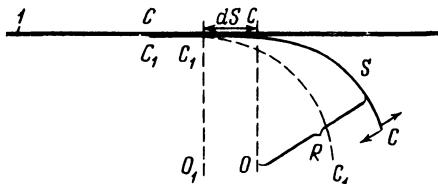


Рис. 147. Изменение формы полоски бумаги при отрыве на бифилярном адгезиометре

лась бы равной нулю. Крутящий момент  $M$  можно вычислять из угла поворота системы  $\alpha$ , отсчитываемого с помощью указателя  $7$  и градусной шкалы  $8$  по формуле

$$M = P \frac{ab}{h} \sin \alpha, \quad (10.5)$$

где  $P$  — вес системы;  $a$ ,  $b$  и  $h$  — расстояния, указанные на рис. 146.

Величина работы адгезии  $A$  вычисляется следующим образом.

В процессе медленного отрыва бумажная полоска (рис. 147) принимает форму  $CCC$ , где оторвавшаяся часть имеет форму дуги окружности с радиусом  $R$  и длиной  $S$ , при дальнейшем отрыве освобождается участок  $dS$  пластиинки и полоска принимает форму  $C_1C_1C_1$ , где свободный участок полоски имеет форму дуги окружности того же радиуса (так как отрыв идет при постоянном моменте  $M$ , необходимом для преодоления сил молекулярного сцепления около точек  $C$ ), но с длиной  $S + dS$ . Вследствие этого правый конец полоски испытывает за это время поворот на угол

$$d\theta = \frac{dS}{R}. \quad (10.6)$$

Работа крутящего момента  $M$ , приложенного к этому же концу полоски, равна

$$dW = M \frac{dS}{R}. \quad (10.7)$$

Часть этой работы идет на увеличение упругой энергии бумажной полоски. Приращение упругой энергии при увеличении длины полоски постоянной кривизны  $1/R$  выражается уравнением

$$dU = \frac{1}{2} M \frac{dS}{R}, \quad (10.8)$$

где  $dU$  — увеличение упругой энергии при увеличении длины оторванной полоски на  $dS$ , происходящем при постоянных  $M$  и  $R$ .

Сравнивая (10.7) и (10.8), можно видеть, что на работу отрыва идет половина работы  $dW$ . В итоге для величины работы адгезионных сил, отнесенной к единице площади, получаем

$$A = \frac{1}{2} \cdot \frac{M}{b} \cdot \frac{1}{R}, \quad (10.9)$$

где  $b$  — ширина полоски.

### Трехроликовый адгезиометр Дерягина

Этот прибор предназначен для измерения липкости полужидких систем.

Он состоит из трех роликов (рис. 148). Из них два 1 и 2 могут вращаться на шарикоподшипниках, укрепленных на стойке 3. Третий (верхний) ролик 4 скреплен наглухо с маятником 5 и свободно лежит на поверхности двух нижних роликов, которые приводятся в движение при колебаниях маятника. Съемные грузы 6 и 7 служат для изменения величины  $Mgd$  маятника. Стрелка 8, прикрепленная к маятнику, показывает угол его отклонения на шкале 9. Планка и два прижимных винта 10 служат для крепления полоски подкладки с нанесенным на ней слоем адгезива. Приспособление 11 служит пусковым механизмом для маятника. Прибор снабжен уровнем 12 и регулировочными винтами.

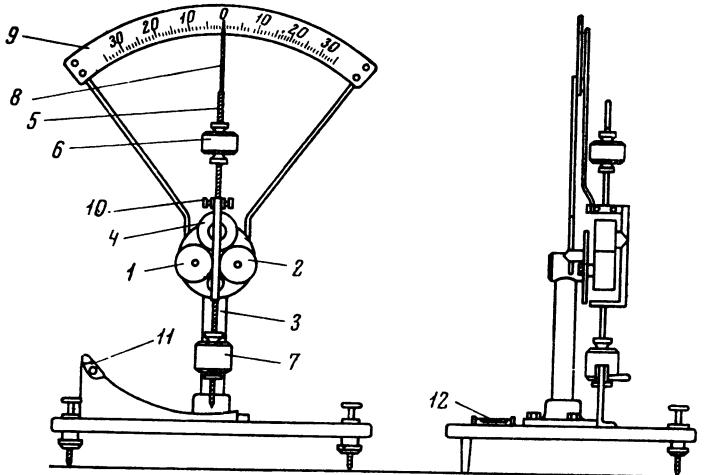


Рис. 148. Трехроликовый адгезиометр Дерягина

нем 12 и регулировочными винтами. При измерении липкости определяют углы отклонения маятника по шкале до полного затухания и соответственно число его колебаний. Затем строят график, причем на абсциссе откладывается число колебаний маятника, а на ординате — углы отклонения в градусах. Расчет проводится по уравнению

$$A = \frac{(\alpha_1 - \alpha_n) Mgd}{57n^4 Lr^2}, \quad (10.10)$$

где  $A$  — работа отрыва,  $\text{эрг}/\text{см}^2$ ;  $\alpha_1$  и  $\alpha_n$  — первый и последний углы отклонения маятника (со слоем адгезива), градусы;  $M$  — масса маятника,  $g$ ;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $d$  — расстояние от точки опоры до центра тяжести маятника,  $\text{см}$ ;  $n$  — число колебаний;  $L$  — длина образующей;  $r$  — радиус ролика,  $\text{см}$ ; 57 — переводной коэффициент градусов, радианы.

### Методы вращающейся пластинки Дерягина и Кротовой [2]

При отслаивании пленки адгезива от пластиинки под действием веса некоторого груза потеря потенциальной энергии последнего соответствует работе отрыва при данной скорости процесса. Если условия отрыва таковы, что процесс отрыва идет с равномерной скоростью, то работа отрыва пленки от горизонтальной поверхности равна

$$A = \frac{Pl}{bl} = \frac{P}{b}, \quad (10.11)$$

где  $P$  — отрывающий груз;  $b$  — ширина;  $l$  — длина отрываемой пленки.

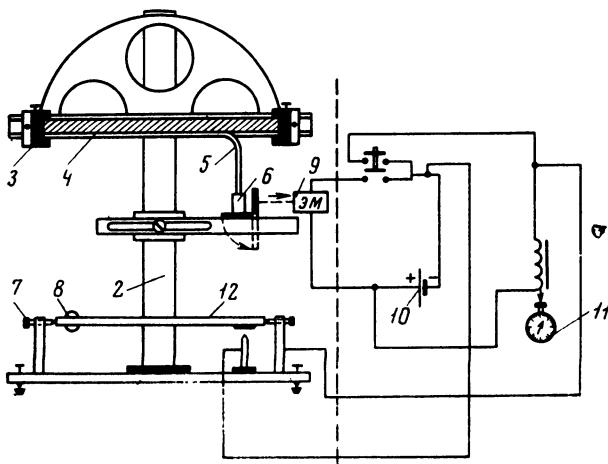


Рис. 149. Адгезиометр с вращающейся пластинкой с устройством для регистрации времени отрыва

1 — основание;  
2 — подставка;  
3 — зажим для крепления пластинки;  
4 — пластинка;  
5 — отрываемая пленка;  
6 — груз;  
7 — установочные винты;  
8 — регулятор;  
9 — пусковой механизм;  
10 — батарейка;  
11 — электросекундомер;  
12 — устройство для замыкания электрической системы в конце отрыва

Если пластинка наклонна, то

$$A = \frac{P}{b} (1 - \cos \alpha), \quad (10.12)$$

где  $\alpha$  — угол между пластинкой и вертикалью. Схема прибора приведена на рис. 149.

*Метод определения адгезии жидкостей в неравновесных условиях. Определение адгезии жидкости к несмачиваемой ею поверхности*

Адгезия жидкостей рассматривается обычно в термодинамическом аспекте, существующие методы определения ее предполагают достижение системой равновесного состояния. Здесь приводится несколько оригинальных методов определения адгезии жидкостей в неравновесных условиях.

Поверхность стеклянной пластинки очищают хромовой смесью и активированным углем. На стекло наносят пленку эластомера, толщина которой приблизительно равна 30 мк. Края пленки осторожно приподнимают бритвой и в зазор между стеклом и пленкой помещают каплю воды, оказывающую расклинивающее действие. Через некоторое время пленка полимера целиком отстает от стекла. Между нею и стеклом образуется слой воды. В этом можно убедиться, сдвигая пленку.

Осуществляя отрыв полимерной пленки на одном из описанных приборов, можно оценить адгезию к ней жидкости.

Для отрыва пленки гуттаперчи от воды надо затратить работу порядка сотен эргов на 1 см<sup>2</sup>. Эта величина значительно выше, чем работа адгезии для гуттаперчи и воды, определенная по краевому углу и рассчитанная по уравнению Дюпре — Юнга (десятка эргов на 1 см<sup>2</sup>).

Второй метод заключается в следующем. Каплю жидкости помещают на пластинку, которой вначале сообщают некоторую скорость  $v$ . Затем пластинку внезапно останавливают, а капля по инерции пробегает некоторое расстояние, имея ту же скорость, которой обладала пластина в момент остановки.

Этот пробег совершается таким образом, что капля перекатывается по поверхности последовательными участками, отлипая от нее, наподобие гусениц танка. Зная скорость  $v$  и массу  $m$  капли, а также площадь пробега  $S$ , можно определить работу отрыва  $A$ , отнесенную к единице площади по формуле:

$$A = mv^2/2S. \quad (10.13)$$

Масса капли должна быть так подобрана, чтобы капля не скатывалась под действием собственной силы тяжести.

Для осуществления этого эксперимента был использован маятниковый адгезиометр, описанный ранее. (см. рис. 145).

Пластинку, на которую помещают каплю, крепят в горизонтальном положении к верхней плоской части груза маятника  $P_1$ . Маятник отклоняется на определенный угол  $\alpha$  и затем отпускается при помощи пускового механизма. Достигая вертикального положения, маятник ударяется о стальной

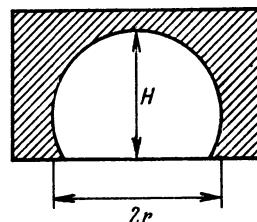


Рис. 150. Схема для вычисления объема капли

упор и останавливается. На стальной упор в том месте, куда приходится удар маятника, прикрепляют кусок воска для амортизации колебаний. При остановке маятника капля имеет ту же скорость, которую имел маятник в момент остановки.

Эта скорость выражается следующей формулой:

$$v^2 = \frac{R^2}{T^2} 8\pi^2 (1 - \cos \alpha), \quad (10.13a)$$

где  $R$  — расстояние от центра вращения маятника до капли;  $\alpha$  — угол отклонения;  $T$  — период колебаний маятника.

Отсюда работа адгезии капли, отнесенная к единице площади, вычисляется по формуле

$$A = \frac{mv^2}{2S}. \quad (10.14)$$

Массу капли определяют как объем, умноженный на удельный вес. Объем капли и площадь пробега определяют с помощью микроскопа следующим образом: капля жидкости, не смачивающая данную поверхность, имеет форму шарового сегмента, если радиус ее достаточно мал. Поэтому объем капли вычисляют по формуле объема сегмента (рис. 150).

$$\theta = \frac{\pi r^2 H}{2} + \frac{\pi r^3}{6}. \quad (10.15)$$

Высоту капли, помещенной на край пластиинки, и диаметр площади соприкосновения капли с подкладкой измеряют под микроскопом при помощи окуляр-микрометра. Площадь пробега также определяют с помощью микро-

#### Таблица 38

Сравнение работы адгезии жидкости к твердому телу по данным, полученным динамическим ( $A_d$ ) и статическим ( $A_{st}$ ) методами

| Система                    | $A_d$ , эрг/см <sup>2</sup> | Метод краевого угла<br>$A_{st}$ , эрг/см <sup>2</sup> |
|----------------------------|-----------------------------|---|
| Вода — стеариновая кислота | 2330                        | 80  |
| Вода — парафин             | 138                         | 43,7  |
| Ртуть — стекло             | 1270                        | 118   |

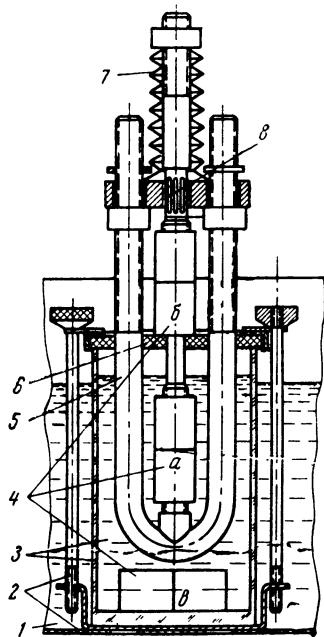


Рис. 151. Прибор для изучения долговечности адгезионных соединений полимер — металл в жидкостях

стие ионы, способные воздействовать на первичные двойные слои [4]. Процессы разрушения клеевого соединения берут свое начало у периметра клеевого шва. На их интенсивность можно влиять, изменяя состав испытуемой среды.

На рис. 151 приведена схема прибора, с помощью которого определяют долговечность напряженного адгезионного соединения в жидкостях.

Рамку 5 с напряженными образцами 4a, b погружают в стакан с исследуемой жидкостью 3. Стакан герметически закрывают упругоэластичной муфтой-демпфером 6 с поддоном и винтами 2 и помещают в термостат 1. Склейенные металлические образцы 4a, имеющие форму цилиндра диаметром 20 мм, подвергают действию постоянного во времени растягивающего усилия благодаря наличию сжатого пакета тарельчатых пружин 7. Релаксацию напряжений в тарельчатых пружинах во времени контролируют датчиком 8. Долговечность  $\tau$  — время, отсчитываемое с момента погружения напряженного образца в жидкую среду до его разрушения, определяют как среднее арифметическое из 5—10 показаний.

После разрыва клеевых соединений в водной среде поверхность, находящуюся в адгезионном контакте с полимером, проверяют люминесцентным методом [5]. Установлено, что во многих случаях при склеивании стали эпоксидной смолой только 2% поверхности стали обнаруживают следы полимера, т. е. практически осуществляется адгезионный тип отрыва.

Зависимость долговечности многих конструкционных материалов от приложенного напряжения носит экспоненциальный характер как в жидкостях, так и газообразных средах [6]. Для описания этих закономерностей применимо уравнение

$$\tau = B \cdot e^{-\alpha \sigma}, \quad (10.17)$$

где  $B$  и  $\alpha$  — коэффициенты.

скопа. Для этого измеряют диаметр  $d$  площади соприкосновения капли с подкладкой и длину пробега  $l$ , которую вычисляют из положения капли до и после опыта.

Скорость отрыва в этих опытах достигала сотен сантиметров в секунду. Для сравнения рассчитывают работу адгезии тех же систем на основании данных по измерению краевых углов по уравнению Дюпре — Юнга:

$$A = \sigma_{12} (1 + \cos \phi). \quad (10.16)$$

Данные табл. 38 показывают, что работа адгезии, измеренная динамическим методом, в десятки раз превосходит величину, определяемую в равновесных условиях.

#### *Методы измерения адгезии в жидких средах*

При контакте адгезионного соединения с жидкостью жидкость может оказывать расклинивающее действие и внедряться в область контакта адгезив — металл. Молекулы жидкости в этом случае вследствие конкурентной адсорбции способны нарушать адгезионную связь. Если жидкость является электролитом, то в разрушении адгезионной связи принимают участие ионы, способные воздействовать на первичные двойные слои [4].

Процессы разрушения клеевого соединения берут свое начало у периметра клеевого шва. На их интенсивность можно влиять, изменяя состав испытуемой среды.

На рис. 151 приведена схема прибора, с помощью которого определяют долговечность напряженного адгезионного соединения в жидкостях.

Рамку 5 с напряженными образцами 4a, b погружают в стакан с исследуемой жидкостью 3. Стакан герметически закрывают упругоэластичной муфтой-демпфером 6 с поддоном и винтами 2 и помещают в термостат 1. Склейенные металлические образцы 4a, имеющие форму цилиндра диаметром 20 мм, подвергают действию постоянного во времени растягивающего усилия благодаря наличию сжатого пакета тарельчатых пружин 7. Релаксацию напряжений в тарельчатых пружинах во времени контролируют датчиком 8. Долговечность  $\tau$  — время, отсчитываемое с момента погружения напряженного образца в жидкую среду до его разрушения, определяют как среднее арифметическое из 5—10 показаний.

После разрыва клеевых соединений в водной среде поверхность, находящуюся в адгезионном контакте с полимером, проверяют люминесцентным методом [5]. Установлено, что во многих случаях при склеивании стали эпоксидной смолой только 2% поверхности стали обнаруживают следы полимера, т. е. практически осуществляется адгезионный тип отрыва.

Зависимость долговечности многих конструкционных материалов от приложенного напряжения носит экспоненциальный характер как в жидкостях, так и газообразных средах [6]. Для описания этих закономерностей применимо уравнение

$$\tau = B \cdot e^{-\alpha \sigma}, \quad (10.17)$$

где  $B$  и  $\alpha$  — коэффициенты.

## Роликовый адгезиометр [2]

Характеризовать прочность прилипания по отрывающему усилию  $F$  представляется возможным только в отношении жестких пленок, однако и в этом случае определение  $F$  связано с большими экспериментальными трудностями, так как получить разъединение пленки и подкладки одновременно по всем точкам поверхности возможно только при ударных воздействиях. Малейший перекос образцов имеет следствием отслаивание пленки, начинаяющееся в том участке, где сконцентрированы наибольшие напряжения. Для пленок эластомеров этот метод совершенно неприменим. Рациональнее характеризовать прочность прилипания таких пленок по работе, которую производит опускающийся груз, подвешенный к свободному концу пленки и отрывающей ее. При этом происходит уменьшение потенциальной энергии груза, которая затрачивается на работу отрыва. Величиной кинетической энергии опускающегося груза в определенных пределах скоростей можно пренебречь.

Как уже отмечалось, работа отрыва зависит от скорости, с которой он производится. Поэтому для того, чтобы охарактеризовать прочность склеивания или прилипания пленки, следует снимать всю кривую зависимости работы отрыва от скорости, а не довольствоваться одной случайной точкой, как это обычно практикуется.

Кривые зависимости работы отрыва от скорости (адгезиограммы) могут быть получены при помощи роликового адгезиометра [2]. Прибор (рис. 152) предназначен не только для испытания, но и для нанесения испытуемых пленок.

На массивной стальной плите 1 укреплена стойка 6, по которой свободно перемещаются три держателя. На верхнем держателе крепят ось 7, на которую надевают съемный ролик 8 с нанесенной на его поверхность пленкой.

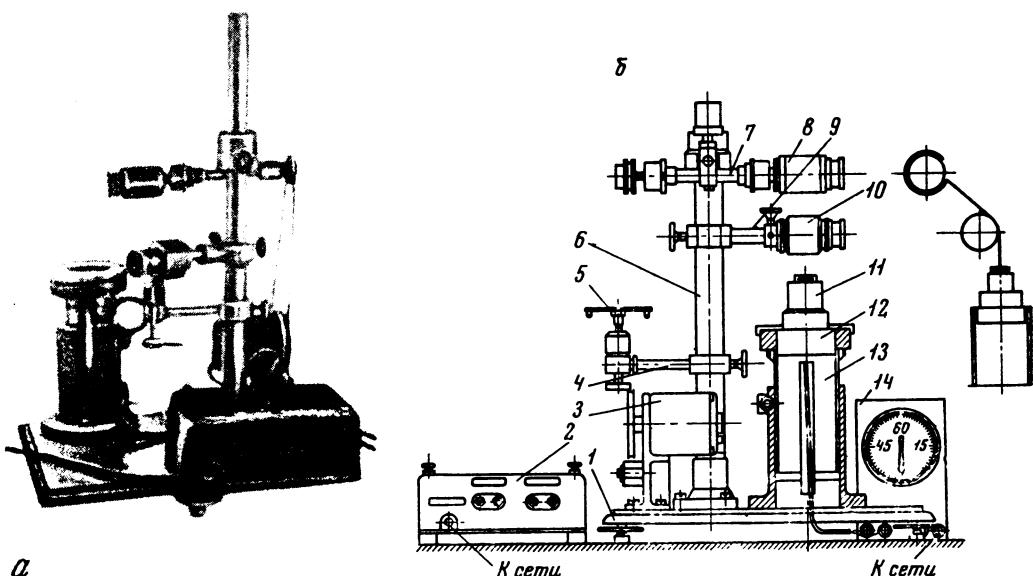


Рис. 152. Роликовый адгезиометр для испытания адгезии клеев и лаков  
а — общий вид прибора; б — схема: 1 — основание; 2 — пусковой механизм; 3 — мотор для вращения ролика; 4 — держатель для столика; 5 — столик для кюветы с раствором клея или лака; 6 — стойка; 7 — держатель; 8 — ролик с делениями; 9 — держатель ролика; 10 — направляющий ролик; 11 — груз; 12 — электромагнит; 13 — тубус, в котором падает груз; 14 — электросекундомер для отсчета времени отрыва

На другом конце оси надевают шкив привода от электромотора, который служит для вращения ролика с целью равномерного распределения слоя при нанесении пленки.

На средний держатель прикрепляют ось, на которой находится направляющий ролик 10. На нижнем держателе крепят столик 5 для кюветы, в которую наливают раствор полимера, наносимого на ролик 8. Столик снабжен пружинным механизмом для быстрого убираания кюветы после того, как ролик, вращаясь, сделает один оборот в кювете.

Пленку приготавливают следующим образом. Если раствор полимера не слишком вязкий, то пленку наносят непосредственно на верхний ролик при прохождении его через ванночку с раствором, после чего кювету убирают и пленка высыхает при вращении ролика.

В случае вязкого раствора пленку наносят с помощью промежуточного ролика. При этом нижний цилиндр проходит через раствор полимера и наносит слой раствора на верхний ролик. Меняя зазор между роликами, можно получать пленку желаемой толщины. После того как верхний ролик окажется целиком покрытым раствором, нижний ролик отводят и пленка на верхнем ролике, вращаясь, высыхает.

После высыхания пленки ее подрезают специальным резцом с краев и середины так, что на ролике оказываются две ровные полоски одинаковой стандартной ширины. Поверх пленки накладывают полоску хирургического пластиря тех же размеров. Если пластир недостаточно прочно прилипает к пленке, то укрепление ее производят при помощи полоски кожи или текстиля, накладываемой на неподсохшую пленку, после чего образец окончательно просушивается.

Край готовой пленки отделяют при помощи скальпеля или бритвы так, чтобы дальнейшее отслаивание происходило от поверхности подкладки. Нижний конец укрепляющей полоски перекидывают через направляющий ролик и к нему подвешивают груз.

Свободно вращающиеся ролики обеспечивают постоянство положения границы отрыва.

Пусковой механизм представляет собой столик внутри тубуса, удерживаемый в нужном положении электромагнитом. На столик устанавливают отрывающий груз. После выключения электромагнита столик опускают, груз освобождается и начинает отрывать пленку. В описанном приборе адгезию оценивают по скорости отрыва.

Отсчет коротких промежутков времени осуществляют при помощи электросекундомера, включаемого в цепь на тот промежуток времени, пока происходит отрыв.

### *Вакуумные роликовые адгезиометры*

Для определения адгезии в условиях вакуума было разработано несколько конструкций роликовых адгезиометров. Один из вариантов прибора показан на рис. 153. Следует отметить, что определение работы адгезии при отрыве падающим грузом возможно только тогда, когда падение его происходит с равномерной скоростью. Однако если это условие не выполняется, то часть или вся потенциальная энергия падающего груза переходит в кинетическую и тогда этот метод становится неприменимым для определения адгезии. На адгезиограммах достижение этого предела может быть точно обнаружено, так как средняя скорость падающего с определенной высоты груза перестает меняться независимо от его величины.

Угол, под которым производится отрыв, не может быть точно задан. Он зависит, в частности, от жесткости и толщины отрываемой пленки. Кроме того, при больших скоростях отрыва груз, отрывающий пленку от пластиинки и отпускаемый, например, под прямым углом, летит под острым (рис. 154). Груз, приложенный к ролику адгезиометра по вертикали, перемещается при отрыве то вправо, то влево, т. е. угол отрыва периодически

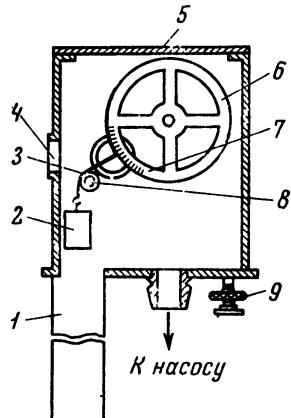


Рис. 153. Металлический роликовый вакуумный адгезиометр

- 1 — труба для падающего груза;
- 2 — груз;
- 3 — пленка;
- 4 — окна;
- 5 — крышка камеры;
- 6 — рабочий ролик;
- 7 — шкала;
- 8 — направляющий ролик;
- 9 — установочный винт

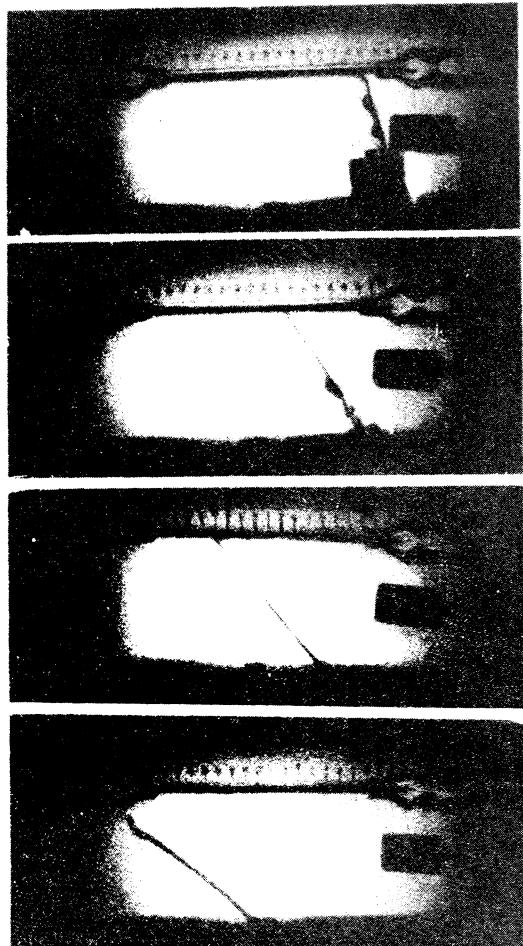


Рис. 154. Скоростная съемка отрыва пленки полимера от металла грузом, опускаемым под прямым углом

меняется от тупого до острого. Это объясняется тем, что отрыв пленки имеет скачкообразный характер, зависящий в первую очередь от физико-механических свойств материала адгезива. Все эти объемные эффекты можно исследовать с помощью методов скоростной киносъемки. Таким же путем в каждом конкретном случае можно исследовать особенности процессов разрушения адгезионного соединения у границы отрыва.

#### *Адгезиометры с задаваемой скоростью отрыва*

При механических испытаниях адгезии фактор скорости приложения отрывающей нагрузки имеет во многих случаях определяющее значение. Например, пленка пластифицированного каучука при отслаивании ее с малой скоростью от поверхности металла или стекла частично остается на подкладке, т. е. происходит разрушение пленки. При отслаивании же каучука со скоростью, превышающей критическую величину, видимых следов его на подкладке не остается [7]. В системе металл — гуттаперча — кожа при малых скоростях расслаивания гуттаперча легко отстает от металла. Если же внезапно приложить большую нагрузку, вызывающую практически мгновенное разрушение соединения, то наблюдается разрыв волокон кожи, в то время как адгезионная связь гуттаперчи с металлом и кожей оказывается неповрежденной.

Изменение характера разрушения адгезионного соединения в зависимости от скорости приложения нагрузки можно объяснить неодинаковым

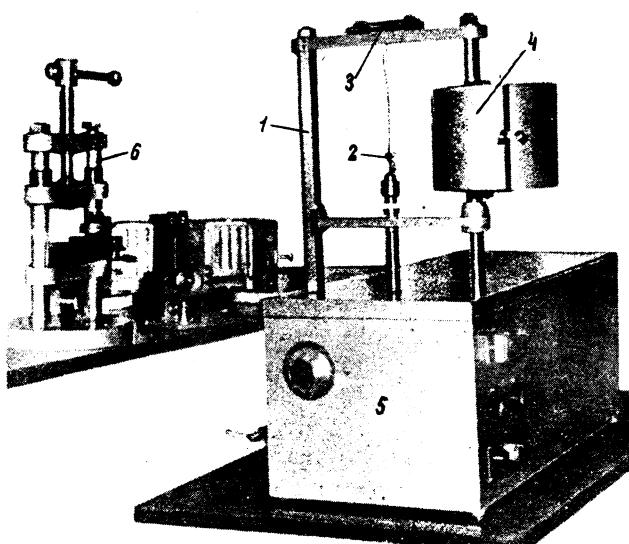


Рис. 155. Адгезиометр с задаваемой скоростью АЗС-1

- 1 — стойка;
- 2 — образец;
- 3 — динамометр;
- 4 — термостат;
- 5 — механическая часть;
- 6 — пресс для приготовления склеек

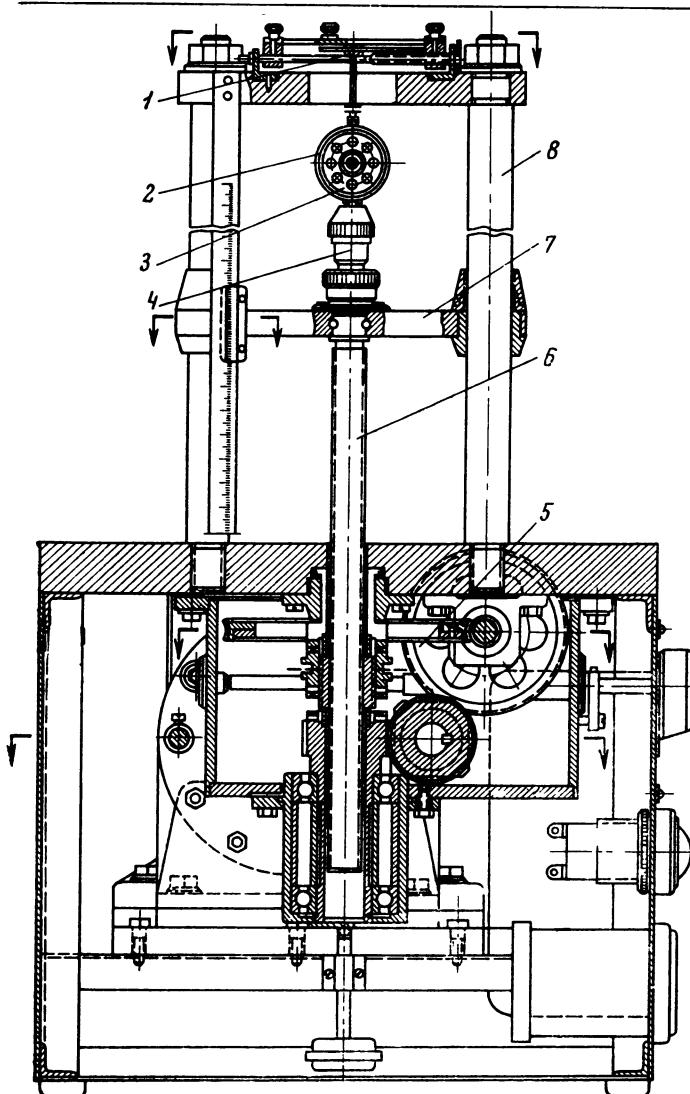


Рис. 156. Схема адгезиометра АЗС-1

- 1 — пружина динамометра;
- 2 — испытуемая пленка;
- 3 — рабочий ролик;
- 4 — зажимной патрон;
- 5 — вариатор скоростей;
- 6 — ходовой винт;
- 7 — подвижная платформа
- 8 — стойка

изменением скорости релаксации напряжений в элементах адгезионного соединения при различных скоростных режимах. Это приводит к перераспределению концентрации напряжения в адгезионном соединении, причем слабым участком может оказаться граница раздела. В принципе можно подобрать такой скоростной режим, при котором будет задаваться адгезионный характер разрушения соединений.

В связи с этим были разработаны конструкции приборов типа АЗС, в которых задается скорость отрыва и регистрируется усилие или работа, необходимые для разрушения адгезионного соединения. Один из вариантов прибора типа АЗС представлен на рис. 155 и 156. Он позволяет определять работу отрыва при отслаивании пленок полимеров, а также измерять усилие, необходимое для разделения двух цилиндрических образцов, торцы которых соединены пленкой полимера. Один из образцов, являющийся основой для крепления пленки, соединен с ней болееочно в результате подбора соответствующего материала и создания шероховатой поверхности. Горец другого цилиндра отполирован для того, чтобы задать на этом участке адгезионный отрыв. При испытании образцов на отслаивание ролик с пленкой крепят в специальном патроне, а конец пленки соединяют с динамометром. Затем патрон при помощи ходового винта опускают вниз с заданной скоростью. Прибор позволяет измерять также колебания напряжения при отслаивании пленки, вызывающие изменение угла отрыва. Характер этих колебаний (частота и амплитуда) определяется природой отываемого полимера, предварительной обработкой поверхности, скоростью отрыва и окружающей средой [8]. Кроме того, прибор позволяет исследовать механические свойства свободных пленок полимеров. Изменение скорости производят при помощи коробки скоростей. Регистрацию усилий при отрыве осуществляют электрической схемой с использованием проволочных тензометров сопротивления, наклеенных на консольно закрепленную пружину — динамометр и включенных в обычную мостовую схему. Измерения производят методом разбаланса, причем рабочий ток моста после усиления стандартным усилителем записывают шлейфовым осциллографом. Обработка осцилограмм позволяет определять характеристики адгезии и механические характеристики свободных пленок в широком диапазоне температур. Для этой цели прибор снабжен печью и холодильником, которые при необходимости одеваются на подвижную часть прибора.

#### *Адгезиометр с периодическим отрывом (АПО)*

Адгезиометр с периодическим отрывом [9] предназначен для определения адгезии и осуществления адгезионного типа отрыва. Опыт показывает, что если производить отрыв рывками обычным механическим путем, то во многих случаях может быть достигнуто частичное обнажение поверхности, соответствующее адгезионному типу отрыва. Последнее является результатом упрочнения полимера при быстром механическом воздействии и предотвращением явлений текучести, приводящим к пониженным значениям прочности пленки. Достигаемое упрочнение может превысить прочность адгезионной связи, вследствие чего пленка будет отставать от подкладки. Конструкция адгезиометра АПО-1 позволяет производить периодический отрыв пленки от подкладки с большой контролируемой скоростью. При этом в числе последовательных циклов (рывков) имеют место циклы, соответствующие обнажению поверхности. В каждом цикле напряжение нарастает от нуля до максимального значения, а затем опять падает до нуля.

Общий вид адгезиометра показан на рис. 157. Пленку испытуемого полимера 1 наносят на поверхность сменного кольца 2, закрепленного в специальном зажиме, свободно вращающемся в подшипниках на подвеске 3. Конструкция последней позволяет быстро производить смену испытуемых колец. Подвеску при помощи стальных тяг 4 крепят к упругому стальному кольцу 5, жестко закрепленному на фундаментной стойке 6. Перед отрывом

на полимерную пленку наклеивают ленту 7 укрепляющего материала, например пластирия или кожи. Нижний конец укрепляющей ленты помещают в зазор между эксцентриком 8, закрепленным на горизонтальном валу, и ободом колеса 9, свободно вращающимся на оси 10. Последняя имеет возможность перемещаться в горизонтальной плоскости по направляющим

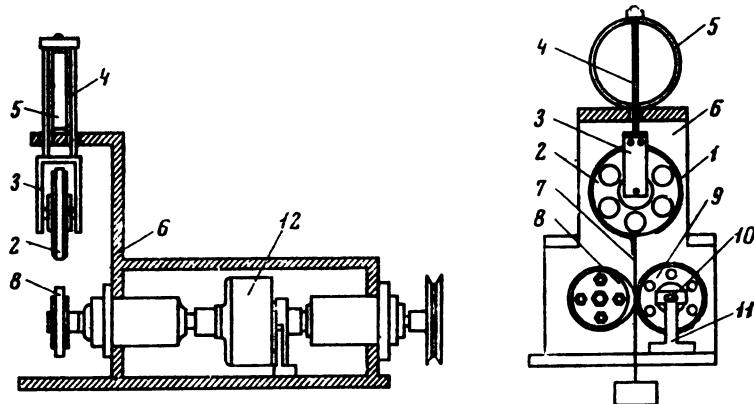


Рис. 157. Схема прибора АПО-1

стойки 11, оставаясь все время параллельной валу эксцентрика. Специальные пружины, воздействуя на ось колеса, удерживают последнюю в положении наименьшего удаления от поверхности эксцентрика. При вращении эксцентрик периодически контактирует своим выступом с ободом колеса 9 и периодически захватывает находящуюся в зазоре ленту, что приводит к быстрому отслаиванию определенного участка испытуемой полимерной пленки от подложки. Силу адгезии пленки измеряют по деформации динамометрического кольца 5. На внешнюю и внутреннюю поверхности кольца наклеены проволочные тензометры сопротивления, включенные в обычную схему моста, балансировочными плечами которого являются аналогичные датчики, наклеенные на пружину, изгиб которой осуществляется с помощью микровинта. В качестве измерительного прибора используют шлейфовый осциллограф, позволяющий производить непрерывную запись величины силы адгезии.

Скорость отрыва полимерной пленки от подкладки зависит от профиля эксцентрика и от скорости вращения вала, на котором он закреплен. Привод вала осуществляется от электромотора через редуктор и клиноременную передачу. Редуктор позволяет изменять число оборотов эксцентрика ступенями от 1400 до 0,14 об/мин. Для устранения неравномерности вращения эксцентрика в начальный момент после включения двигателя вращение на вал эксцентрика передается через магнитную муфту 12.

Меняя длину рабочей части эксцентрика, можно задавать любую длину отрываемого участка. В предельном случае, когда вместо эксцентрика будет использован диск определенного диаметра, будет осуществляться уже не периодический, а непрерывный отрыв с постоянной скоростью, величина которой может меняться в весьма широком диапазоне с помощью редуктора скоростей.

В результате обработки получаемых на приборе осцилограмм может быть графически представлена зависимость работы отрыва или отрывающего усилия от скорости (рис. 158). При этом абсолютную величину усилия определяют по максимальному значению  $F$  на осцилограмме, абсолютная же величина работы представляет собой произведение абсолютной величины отрывающего усилия на длину оторванного участка ленты. Разделив его на площадь оторванного участка, получим удельную работу отрыва. Удельное отрывающее усилие в данном случае нельзя определить по той причине,

что отрыв происходит неодновременно по всем точкам разделяемой площади.

Прибор АПО-1 может работать также по принципу роликового адгезиометра. В этом случае отрыв производится с постоянной скоростью при помощи падающего груза. Груз можно увеличивать только до определенного предела.

Для случая периодического отрыва пленки с помощью эксцентрика, помимо кривой  $A = f(v)$  (рис. 158), которая выражает общую зависимость работы отрыва от скорости, изменяющейся в широком интервале соот-

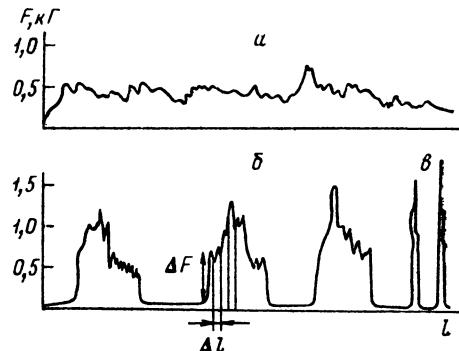


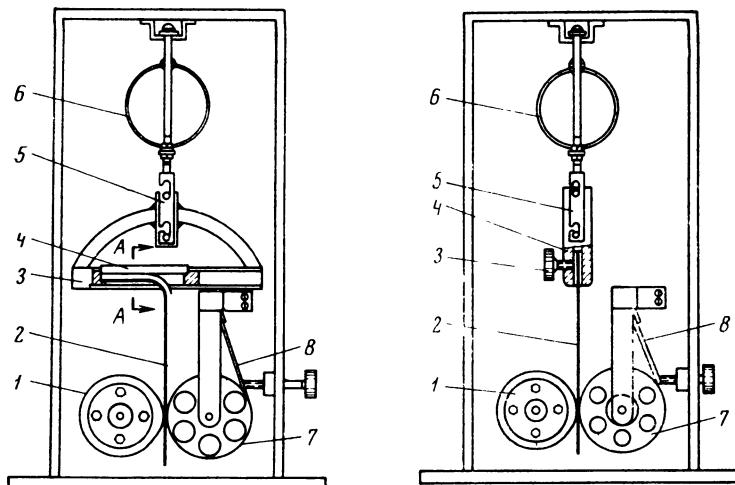
Рис. 158. Характеристики адгезии на отдельных циклах, получаемых на приборе АПО. Отрыв пленки гуттаперчи от алюминия со скоростями: 0,06 см/сек (а), 0,6 см/сек (б), 6 см/сек (в)

ветственно изменению скорости вращения эксцентрика, можно построить аналогичные кривые в более узких пределах изменения скоростей внутри каждого цикла. Для этого площадь цикла разбивают на элементарные участки  $\Delta l$ , определяют площадь каждого участка  $\Delta A$  и среднюю скорость  $v$ , соответствующую каждому участку. После этого графическим дифференцированием строят кривую зависимости работы адгезии от скорости в пределах полуцикла.

Таким путем можно детально анализировать скоростную зависимость работы отрыва в желаемом диапазоне скоростей. При отрыве с заданной переменной скоростью в пределах полуцикла можно также получить зависимость удельной отрывающей силы от скорости, если принять с известным приближением, что на элементарном участке отрыв при больших скоростях производится одновременно на различных точках площади контакта. Определение удельной величины отрывающей усилия важно для проверки электрической теории адгезии.

Прибор АПО-1 может быть также применен для отрыва от плоских поверхностей (рис. 159) и исследования механических свойств свободной клеевой или защитной пленки (рис. 160).

Механические испытания клеевых и защитных пленок производят с помощью той же аппаратуры (см. рис. 160). Верхняя часть образца 4 закреплена винтами 3 в специальном держателе 4. Последний с помощью тяг укреплен на динамометрическом кольце 6. Нижнюю часть испытуемого образца, оклеенную материалом, предотвращающим проскальзывание, помещают в зазор между вращающимся на валу от мотора эксцентриком 1 и свободно укрепленным на оси нажимным колесом 7. При вращении эксцентрика выступ его периодически захватывает нижний конец пленки и деформирует ее (растягивает). Деформация пленки может производиться с постоянной или с переменной скоростью в зависимости от профиля эксцентрика. Величина деформации испытуемой пленки задается профилем эксцентрика, т. е. длиной дуги выступающей части эксцентрика. Скорость деформирования определяется скоростью вращения эксцентрика. С помощью описанной методики можно исследовать кривые зависимости напряжения от степени деформации и от скорости деформирования (растяжения). Для устранения влияния усталостных явлений (если они специально не исследуются) на



**Рис. 159** Использование прибора АПО для отслаивания пленок от плоских поверхностей  
 1 — эксцентрик; 2 — укрепляющая лента; 3 — держатель; 4 — образец с пленкой; 5 — подвеска;  
 6 — динамометр; 7 — нажимное кольцо; 8 — нажимная пружина

**Рис. 160.** Использование прибора АПО для механических и фрикционных испытаний  
 1 — эксцентрик; 2 — испытуемый образец; 3 — винт крепления; 4 — держатель; 5 — подвеска;  
 6 — динамометр; 7 — нажимное кольцо; 8 — нажимная пружина

каждой скорости снимается только небольшое число циклов (это число зависит от природы материала). После обработки осциллограммы можно построить график зависимости деформирующего усилия  $P$  от степени деформации  $\epsilon$  (соответственно рассматриваемому циклу). Силу  $P$  рационально отнести к единице площади поперечного сечения пленки  $S$ , которая изменяется по мере растяжения образца. Площадь поперечного сечения, соответствующая данной степени деформации, вычисляем по величине удлинения из общего объема пленки  $V$ , принимая, что изменением плотности образца в процессе деформации можно пренебречь. Таким образом, получаем величину напряжения  $\sigma = P/S$ , где  $S = V/l$  и  $l$  — длина образца в деформированном состоянии. Изменяя скорости вращения эксцентрика и меняя с помощью набора эксцентриков степень деформации, можно получить серию кривых  $\sigma = f(\epsilon)$  для различных диапазонов скоростей. Можно также представить графически зависимость деформирующей силы  $P$  от скорости деформации при работе в различных частотных режимах. Применяя указанный метод и анализируя полученные осциллограммы, можно оценивать модули упругости пленок различных материалов и их изменение в зависимости от скорости деформации. Помимо исследования зависимости  $\sigma$  от  $v$  при постоянных скоростях деформации, применяя эксцентрики различной конфигурации, можно получить кривые  $\sigma = f(v)$  и  $\sigma = f(\epsilon)$  при изменяющейся по заданному закону скорости деформирования в пределах одного цикла. Можно также получать зависимость работы растяжения от скорости как в пределах одного цикла, так и в широком интервале скоростей.

Прибор АПО-1 позволяет также производить исследование усталостных явлений при деформировании свободных пленок. В этом случае осуществляется многократная деформация одной и той же пленки при различных скоростных режимах и исследуются изменения характера зависимостей  $\sigma = f(\epsilon)$  и  $\sigma = f(v)$  от числа циклов. Прибор может быть использован также для оценки рассеяния механической энергии в процессе деформации, а также для исследования явлений трения.

## *Определение адгезии с помощью ультрацентрифуги*

Кроме описанных способов, имеется еще группа механических методов, основывающихся на использовании больших ускорений, создаваемых на границе раздела пленка — полимер. К ним относится, например, метод, основанный на действии мгновенного торможения пули [10], на поверхность которой нанесена испытуемая пленка<sup>2</sup>, а также метод определения адгезии путем воздействия на адгезионное соединение ультразвука [11]. В последнее время для измерения адгезии применяется метод, основанный на использовании для отрыва пленок сил, возникающих при быстром вращении ротора, на поверхность которого наносится испытуемое покрытие [12, 14].

Для измерения адгезии этим методом нами использована ультрацентрифуга УЦ-11-А, изготовленная заводом «Микротехна» (Прага), позволяющая разгонять ротор с нанесенным на него покрытием до скорости 30 000 об/сек, что соответствует линейной скорости на поверхности ротора (при диаметре его 8 мм) около 800 м/сек и ускорению, в 15 млн. раз превышающему ускорение земного притяжения. Ферромагнитный ротор ультрацентрифуги, свободная, бесподшипниковая подвеска которого в магнитном поле соленоида осуществляется при помощи электронного сервомеханизма, помещают в стеклянную трубу. В последней создается вакуум порядка 1— $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. Силу тока, протекающего через соленоид, регулируют таким образом, чтобы величина магнитного поля обеспечивала поддержание ротора в заданном положении, препятствуя как его опусканию, так и поднятию.

Вращение свободно подвешенного ротора осуществляется при помощи вращательного электромагнитного поля, созданного двумя парами катушек. Последние питаются через мостик фазирования от приводного генератора, конструкция которого основана на принципе транзитронного осциллятора с частотой выхода 40 кгц. Измерение числа оборотов ротора осуществляют фотоэлектрическим путем. Для этой цели ротор освещают пучком света, а отраженный от его поверхности свет фокусируют на фотоэлементе. Поскольку интенсивность света, отраженного от поверхности вращающегося ротора, часть которого покрыта испытуемой пленкой,— величина пульсирующая, то на выходе фотоэлемента образуется ток, частота которого совпадает с частотой вращения ротора. Переменная составляющая от фотоэлемента после усиления подается на одну пару отклоняющих пластин электроннолучевой трубки осциллографа, на вторую пару пластин которой подают напряжение регулируемой и точно измеряемой частоты от звукового генератора.

Синхронизация частот наблюдается по фигурам Лиссажу, устойчивое неподвижное изображение которых на экране соответствует моменту, когда частота генератора равна (или кратна) частоте вращения ротора. Момент отрыва испытуемой пленки от поверхности ротора определяют по резкому уменьшению амплитуды напряжения, снимаемого с фотоэлемента. Скорость в момент отрыва — главная характеристика адгезии пленки. По числу оборотов ротора, диаметр которого известен, определяют величину ускорения. Зная вес испытуемой пленки, можно определить величину отрывающей центробежной силы, которая и принимается за меру адгезии.

При помощи метода ультрацентрифуги осуществлялся отрыв пленок полимера, нанесенных на поверхность металла, без использования укрепляющего материала. Большое значение при исследовании адгезии на ультрацентрифуге имеет способ нанесения пленки. Следует заметить, что пленка не должна быть бесцветной, иначе замер скорости вращения фотоэлектрическим путем будет затруднен. Наиболее подходящим красителем для полимеров, растворенных в неполярных растворителях, является нигрозин, дающий интенсивное окрашивание в ничтожных концентрациях.

<sup>2</sup> Этот метод описан в главе VIII.

Испытуемую полимерную пленку можно наносить на ротор двумя способами. По первому из них ротор помещают в специальный держатель, после чего на верхнюю (или нижнюю) его часть наносят каплю достаточно вязкого раствора полимера или лакокрасочной композиции. Отверждение пленки происходит в термостате.

По второму методу пленку наносят равномерным слоем по всей поверхности ротора при помощи приспособления, изображенного на рис. 161. На стойке 1 в подшипниках укреплена горизонтальная ось 3, которая является сердечником электромагнита 2. На торце оси за счет сил магнитного

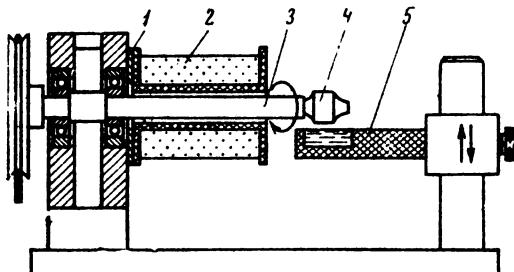


Рис. 161. Приспособление для нанесения на ротор ультрацентрифуги пленок полимеров

притяжения крепится ротор 4. Поверхность ротора при вращении касается раствора полимера, налитого в кювету 5. Последняя закреплена на держателе, позволяющем осуществлять ее вертикальное перемещение. Отверждение пленки происходит при непрерывном вращении ротора после опускания кюветы с раствором. Из отверженной пленки вырезают участок размером  $3 \times 3$  мм; остальную часть пленки удаляют с поверхности ротора.

Опыт показывает, что более высокие значения адгезии получаются при нанесении пленки по первому методу.

Несовпадение объясняется сильным влиянием краевого эффекта при малой площади испытуемой пленки, а также неодинаковыми условиями ее формирования. В дальнейших экспериментах мы использовали метод капли.

Известно, что адгезионная прочность лакокрасочных покрытий зависит от их толщины. Оказалось, что влияние толщины пленки проявляется также и при исследовании адгезии методом ультрацентрифуги. Это влияние оказывается особенно сильно на непластифицированных системах. На рис.

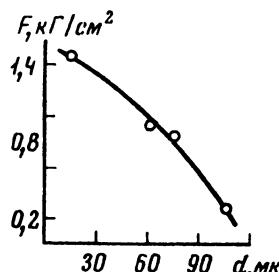


Рис. 162. Зависимость удельной силы адгезии  $F$  от толщины  $d$  отрываемых на ультрацентрифуге пленок перхлорвинаила

162 в качестве примера приведен график зависимости удельной силы адгезии  $F$  от толщины пленки для непластифицированного перхлорвинаила. Причиной зависимости адгезии от толщины пленки, очевидно, являются внутренние усадочные напряжения, возникающие в период формирования пленки; вследствие этого адгезия последней оказывается ослабленной, что оказывается особенно сильно на толстых пленках [13]. Пластификация пленки приводит к частичному или даже полному снятию упругих напряжений в сформированной пленке, поэтому в пластифицированных системах не наблюдается падения адгезии с увеличением толщины пленки. В некоторых случаях, как, например, в пленке пластифицированной нитроэмали,

обнаруживается даже тенденция к повышению адгезии при росте толщины пленки:

|                      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|
| Толщина пленки, мк   | 15   | 25   | 60   |
| $F, \text{ кГ/см}^2$ | 0,23 | 0,29 | 0,63 |

Несмотря на присущие методу ультрацентрифуги недостатки, такие, как сложность применяемой аппаратуры, трудоемкость измерений, неконтролируемый нагрев испытуемой пленки, необходимость помещать ротор с пленкой в высокий вакуум, где пленка теряет летучие компоненты, и т. д., использование этого метода позволяет измерять непосредственно адгезию, поскольку отрывающее усилие возрастает в направлении от наружной поверхности покрытия к подложке, достигая максимума на границе раздела. Благодаря этому вероятность разрыва пленки до разрушения адгезионной связи сводится к минимуму. Однако иногда при ослаблении пленки (например, путем введения большого количества пластификатора) случаи ее разрушения все же имеют место.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. В. Дерягин*. Труды НИИ ОГИЗ, 5, 11 (1937).
2. *Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова*. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949; *Н. А. Кротова*. О склеивании и прилипании. М., Изд-во АН СССР, 1959; *Н. А. Кротова*. Докторская диссертация. М., ИФХ АН СССР, 1949.
3. *Dupré. Theorie mechanique de la chaleur*. Paris, 1869; *М. К. Адам*. Физика и химия поверхностей. М.—Л., Гостехиздат, 1947.
4. *Э. Э. Вирлич, Н. А. Кротова*. Коллоидн. ж., 30, 204 (1968).
5. *Н. А. Кротова, Л. П. Морозова*. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 174; *Э. Э. Вирлич*. Кандидатская диссертация. М., МИХМ, 1966.
6. *С. Н. Журков*. ФТТ, ; 4, 123 (1961); *С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаева*. ЖТФ, 23, 1677 (1953).
7. *Н. А. Кротова, Ю. П. Топоров*. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 214.
8. *Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, Г. А. Сокolina*. ФТТ, 3, 1999 (1961). *Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова*. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949.
9. *Н. А. Кротова, Ю. П. Топоров*. Пластические массы, № 10, 56 (1964). *Н. А. Кротова, Ю. П. Топоров*. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964, стр. 217.
10. *W. D. May, N. D. Smith, G. J. Snow*. Nature, 179, 494 (1957); Trans. Inst. Met. Finishing, 34, 369 (1957); *Б. В. Дерягин, Ю. П. Топоров, И. Н. Томфельд, И. Н. Алейникова, Б. Н. Парфенович*. Лакокрасочные материалы и их применение, № 4, 62 (1964); *И. Н. Алейникова, Р. А. Давлетшин, Ю. П. Топоров*. Лакокрасочные материалы и их применение, № 4, 64 (1967); *С. В. Якубович*. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М., Госхимиздат, 1952.
11. *S. Moses, R. K. Witt*. Industr. and Engng. Chem., 41, 2334 (1949).
12. *А. Д. Зимон*. Адгезия пыли и порошков. М., «Химия», 1967.
13. *С. А. Шрейер, П. И. Зубов*. Докл. АН СССР, 124, 1102 (1959); Коллоидн. ж., 22, 497 (1960). *П. И. Зубов*. Докторская диссертация. М., ИФХ АН СССР, 1949; *А. Т. Санжаровский*. Докторская диссертация. М., ИФХ АН СССР, 1966.
14. *И. Н. Алейникова, Б. В. Дерягин, Ю. П. Топоров*. Коллоидн. ж., 26, 394 (1964).

## ПРИЛОЖЕНИЕ II

### О ФОРМЕ ОТРЫВАЕМОЙ ПОЛОСКИ

Рассмотрим условия равновесия упругоизгибающейся ленты (рис. 163) ширины  $b$ , толщина которой рассматривается бесконечно малой, под действием груза  $P$ . Пусть  $ABCD$  есть «осевая линия», иначе — «упругая линия» ленты, расположенная в вертикальной плоскости, перпендикулярной пластинке  $ABA'$ , от которой происходит отрыв. Обозначим через  $\theta_0$  наклон этой пластиинки к вертикали. Пусть  $S$  есть длина «упругой линии» от ее левого конца до некоторой произвольной точки  $C$ . Пусть  $\theta$  есть угол, составленный касательной к упругой линии в точке  $C$  с вертикалью. При достаточной длине оторванного участка нижний конец свисает вертикально, т. е. при  $S \rightarrow \infty$ ,  $\theta \rightarrow 0$ . В точке отрыва  $B$  при  $S = S_0$ ,  $\theta = \theta_0$ .

Разделим оторванный участок ленты на два участка: первый, на протяжении которого лента находится еще в сфере действия сил прилипания, и второй — за пределами этой сферы. Полагая (что в дальнейшем будет оправдано), что радиус действия этих сил значительно меньше радиуса кривизны ленты в наиболее искривленном ее месте, мы можем считать, что для всех точек первого участка  $\theta$  весьма близко к  $\theta_0$  и что в начале второго участка вблизи точки отрыва  $B$   $\theta = \theta_0$ .

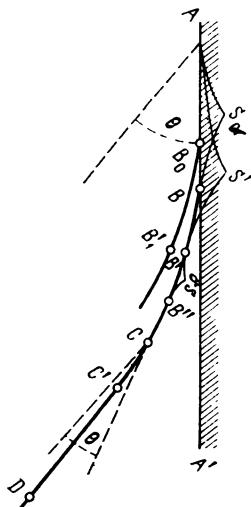


Рис. 163. Форма отрываемой ленты

Рассмотрим условия равновесия отрезка ленты  $CD$ , расположенного ниже сечения ленты, проведенного у произвольной точки  $C$  второго из рассмотренных выше участков. Приравнивая к нулю вертикальные проекции действующих на отрезок  $CD$  сил, мы найдем, что взаимодействие частей ленты через поверхность воображаемого раздела (помимо некоторого изгибающего момента  $M$ , перпендикулярного к плоскости чертежа) сводится к вертикальной равнодействующей, равной грузу  $P$ .

Рассмотрим теперь условия равновесия элемента длины  $dS$  (между соседними точками  $C$  и  $C'$ ) под влиянием следующих факторов:

- 1) изгибающего момента  $(-M)$ , действующего на рассматриваемый элемент длины со стороны верхнего сечения;
- 2) изгибающего момента

$$M + \frac{dM}{dS} dS,$$

действующего (в точке  $C$ ) со стороны нижнего сечения;

- 3) пары сил с моментом  $P \sin \theta dS$ , образованной силами  $P$  и  $-P$ , действующими в вертикальном направлении на точки  $C$  и  $C'$ .

Приравнивая нуль алгебраическую сумму этих трех моментов (относительно осей, перпендикулярных плоскости чертежа), получаем условие

$$\frac{dM}{dS} + P \sin \theta = 0. \quad (10.18)$$

Но из элементарной теории изгиба известно, что

$$M = -B \frac{d\theta}{dS}, \quad (10.19)$$

где  $B$  — жесткость на изгиб, равная

$$B = \frac{2}{3} \cdot \frac{Eh^3}{(1-\nu^2)}, \quad (10.20)$$

здесь  $E$  — модуль Юнга;  $\nu$  — коэффициент Пуассона;  $h$  — толщина ленты.

Из уравнений (10.19) и (10.20) получим уравнение, определяющее форму отрываемой ленты:

$$B \frac{d^2\theta}{dS^2} - P \sin \theta = 0, \quad (10.21)$$

первый интеграл которого при условии, что

$$\theta = \frac{d\theta}{dS} = 0$$

при  $S \rightarrow \infty$ , есть

$$\frac{B}{2} \left( \frac{d\theta}{dS} \right)^2 + P (\cos \theta - 1) = 0. \quad (10.22)$$

Из уравнения (10.22) получаем для кривизны ленты

$$\varepsilon = \frac{d\theta}{dS} = 2 \sqrt{\frac{P}{B}} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (10.23)$$

Рассмотрим теперь форму первого участка отрываемой полоски, находящегося в зоне действия сил притяжения, убывающих вправо от точки отрыва  $B$  по определенному закону:

$$F = F(S), \quad (10.24)$$

где  $F$  — сила притяжения, отнесенная к единице площади.

Для этого рассмотрим условия равновесия элемента длиной  $dS$ , расположенного на первом из рассмотренных выше двух участков отрываемой полоски под влиянием сил и моментов, действующих на его концы, и сил прилипания, действующих на его верхнюю поверхность. Проектируя силы на направление, перпендикулярное пластине  $AA'$ , получаем

$$\frac{dR}{dS} dS - F(S) dS = 0, \quad (10.25)$$

где  $R$  — соответствующая проекция силы взаимодействия участков отрываемой полоски, мысленно разделенных ее поперечным сечением.

Интегрируя уравнение (10.25) от  $S$  до  $\infty$  и учитывая, что при  $S \rightarrow \infty$ ,  $F(S) \rightarrow 0$ ,  $R \rightarrow P \sin \theta$ , получаем

$$R = P \sin \theta_0 - \int_s^{\infty} F(S) dS. \quad (10.26)$$

Приравнивая нулью сумму моментов, действующих на элемент длины  $dS$ , мы теперь вместо уравнения (10.21) найдем

$$\frac{dM}{dS} + P \sin \theta - \int_s^{\infty} F(S) dS = 0. \quad (10.27)$$

Вместо уравнения (10.19) мы для рассматриваемого участка полоски можем написать (ввиду малости  $dh/dS$ ):

$$M = B \frac{d^3 h}{dS^3}. \quad (10.28)$$

Из уравнений (10.27) и (10.28) следует

$$B \frac{d^4 h}{dS^4} = -F(S). \quad (10.29)$$

Для нахождения начальных условий, необходимых для его интегрирования, рассмотрим предварительно обобщение уравнения (10.19), позволяющее учитывать действие силы прилипания  $F(h)$ . Для этого применим к участку  $AB'$  закон сохранения энергии для процесса, при котором длина оторванной полоски возрастает на величину  $\delta S$  за счет отлипания полоски от участка пластинки  $AA'$ :

$$\delta U = -M\delta\theta + Rh - \delta A, \quad (10.30)$$

где  $\delta U$  — увеличение при этом процессе энергии упругого изгиба участка  $AB'$  полоски;  $\delta\theta$  — изменение угла  $\theta$  в точке  $B'$  (при ее переходе в новое положение  $B'_1$ );  $\delta h$  — изменение расстояния  $h$ , равное перемещению  $B' - B'_1$ ;  $\delta A$  — работа, затраченная против сил прилипания, действующих левее точки  $B'$ .

Первый член правой части уравнения (10.30) выражает работу изгибающего момента, второй — силы  $R$ .

Легко видеть, что если длина оторванной части ленты достаточно велика и касательная к ней в точке  $D$  достигает асимптотически вертикального положения, то дальнейший отрыв, удлиняя только вертикальный участок ленты, не может изменять форму остальной невертикальной ее части. Тот же результат следует из того, что в силу краевых условий форма упругой ленты определяется [из уравнений (10.22)], исходя из предположения, что  $S = \infty$ .

В силу этого вычисления вариаций, обозначенных в уравнении (10.30) символом  $\delta$ , можно производить, смешая точку  $B'$  в точку  $B''$ , удаленную от  $B'$  на расстояние  $\delta S$ . При этом  $\delta U$  сводится к упругой энергии дуги  $\delta S$ ,  $\delta A$  — к работе против сил прилипания, затраченной при отрыве этого участка, начиная от первоначального положения контакта с пластинкой  $A - A'$  до настоящего положения, удаленного от последней на расстояние  $h$ ,  $\delta\theta$  — к разности углов  $\theta$  на концах отрезка  $B'B''$ , равного по величине  $\delta S$ . Тогда  $\delta h$  можно представить в виде

$$\delta h = \frac{dh}{dS} \delta S. \quad (10.31)$$

Учитывая все это и пользуясь, кроме того, выражением для энергии изгиба тонкой пластинки, равной на единицу площади

$$\frac{B}{2} \left( \frac{d\theta}{dS} \right)^2,$$

получаем вместо уравнения (10.30)

$$\frac{1}{2} B \left( \frac{d\theta}{dS} \right) \delta S = B \left( \frac{d\theta}{dS} \right)^2 \delta S + \left[ P \sin \theta_0 - \int_S^\infty F(S) dS \right] \delta h - \int_0^h F(h) dh \delta S, \quad (10.32)$$

и после сокращений и учета уравнения (10.31)

$$\frac{1}{2} B \left( \frac{d^2 h}{dS^2} \right)^2 + \left[ P \sin \theta_0 - \int_S^\infty F(S) dS \right] \frac{dh}{dS} - \int_{S_0}^S F(S) \frac{dh}{dS} dS = 0. \quad (10.32a)$$

Беря точку  $B'$  отрываемой полоски на стыке (соответственно  $S = S'$ ) рассмотренного выше участка ленты, для которого одновременно  $F(S)$  и  $dh/dS$  весьма малы, получим<sup>1</sup> из уравнения (10.32)

$$\frac{1}{2} B \left( \frac{d^2 h}{dS^2} \right)_{S'} = \int_S^\infty F(S) \frac{dh}{dS} dS = A. \quad (10.33)$$

Применяя уравнение (10.32) к границе отрыва (в точке  $B$ ), где

$$S = S_0, \quad h = 0, \quad \frac{dh}{dS} = 0, \quad (10.34)$$

получаем, что при этом также

$$\frac{d^2 h}{dS^2} = 0, \quad (10.35)$$

а из уравнения (10.27) следует

$$B \left( \frac{d^2 h}{dS^2} \right)_{S=S_0} = -P \sin \theta_0 + \int_{S_0}^\infty F(S) dS. \quad (10.36)$$

Эти условия достаточны для определения формы полоски в зоне действия силы прилипания.

Учитывая, что при сделанном допущении  $dh/dS \ll 1$ , член с  $P \sin \theta_0$  мал по сравнению с членом  $\int_{S_0}^\infty F(S) dS$ , мы из уравнений (10.30) и (10.26) получаем

$$\begin{aligned} B \frac{d^2 h}{dS^2} &= (S - S_0) \int_S^\infty F(S) dS + \int_{S_0}^S (S - S_0) F(S) dS = \\ &= \int_{S_0}^\infty F(S)(S - S_0) dS - \int_S^\infty F(y)(y - S) dy. \end{aligned} \quad (10.37)$$

Отсюда видно, что кривизна отрываемой полоски, равная нулю у границы отрыва (при  $S = S_0$ ), с увеличением  $S$  монотонно возрастает, достигая максимального значения, равного

$$\max \left( \frac{d^2 h}{dS^2} \right)_{S=S_0} = -\frac{1}{B} \int_{S_0}^\infty F(S)(S - S_0) dS, \quad (10.38)$$

при значении  $S = S'$ , при котором  $F(S)$  становится исчезающе малым, т. е. на стыке обоих участков отрываемой полоски.

Отсюда получается, что максимальные значения кривизны и упругой энергии можно определять по уравнениям, относящимся ко второму участку ленты, свободному от непосредственного действия сил прилипания, и приложимым к крайней левой ее точке, где  $\theta \approx \theta_0$ .

<sup>1</sup> Для частного случая, подобное же соотношение было выведено ранее И. В. Обреиновым [Proc. Roy. Soc., A, 127, 290 (1930)].

В тех случаях, когда (как, например, при медленном отрыве, согласно электрической теории адгезии)  $F$  есть функция времени и, следовательно, может рассматриваться как функция от  $S - S_0 = vt$ , где  $v$  — скорость отрыва, явно не зависящая от  $h$ , работу отрыва следует вычислять по уравнению (10. 33) с использованием соотношения (10. 38). Мы при этом получим

$$A = \frac{1}{2B} \left[ \int_{S_0}^{\infty} F(S)(S - S_0) dS \right]^2 = \frac{v^4}{2B} \left[ \int_0^{\infty} F(t) t dt \right]^2 \quad (10.39)$$

или, подставляя значение  $B$ ,

$$A = \frac{3v^4(1 - \chi^2)}{4\epsilon h^3} \left[ \int_0^{\infty} F(t) t dt \right]^2. \quad (10.40)$$

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Заканчивая этот весьма неполный обзор исследований в области адгезии и электроадгезионных явлений, можно заметить, что наряду с выяснением механизма адгезии подобного рода исследования дают ключ к познанию многих других явлений, разыгрывающихся на поверхности раздела твердых тел.

В начальный период изучения адгезионных явлений выдвигались различные с первого взгляда противоречащие друг другу представления. Одним из важных выводов настоящей работы является снятие этих противоречий и обобщение существующих представлений. Так, например, показано, что электрические взаимодействия, обусловленные несимметричным расположением электронной плотности в зоне контакта, являются следствием коллективных взаимодействий контактирующих в определенной плоскости молекул.

В ряде случаев (в особенности для совместимых полимеров) большое значение при создании адгезионного контакта приобретают диффузионные процессы, приводящие к размыванию зоны контакта и исчезновению поверхности раздела.

Наиболее важными следствиями теоретических и экспериментальных исследований, существенными для проблемы адгезии как таковой, является возможность рационального подбора склеивающих материалов по признаку донорно-акцепторных свойств функциональных групп, входящих в состав их молекул, возможность направленного модификации склеиваемых поверхностей с целью сообщения им адгезионных свойств или же, наоборот, предотвращения адгезии, что также является в ряде случаев практически важной задачей.

Прямыми практическими следствием электрических представлений в адгезии явилась возможность создавать или же нарушать адгезионный контакт путем наложения внешнего электрического поля.

Исследование адгезии полупроводников позволило количественно проверить теорию образования адгезионного контакта, выдвинутую авторами, измерив величины контактных потенциалов и концентрацию поверхностных состояний полупроводника, покрытого пленкой полимера. Получены также ценные сведения, касающиеся рационального подбора полимеров для целей стабилизации и защиты поверхности полупроводника.

Важное научное и прикладное значение имеют исследования авторов в области адгезии порошков, где особенно ясно показано значение электрической компоненты в явлениях адгезии.

Описан ряд оригинальных методов и приборов адгезиометрии, позволяющих получать путем построения адгезиограмм более полную информацию об адгезии исследуемых систем. При этом большое значение приобретают конструкции, в которых возможно осуществлять параллельные измерения механических и электрических параметров адгезии массивных и порошкообразных тел. Разработаны также комплексные методы определения адгезии и трения.

Наконец, широкие перспективы открывает углубленное исследование обнаруженного авторами явления эмиссии быстрых электронов при нарушении адгезионной связи и в процессах разрушения, деформации и истирания твердых тел.

Наличием послеэмиссии механоэлектронов объясняются особые свойства свежеобразованных поверхностей и их повышенная химическая активность. Это обстоятельство имеет большое значение при интерпретации ряда механохимических процессов и открывает возможности управления ими.

## О ГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| Предисловие . . . . .   | 5   |
| Г л а в а I   |     |
| Введение . . . . .  | 9   |
| Г л а в а II  |     |
| Теоретические представления о роли электрических явлений при нарушении адгезии и разрушении твердых тел   |     |
| § 1. Общие замечания о проблеме адгезии . . . . .   | 17  |
| § 2. Основные выводы теории электростатической компоненты адгезии . . . . .   | 22  |
| § 3. Роль электростатических сил в явлениях адгезии и связь электростатического взаимодействия с химической природой контактирующих тел . . . . .                                 | 23  |
| § 4. Анализ макроскопического приближения при вычислении силы адгезии . . . . .   | 23  |
| § 5. Критический обзор предшествующих работ . . . . .   | 27  |
| Г л а в а III   |     |
| Экспериментальные исследования электроадгезионных и электрокогезионных явлений при нарушении адгезии твердых тел и разрушении кристаллов  |     |
| § 1. Введение . . . . .   | 32  |
| § 2. Нейтрализация зарядов двойного электрического слоя в процессе отрыва путем газового разряда . . . . .  | 34  |
| § 3. Газоразрядные явления в процессе разрушения кристаллов . . . . .   | 49  |
| § 4. Экзоэлектронная эмиссия . . . . .  | 51  |
| § 5. Эмиссия быстрых электронов при нарушении адгезионного контакта и раскальвании кристаллов . . . . .   | 57  |
| § 6. Влияние химической природы контактирующих поверхностей на интенсивность эмиссии быстрых электронов . . . . .   | 66  |
| § 7. Свойства свежеобразованной поверхности, полученной путем нарушения адгезионной связи и механического разрушения полимеров . . . . .  | 74  |
| § 8. Радиационное действие быстрых электронов . . . . .   | 78  |
| Г л а в а IV  |     |
| Теория электростатической компоненты адгезии  |     |
| § 1. Двойной электрический слой на границе аморфных тел, обусловленный донорно-акцепторной связью. Его роль в явлениях адгезии . . . . .  | 83  |
| § 2. Исследование общих закономерностей поведения электростатической составляющей при контакте металлов — полупроводник с произвольным спектром поверхностных состояний . . . . . | 89  |
| § 3. Роль свойств поверхности в образовании двойного слоя и явлениях адгезии . . . . .  | 95  |
| § 4. Определение удельной силы адгезии (давления прилипания) при контакте металла с пленкой полупроводника . . . . .  | 100 |
| § 5. Исследование закономерностей поведения силы адгезии для полупроводниковой прослойки, заключенной между двумя металлами, и обобщение результатов . . . . .                    | 103 |
| § 6. Роль туннельного эффекта в разрушении двойного слоя . . . . .  | 113 |
| Г л а в а V   |     |
| Электроадгезионные явления на полупроводниках   |     |
| § 1. Введение . . . . .   | 120 |
| § 2. Слой пространственного заряда . . . . .  | 121 |

|   |     |
|---|-----|
| § 3. Скорость поверхностной рекомбинации . . . . .  | 123 |
| § 4. Поверхностные состояния полупроводника . . . . .   | 124 |
| § 5. Методы исследования поверхности полупроводников при образовании адгезионного контакта . . . . .                    | 126 |
| § 6. Исследование изменений электрофизических свойств поверхности германия при образовании адгезионной связи . . . . .  | 136 |
| § 7. Электрические явления при нарушении адгезионной связи полупроводника и полимера . . . . .                          | 143 |
| § 8. Сравнение с теорией . . . . .  | 148 |
| § 9. Способы защиты поверхности германия путем нанесения лаков и обработкой кремнийорганическими соединениями . . . . . | 150 |
| <b>Г л а в а VI</b>   |     |
| <b>Адгезия диэлектриков</b>   |     |
| § 1. Введение . . . . .   | 155 |
| § 2. Межфазные химические взаимодействия полимеров и функциональных групп . . . . .                                     | 156 |
| § 3. Исследование поверхности контакта методами ИК-спектроскопии . . . . .  | 158 |
| § 4. Зависимость электроадгезионных явлений от химической структуры межфазных соединений . . . . .                      | 162 |
| § 5. Методы регулирования адгезионных свойств . . . . .   | 166 |
| § 6. Химия адгезионных взаимодействий . . . . .   | 171 |
| <b>Г л а в а VII</b>  |     |
| <b>Слипание полимеров</b>   |     |
| § 1. Введение . . . . .   | 173 |
| § 2. Факторы, влияющие на прочность адгезионной связи между полимерами . . . . .  | 174 |
| § 3. О роли диффузии полимерных цепей в механизме слипания и самослипания полимеров . . . . .                           | 177 |
| <b>Г л а в а VIII</b>   |     |
| <b>Прилипание выпуклых тел и порошков</b>   |     |
| § 1. Введение . . . . .   | 186 |
| § 2. Термодинамическая теория прилипания при «выпуклом» контакте . . . . .  | 188 |
| § 3. Прилипание частиц в жидких средах . . . . .  | 196 |
| § 4. Изучение слипания поверхностей в жидких средах . . . . .   | 198 |
| § 5. Влияние жидкой среды на слипание частиц . . . . .  | 206 |
| § 6. Прилипание частиц в сухой атмосфере . . . . .  | 214 |
| § 7. Кинетическое прилипание и липкость . . . . .   | 226 |
| <b>Г л а в а IX</b>   |     |
| <b>Влияние адгезии на трение</b>  |     |
| § 1. О влиянии двойного электрического слоя на трение качения . . . . .   | 236 |
| § 2. Исследование скоростной зависимости трения качения как метод изучения адгезии . . . . .                            | 245 |
| § 3. Влияние адгезии на внешнее трение скольжения . . . . .   | 249 |
| Приложение I. Методы адгезиометрии . . . . .  | 254 |
| Приложение II. О форме отрываемой полоски . . . . .   | 272 |
| Заключение . . . . .  | 277 |

**Борис Владимирович Дерягин,  
Наталья Александровна Кротова,  
Вольдемар Петрович Смилга**

**АДГЕЗИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

**Утверждено к печати  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институтом физической химии  
Академии наук СССР  
Редактор Ю.П. Топоров  
Редактор издательства Р.А. Баранова  
Художник Н.Б. Старцев  
Художественный редактор Н.Н. Власик  
Технический редактор Р.Г. Грузинова**

**Подписано к печати 14/VI-1977 г. Т – 08593  
Усл.печ.л. 24,5. Уч.-изд.л. 24,5  
Формат 70 x 108 1/16. Бумага офс. № 1  
Тираж 700 экз. (допечатка). Тип. зак. 614  
Цена 2р. 50к.**

**Книга допечатана офсетным способом с издания 1973 г.**

**Издательство "Наука", 117485,  
Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94<sup>а</sup>  
1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12**