

**АЛЛОТРОПИЯ В МЕТАЛЛАХ
И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА РАБОТУ ТЕПЛОВОГО ДВИГАТЕЛЯ**

Гречихин Л.И., Куць Н.Г. (Минский государственный высший авиационный колледж, Луцкий национальный технический университет, г. Минск, г. Луцк, Беларусь, Украина)

Тел. – +38 (0332) 746145; *Kuts_n@mail.ru*

Аннотация. В статье приведены данные о аллотропических изменениях в алюминии и железе. Произведен расчет энергии связи физической адгезии молекул азота и кислорода на кластерах железа и алюминия. Обоснована кластерная структура твердого тела и адгезионного слоя и выяснены оптимальные условия эффективного теплообмена между твердым телом и движущимся потоком жидкости или газа

Ключевые слова. Аллотропия, кластерная структура, алюминий, железо, азот, кислород, атом, молекула, дипольная связь, адгезия

Введение

Корпус теплового двигателя изготовлен из жаропрочной стали, основой которой является кластерная решеточная структура железа. Некоторые детали теплового двигателя изготовлены из твердых сплавов алюминия, основу которых составляет кластерная решеточная структура алюминия. Экспериментально достаточно подробно изучены кристаллографические структуры, образующиеся при аллотропическом изменении различных веществ, а также их физико-механические свойства. Аллотропические изменения трактуются как фазовый переход второго рода. Это позволило правильно обосновать, в каких условиях происходит аллотропический переход в металлах. Но в каких условиях реализуются те или иные структуры не вполне понятно и какое их влияние на работу теплового двигателя.

Цель работы: Обосновать, почему возникает трансформация одной структуры в другую и каким образом возникают аллотропические изменения на основе анализа строения атомов и простейших молекул с образованием кластерных структур и межкластерного взаимодействия в металлах. На атомно-молекулярном уровне обосновать строение сложных молекул, которые формируют определенную кристаллическую структуру и выяснить условия, в которых образуется то или иное аллотропическое состояние. Определить нанокластерную структуру твердого тела и адгезионного слоя в процессе взаимодействия с окружающей средой.

Основное содержание и результаты работы

Рассмотрим, какие аллотропические изменения возможны в алюминии и железе, для которых электрические и магнитные свойства существенно отличаются и как образуются простейшие молекулы алюминия и железа.

Квантово-механический расчет энергии диссоциации для молекул алюминия и железа производился по формулам [1], где ковалентная связь:

$$E_{\text{ков.}} = \sum_i \sum_j \left(\frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1 + S} \right)_{i,j}, \quad (1)$$

Ионная связь определялась из [1] по формуле:

$$E_{ion.} = -\Theta S \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e}. \quad (2)$$

Электрон-дипольная и диполь-дипольная связи определялись по методике, разработанной в [1], но с учетом того, что электрический диполь атомов алюминия и железа использовался не нейтрального атома, а ионного остова, и при этом рассматривалась не только одна пара (*p-s*), (*d-s*) или (*f-s*) взаимодействий, а вся их совокупность, как это предложено в [3]. Электрон-дипольное взаимодействие определялось по формуле

$$E_{e-d} = [P_1 P_2 (1-S)^2 + P_1 P_2 S (1-S)] \frac{p_3}{4\pi\epsilon_0 r_e^2}. \quad (3)$$

Энергия ионизации оценивалась по значению энергии связи валентного электрона каждого из атомов по формулам

$$\begin{aligned} \theta_{i,1} &= (1 - P_1 S) \theta_{i,1} + P_1 S \theta_{i,2}; \\ \theta_{i,2} &= (1 - P_2 S) \theta_{i,2} + P_2 S \theta_{i,1}, \end{aligned} \quad (4)$$

где вероятности перехода от одного атома к другому P_1 и P_2 определяются по значению времени пребывания валентного электрона вблизи каждого из атомов. Получается, что энергия диссоциации и разрыва связи молекул алюминия и железа определяется преимущественно ковалентной связью.

В металлах по мере снижения температуры вследствие взаимодействия атомов друг с другом образуются устойчивые двухатомные молекулы, а затем взаимодействие атомов с двухатомными молекулами приводит к образованию трехатомных молекул. Образующиеся молекулы взаимодействуют между собой, друг с другом и с отдельными атомами. При этом образование трехатомных молекул не может происходить вследствие тройных столкновений атомов друг с другом, а наиболее вероятно их образование происходит при бинарном взаимодействии атомов с двухатомными молекулами.

Энергия диссоциации для двухатомных молекул Al_2 и Fe_2 экспериментально измерены и составляют соответственно 2,0 эВ и 1,3 эВ. Для молекулы Al_2 также измерено межъядерное расстояние и составило 2,47 Å [2]. По этим данным был произведен расчет энергии диссоциации. Совпадение теоретического расчета с экспериментальным значением произошло на межъядерном расстоянии 2,38 Å. При этом энергия ионизации молекулы Fe_2 равна 5,79 эВ. Эффективный радиус молекул Al_2 и Fe_2 соответственно равен 1,69 и 1,54 Å.

Ковалентный радиус трехатомной молекулы примерно равен

$$R_m = \frac{1}{\sqrt{3}} r_e + r_a. \quad (5)$$

Для алюминия это будет 2,86 Å, а для железа – 2,63 Å, а расстояние между центрами атома и двухатомной молекулой для алюминия равно 2,14 Å, а для железа – 2,06 Å. На основании данных и полученных расстояний между центрами взаимодействующих частиц был произведен расчет энергий разрыва связи между атомом и двухатомной молекулой. Энергия разрыва связи атома с двухатомной молекулой для алюминия незначительно отличается от энергии диссоциации

двуатомной молекулы. Поэтому образование двуатомных молекул и трехатомных молекул для алюминия в расплаве происходит одновременно. Что касается образования трехатомных молекул для железа, то они не могут образовываться, пока не возникнут двуатомные молекулы. Как только образовались двуатомные молекулы, то они начнут взаимодействовать друг с другом и группироваться относительно отдельного атома. При этом будет формироваться кластер объемоцентрированной кубической структуры.

Чтобы понять сложный механизм формирования и взаимодействия различных частиц в расплаве, важно выяснить, как взаимодействуют атомы, двуатомные молекулы и трехатомные молекулы между собой и друг с другом.

Применительно к углероду такая структура соответствует фуллерену, а применительно к металлу формируется металлофуллерен. В такой структуре вокруг трехатомной молекулы в ближайшем окружении находится 20 атомов. Для железа среднее значение бинарной связи атома с трехатомной молекулой составляет $\sim 0,525$ эВ. При этом ковалентная связь составляет от общей энергии связи только 23-25%. Ионная связь практически равна нулю. Получается, что бинарная связь атомов с трехатомной молекулой в железе преимущественно определяется диполь-дипольным взаимодействием.

Аналогичная структура металлофуллерена реализуется и для алюминия. Результатирующая энергия бинарной связи равна 0,0547 эВ. Ионная связь отсутствует, а диполь-дипольная связь составляет от общей энергии бинарной связи не более 7%.

Взаимодействие трехатомной молекулы с двуатомными молекулами образуют разветвленную структуру. Средняя энергия бинарного взаимодействия для алюминия определяется в основном ковалентной связью и составляет в среднем $\sim 0,028$ эВ. Если учесть, что в твердом теле в соответствии с законом Дюлонга и Пти число степеней свободы составляет 6, то такая связь в алюминии может образоваться при температуре ниже 54 К, т.е. практически вблизи абсолютного нуля. Для железа средняя энергия бинарной связи составляет $\sim 0,189$ эВ, и определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием. Такая связь в железе может устойчиво реализоваться вплоть до температуры 2200 К, т.е. может иметь место даже при температуре плавления железа (1812 К).

Взаимодействие трехатомных молекул друг с другом обуславливает образование гранецентрированных кристаллических структур. Если такие структуры существенно деформировать, то можно получить алмазоподобную структуру. При взаимодействии трехатомных молекул друг с другом в алюминии средняя энергия бинарного взаимодействия составляет 0,091 эВ, что соответствует температуре 1056 К. При температуре плавления алюминия 934 К гранецентрированные кластеры будут практически распадаться. Для железа бинарная связь трехатомных молекул составляет $\sim 0,600$ эВ.

Взаимодействие двуатомных молекул между собой обуславливает чешуйчатую и нитевидную структуру. Для чешуйчатого строения энергия бинарного взаимодействия в плоскости чертежа равна 0,187 эВ, а в случае нитевидного строения – 0,189 эВ. В результате для алюминия самая большая энергия связи реализуется при бинарном взаимодействии отдельных атомов. В железе бинарная связь между двуатомными молекулами при чешуйчатом строении составляет 0,317 эВ, а при нитевидном – 0,484 эВ.

Полученные энергии связи бинарного взаимодействия частиц в молекулярных структурах и их взаимного расположения в процессе образования кластерных структур свидетельствует о том, что кластерные структуры алюминия формируются только

вследствие бинарного взаимодействия отдельных атомов друг с другом и такая кластерная структура рассмотрена в [1]. При температурах вблизи абсолютного нуля в третьем координационном слое могут формироваться сложные структурные образования, приводящие к возрастанию энергии связи между частицами в кристалле, что неизбежно должно сказываться на существенном изменении физико-механических свойств алюминия при низких температурах, что экспериментально обнаружено [1].

Для железа ситуация более сложная. Кластерные образования формируются не только путем бинарного взаимодействия между отдельными атомами, но и путем образования структур вокруг трехатомных молекул. В результате получаются сложные аллотропические изменения железа в зависимости от роста или уменьшения температуры кристалла.

При достаточно большой концентрации двухатомных молекул в расплаве металла последние концентрируются вокруг изолированного атома. В горизонтальной плоскости такого вида взаимодействия формируют электрическую знакопеременную поверхность. Для независимых частиц расстояние между взаимодействующими центрами составляет $R = r_a + r_m$. В случае алюминия это $3,12 \text{ \AA}$, а в случае железа – $2,80 \text{ \AA}$. Энергия бинарной связи изолированных частиц в первом случае – $0,531$, а во втором случае – $1,391 \text{ эВ}$.

Кластеры железа обладают объемоцентрированной структурой, а кластеры алюминия – гранецентрированной структурой [4]. Энергия бинарной связи атомов в основном кластере железа и алюминия обладают соответственно $1,437$ и $1,708 \text{ эВ}$. Дипольный электрический момент ионов остова кластеров алюминия и железа определен по методике, изложенной в [2] и равен: $342 \cdot 10^{-30}$ и $6,996 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$.

Из структуры кластеров следует, что результирующий дипольный электрический момент кластерных образований для алюминия составляет $13,42 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$, а для железа – $46,6 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$. Размеры кластеров составляют более одного нанометра. Поэтому, ковалентной и ионной связями можно пренебречь, тогда межкластерная связь формируется только электрон-дипольным и диполь-дипольным взаимодействием.

Электрон-дипольное взаимодействие взаимно компенсируется, а энергия диполь-дипольного взаимодействия максимально возможная для гранецентрированной структуры алюминия составляет

$$E_{c\theta.,\text{кл.},1} = \frac{p_{\mathcal{D}}^2}{4\pi\epsilon_0(2r_a)^3} (11,983 - 6,211 + 15,204 - 3,643 + 1,254) = 0,0804 \text{ эВ}, \quad (6)$$

а для объемоцентрированной структуры железа –

$$E_{c\theta.,\text{кл.},2} = \frac{4p_{\mathcal{D}}^2}{4\pi\epsilon_0(2r_a)^3} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{16} \right) = 0,158 \text{ эВ}. \quad (7)$$

Кластеры металлов располагаются на поверхности так, чтобы энергия связи латерального взаимодействия была максимальной. Физическая адгезия других частиц реализуется в ячейках адгезии, которые формируются в межкластерном пространстве.

Для гранецентрированной структуры энергия адсорбции

$$E_{ad.c.} = \frac{2p_{\vartheta,1}p_{\vartheta,2}}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{(a+b)^3} - \frac{\cos^2 \left(\operatorname{arctg} \frac{\sqrt{(a+b)^2 - a^2}}{a} \right)}{(a+b)^3} - \frac{2\cos^2 \left(\operatorname{arctg} \frac{a+b}{\sqrt{5}a} \right)}{\left(\sqrt{(a+b)^2 + 5a^2} \right)^3} \\ + \frac{\cos^2 \left(\operatorname{arctg} \frac{a+b}{2a-r_e} \right)}{\left(\sqrt{(a+b)^2 + (2a-r_e)^2} \right)} + \frac{2\cos^2 \left(\operatorname{arctg} \frac{a+b}{\sqrt{(4a-r_e)^2}} \right)}{\sqrt{r'^2 + (a+b)^2}} \end{array} \right\}; \quad (8)$$

Аналогично для объемоцентрированной структуры имеем

$$E_{ad.c.} = \frac{2p_{\vartheta,1}p_{\vartheta,2}}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \begin{array}{l} \cos 45^0 - \frac{\cos 45^0}{(a+b+r_e)^3} + \frac{\cos \left(\operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}{\left(\sqrt{(2a+b)^2 + a^2} \right)} - \frac{\cos \left(\operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{2}} \right)}{\left(\sqrt{(2a+b+r_e)^2 + a^2} \right)} \end{array} \right\}. \quad (9)$$

На основании полученных результатов произведем расчет энергии связи физической адгезии молекул азота и кислорода на кластерах железа и алюминия. Выполненный расчет энергий физической адгезии при расположении молекул на кластерных структурах различных твердых тел для гранецентрированной структуры энергия адсорбции и для объемоцентрированной структуры имеем приведен в табл.1

Таблица 1. Энергия физической адгезии молекул азота и кислорода на различных поверхностях твердого тела

Молекулы	ГЦК структура Al	ОЦК структура Fe	Структура углерода		
			Молекула C ₂	Графит	Алмаз
N ₂	0,149	0,090	0,719	0,242	0,139
O ₂	0,422	0,271	2,108	0,690	0,393

Получается, что в процессе столкновения молекул воздуха с нанокластерными структурами различных конструкционных материалов при температуре поверхности менее 1000 К будут адсорбироваться молекулы азота и кислорода, а при температуре поверхности более 1000 К - преимущественно молекулы кислорода. Зная энергию адсорбции молекул азота и кислорода на поверхности твердого тела, рассмотрим процесс переноса энергии нагретым газом к твердому телу и, наоборот, от нагретого твердого тела к холодному газу.

Процесс теплопередачи от нагретого газа к твердому телу в двигателе внутреннего сгорания возникает внутри камеры сгорания. Так как внутренняя поверхность камеры сгорания выполнена из жаропрочных сталей (основа железо), а температура всегда больше 1000 К [4], то адсорбция частиц окружающего нагретого газа реализуется налипанием только молекул кислорода при их бомбардировке внутренней поверхности камеры сгорания вследствие хаотического температурного движения молекул воздуха.

Для четырехцилиндрового четырехтактного двигателя поток энергии от нагретого газа на внутренние стенки камеры сгорания составит

$$\dot{Q} = \frac{1}{4} \left(\frac{P}{k_B T} \right) \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_a}} [0,21 \cdot (1 - \phi_1) E_{c\theta.} + \phi_1 k_B (T - T_0) + \theta(1 - \phi_1) k_B T]. \quad (10)$$

За время рабочего цикла на внутреннюю поверхность камеры сгорания будет перенесена энергия

$$J_{adsc.} = \int_0^{1/4f} \dot{Q} S(t) dt, \quad (11)$$

Обратному процессу адсорбции соответствует испарение. Поток частиц с нагретой поверхности определен в [4]. Результирующая энергия, которая переносится за время прохождения рабочего цикла внутри камеры сгорания, составит:

$$J = J_{adsc.} - J_{ucn.} \quad (12)$$

Под действием такого потока энергии в нестационарных условиях непрерывно поддерживается температура монокластерного слоя, равная температуре окружающего нагретого газа. За время dt монокластерный слой нагреется до температуры

$$dT = J / c_{\partial} \rho S(t) \bar{d}t, \quad (13)$$

Если не отбирать от двигателя тепло, то он будет непрерывно нагреваться в процессе его работы. Следовательно, необходимо двигатель охлаждать. В этом случае происходит теплопередача от твердого тела к окружающему газу.

Теплопередача от нагретого твердого тела к холодному газу имеет место для внешней поверхности двигателя внутреннего сгорания. Его внешняя поверхность обладает температурой всегда меньше 1000 К. Поэтому на этой поверхности будут адсорбироваться как молекулы кислорода, так и молекулы азота. Адсорбированные молекулы кислорода и азота с нагретой поверхности твердого тела испаряются при температуре $T' = T_{\infty} + \Delta T$, где T_{∞} - температура окружающей среды и ΔT – разность температур между нагретым телом и окружающей атмосферой. Со временем вблизи поверхности твердого тела молекулы воздуха неподвижной атмосферы достигнут насыщения, и процесс испарения прекратится. Чтобы обеспечить непрерывный процесс испарения, необходимо создать разность давлений между поверхностью твердого тела и окружающим газом и непрерывно эту разность давления поддерживать. Для этого можно использовать закон Бернулли.

Двигаясь нормально к поверхности, эмитируемые частицы сталкиваются с молекулами воздуха, которые движутся вдоль поверхности. Полное их торможение произойдет после трех и более столкновений. Чтобы не происходило их обратное движение, следует эмитируемые с поверхности частицы уносить потоком воздуха, создаваемого вентилятором.

Заключение

На основании проведенного анализа различных энергий бинарной связи следует, что кластеры алюминия формируются в основном трехатомными молекулами, образуя гранецентрированную структуру, а железо – коллективным взаимодействием двухатомных молекул с изолированным атомом, формирует объемоцентрированную структуру. С ростом температуры изолированный атом железа в кристаллическом состоянии захватывается двухатомной молекулой и образуется трехатомная молекула.

В результате происходит фазовый переход второго рода, т.е. объемоцентрированная структура переходит в гранецентрированную структуру. Такой переход в железе происходит при температуре 1041 К с преодолением энергии связи 0,090 эВ. Получается, что образовавшиеся трехатомные молекулы находятся под влиянием других частиц, которые существенно ослабляют энергию разрыва связи атома с двухатомной молекулой. Алюминий вблизи абсолютного нуля температуры путем объемной деформации можно осуществить внедрение одного кластера в другой с гранецентрированной структурой, где образуется алмазоподобный кристалл.

Обоснована кластерная структура твердого тела и адгезионного слоя, когда твердое тело находится в жидкостной или в газообразной среде. Разработаны теоретические основы механизма теплообмена между твердым телом и жидкостью или газообразной средой с учетом образования адгезионного слоя на поверхности твердого тела. Выяснены оптимальные условия эффективного теплообмена между твердым телом и движущимся потоком жидкости или газа.

Список литературы: 1. Гречихин Л. И. Наночастицы и нанотехнологии. – Мн.: ИООО «Право и экономика», 2008. – 403 с. 2. Бабичев А. П. и др. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. - М., Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с. 3. Гречихин Л. И., Шмермбек Ю. Наноуровень обоснования ОКГ конденсированных сред. – Мн.: ИООО «Право и экономика», 2010. – 75 с. 4. Дизели Д-243, Д-245 и их модификации. Руководство по эксплуатации 243-0000100РЭ. – Мн. ОАО «Минский моторный завод», 2009. 50 с.

ALLOTROPY IN THE METALS AND IT'S IMPACT ON THE WORK OF THE HEAT ENGINE

L.I. Grechihin, N.G. Kuts (Minsk State Higher Aviation College, Lutsk State Technical University, Minsk, Lutsk, Belarus, Ukraine)

Abstract. The article presents information about the allotropic changes in aluminum and iron. Calculated the binding of energy of the physical adhesion of molecules of nitrogen and oxygen on clusters of iron and aluminum. Proved cluster structure of the solid and the adhesive layer and defined the optimal conditions for efficient heat transfer between a solid and a moving stream of liquid or gas

Key words. Allotropy, cluster structure, aluminum, iron, nitrogen, oxygen, atom, molecule, dipole bond adhesion

АЛОТРОПІЯ У МЕТАЛАХ І ЇЇ ВПЛИВ НА РОБОТУ ТЕПЛОВОГО ДВИГУНА

Л.І. Гречихін, Н.Г. Куць (Мінський державний вищий авіаційний коледж, Луцький національний технічний університет, м. Мінськ, м. Луцьк, Білорусь, Україна)

Анотація. У статті наведені дані про аллотропічні зміни в алюмінії і залізі. Зроблено розрахунок енергії зв'язку фізичної адгезії молекул азоту і кисню на кластерах заліза і алюмінію. Обґрунтовано кластерну структуру твердого тіла і адгезійного шару та з'ясовано оптимальні умови ефективного теплообміну між твердим тілом і рухомим потоком рідини або газу

Ключові слова. Алотропія, кластерна структура, алюміній, залізо, азот, кисень, атом, молекула, дипольний зв'язок, адгезія

Надійшла до редколегії 02.06.2011 р.