УДК 621.891.(031)+539.30:678

В.И. Бутенко
Таганрогский технологический институт
Южного федерального университета, Россия
Тел.+7 (8634) 371622; E-mail mkk@egf.tsure.ru

ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

В статье приведены основные сведения о трибохимических превращениях в металлополимерных слоях деталей машин, вызванных изменением энергетического состояния металлического компонента, его состава и структуры. Рассмотрено поведение электронов кристаллов железоуглеродистых сплавов при переходе их с одного уровня на другой и получено уравнение, определяющее изменение работы выхода электрона при формировании металлополимерного слоя.

Ключевые слова: *металлополимерный слой, структура, компоненты, превращения, кристаллы, электрон, работа выхода.*

Введение

Анализ состава и структуры металлополимерных слоёв деталей трибосистем свидетельствует о протекании в них характерных физико-химических процессов, которые приводят к формированию принципиально новой молекулярной и фазовой структуры, влияющей на кинетику трибохимических процессов в зоне контакта, и формирующей так называемые ингибиторы изнашивания, способствующие увеличению ее ресурса. При этом существенное влияние на контактные процессы в трибосистемах оказывают функциональные компоненты, введенные в состав материала металлополимерного слоя, и условия контактирования, изменяющие механизмы и кинетику физико-химических взаимодействий поверхностей деталей. Установлено [1], что на механизм и кинетику фазовых превращений в металлополимерном материале наиболее существенное влияние оказывают механические напряжения и температура в зоне трибоконтакта. При этом существенное влияние на кинетику фазовых превращений в металлополимерном слое оказывает дисперсность образующихся в нём кластерных наноструктур и активность металлического компонента, обусловленная особенностями его состава и структуры.

Традиционное описание механизмов контактного взаимодействия в металлополимерных статических и динамических системах базируется на представлениях об энергетически однородном строении металлического компонента, обусловленном высокой теплопроводностью поверхностных слоёв. Однако модельные представления о механизме формирования и поведения кластерных наноструктур металлополимерных слоёв деталей трибосистем, основанные на квантово-механическом подходе, позволяют выявить ряд их характерных особенностей, представляющих определённый интерес при анализе металлополимерных систем.

Цель исследований: установление закономерностей поведения электронов кристаллов железоуглеродистых сплавов при трибохимических превращениях в металлополимерных слоях, созданных на поверхностях деталей трибосистем.

Задачи исследований:

- дать математическое описание процессам трибохимических превращений, учитывающее закономерности поведения электронов кристаллов железоуглеродистых сплавов;

- разработка структурно-логической модели, описывающей приграничные потенциалы двух различных поверхностей в металлополимерных слоях;

- определить направления управляющего воздействия на формирующийся металлополимерный слой, обеспечивающие получение требуемой его структуры, толщины и свойств.

Основное содержание и результаты работы

При исследовании адсорбционных свойств поверхности однородных кристаллов, в том числе механлических, установлено, что распределение электронной плотности и уровней энергии в глубине кристалла, то есть в объёмном состоянии, и на его поверхности неодинаковы [2]. Это факт легко объясняется простейшим квантово-механическим сравнением двух рассматриваемых состояний: объёмного и поверхностного. Потенциалы приповерхностных областей кристаллов являются не просто обрывком волновых функций потенциалов объёма кристалла, а имеют свои особенности, что сказывается в появлении работы выхода электронов у металлов [3] и рядом поверхностных эффектов.

Исходя из этого, можно полаеать, что волновая функция электрона металла в объёме кристалла ψ_v, когда поверхность не оказывает влияния на электрон, и поверхностная волновая функция ψ_s различны при любой форме поверхностного потенциала. Тогда оператор Гамильтона в объёмном кристалле ∇^o должен отличаться от гамильтониана в поверхностном слое ∇_s вследствие наличия приповерхностных потенциалов. В этом случае для объёмного и поверхностного состояний уравнения Шредингера примут следующий вид:

$$\nabla^o \psi_v(\kappa) = E^o \psi_v;$$
$$\nabla_s \psi_s(n) = E_s \psi_s, \quad (1)$$

где E^o, E_s – полные объёмная и поверхностная энергии, соответственно; $\psi_v(\kappa)$, $\psi_s(n)$ – некоторые текущие волновые функции в объёме и на поверхности кристалла.

Так как $\nabla^o \neq \nabla_s$, то можно написать следующую зависимость:

$$\psi_v(\kappa)\ \nabla^o K_v \neq \psi_s(n)\ \nabla_s K_s, \quad (2)$$

где K_v, K_s – переводные коэффициенты, принимаемые в зависимости от физико-механических свойств конкретного кристалла.

Тогда с учётом уравнений (1) справедливы следующие преобразования:

$$\psi_v(\kappa)\ \nabla^o K_v = E^o \psi_v(\kappa) K_v;$$
$$\psi_s(n)\ \nabla_s K_s = E_s \psi_s(n) K_s. \quad (3)$$

При $K_v = K_s$ из уравнений (1) следует:

$$\psi_v(\kappa)\ \nabla^o K_v - \psi_s(n)\ \nabla_s K_s = (E^o - E_s) \neq 0. \quad (4)$$

Отсюда вытекает условие (2), которое оказывается справеливым и при $k = n$.

Следовательно, при любых значениях k и n можно считать, что

$$\psi_v(\kappa)\ \psi_s(n) \neq 0. \quad (5)$$

Анализ выражения (5) показывает, что волновые функции $\psi_v(\kappa)$ и $\psi_s(n)$ не образуют линейно связанных решений и принадлежат различным системам волновых функций, спектры которых отличаются как собственными значениями, так и числом решений. Это условие выполняется при наличии неравенства $E^o \neq E_s$, которое выполняется всегда. Если уравнения (1) образуют разные по числу решений неравенства $\psi_v(\kappa) \neq \psi_s(n)$, то доказательства о различии энергетических состояний электронов на поверхности и в объёме кристалла не требуется в виду его очевидности. Именно эта ситуация и является наиболее вероятной при формировании на поверхности детали металлополимерных кластерных наноструктур, объединённых в блоки.

Известно, что потенциал электрона (U_v) в бесконечном, то есть по всему объёму кристалла, определяется только условием периодичности структуры в рамках самосогласованного уравнения Хартри [4] вида

$$U_v(r_r) = \sum V_k(r_r - R_r), \quad (6)$$

где r_r – параметр положения точки на кристалле; V_k – объём кристалла; R_r – вектор трансляции.

В общем случае функция $V_k(r_r)$ имеет вид

$$V_k(r_r) = - \exp \int \rho(r_r^j) (r_r - r_r^j)^{-1} dr_r^j, \quad (7)$$

где r_r^j – переменный вектор, пробегающий по всем точкам центральной ячейки Вигнера-Зейтца, по которой проводится интегрирование.

Аналогичные зависимости можно получить не только для распределения свободных электронов, но и с учётом ядерных зарядов атомов. При этом значение электрического заряда в кристалле в целом Q определяется результирующей сумарной плотностью заряда $\rho(r_r^j)$, который может быть как положительным, так и отрицательным. Тогда справедливо следующее условие:

$$Q = \int \rho(r_r^j) dr_r^j. \quad (8)$$

Как в ранее рассмотренной функции (320), интегрирование условия (8) также проводится по ячейке Вигнера-Зейтца. Тогда величина полного дипольного момента P_q для любого заряда в кристалле определяется по формуле

$$P_q = \int r_r^j \rho(r_r^j) dr_r^j. \quad (9)$$

Учитывая, что металлополимерные слои обычно создаются на поверхностях деталей из железоуглеродистых сплавов со структурой ОЦК или ГЦК, в дальнейших исследованиях рассматривался кристалл, имеющий элементарную кубическую ячейку. Тогда в формуле (7) множитель $(r_r - r_r^j)^{-1}$ в общем виде можно разложить в следующий ряд [1]:

$$(1 - x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3 + \ldots \quad (10)$$

Исходя из разложения (9), интеграл в условии (10) будет равен

$$\int \rho(r_r^j) (r_r - r_r^j)^{-1} dr_r^j = \rho(r_r^j) r^{-1} dr_r^j + \rho(r_r^j)^{rj} \rho^{-2} dr_r^j +$$

$$+ \rho(r_r^j)^{2rj} \rho^{-2} dr_r^j + \ldots \quad (11)$$

Так как кристалл, входящий в металлополимерный слой, принят нейтральным, то $Q = 0$. Если в рассматриваемом кристалле есть центр симметрии, то дипольный момент его также будет равен нулю. Тогда можно считать, что первые два слагаемые в правой части выражения (11) в соответствии с выражениями (9) и (10) равны нулю. В этом идеализированном случае (то есть при наличии в кристалле симметрии и отсутствии заряда Q) все интегралы вида

$$\int \rho(r_r^j) (r_r^j)^n dr_r^j$$

при нечётном n равны нулю, так как в соответствии со свойствами рядов для любого значения r_r^j нечётные степени имеют противоположные знаки. Следовательно, при разложении в ряд выражения $(r_r - r_r^j)^n$ ненулевым оказывается каждое слагаемое, пропорциональное сомножителю r^{-5}. Учитывая это, можно сделать следующие выводы:

1) если в ячейке Вигнера-Зейтца возникает ненулевой заряд, например, при дефекте замещения, или создаётся ненулевой дипольный момент, то это повлияет на потенциал поля в кристалле на значительно больших расстояниях, чем в кристалле, у которого $Q = 0$ и $P_q = 0$;

2) в бесконечном кристалле, у которого во всех ячейках суммарный заряд равен нулю и имеется центр симметрии, для анализа электронного состояния следует брать только ячейки, соединенные с рассматриваемой.

Последний вывод, согласующийся с теорией Дебая и с теоремой Блоха [1], был взят за основу для определения размеров кластерных наноструктур металлополимерного слоя в соответствии с рекомендациями, приведёнными в работе [5]. Тогда можно считать, что поверхность реального кристалла железоуглеродистого сплава, как дефект функции $U_v(r_r)$,

действительно влияет всего на несколько приповерхностных слоев детали. Отсюда следует, что свойства поликристалла при размере блока частиц R больше 10^{-7} остаются практически объёмными, а размерный эффект присутствует в нем в том случае, когда влияние отдельных частиц, входящих в блок, захватывает весь, или, по крайней мере, больший их объём.

Распределение электрических зарядов на поверхности кристалла из железоуглеродистого сплава зависит от множества факторов: морфологии поверхности, блочности кристалла, наличия в нём дефектов различных типов, а также от того, какой кристаллографической плоскости соответствует поверхность конкретного кристалла. В общем случае электроны могут выйти из кристалла и перейти из внутренних областей в приповерхностные слои только за счёт затрат энергии, определяемой по формуле (для одномерного случая)

$$W_x = \int E(x)\, e\, dx. \qquad (12)$$

Следовательно, потенциал W поверхностного слоя детали, на котором формируется металлополимерный слой и который определяет работу выхода электрона, может быть представлен следующим образом:

$$W = W_x + E^F. \qquad (13)$$

Заряд «электронной шубы» с внешней стороны поверхностного слоя детали, приповерхностные заряды и заряды внутренних областей должны в алгебраической сумме равняться нулю. При этом поверхностные плотности заряда могут быть различными для отдельной частицы в зависимости от кристаллографических индексов плоскостей соответствующих граням, и только в идеальном случае для граней правильной формы поверхностные потенциалы будут одинаковыми. Если грани кристалла кристаллографически не эквивалентны (не связаны точечной группой симметрии), то на каждой грани помимо двойного слоя появится отличный от нуля макроскопический заряд, фиксация которого позволяет определять физико-механические и эксплуатационные свойства материала поверхностного слоя детали [1].. Более полное обоснование появления электрического заряда в металлической частице, входящей в металлополимерный слой, приведено в работе [7], в которой анализируется кристалл с двумя кристаллохимическими неэквивалентными гранями F и F'. Работы выхода электрона для этих граней соответственно равны W и W', причём рассматривается случай, когда $W \neq W'$. Предполагается, что электрон с уровня Ферми можно извлечь через грань F и вернуть его в металл на уровень Ферми через грань F'. Полная работа в этом цикле будет равна $W - W' \neq 0$, что нарушает закон сохранения энергии. Следовательно, вне металла существует электрическое поле, работа против которого при перемещении заряда от грани F к грани F' компенсирует разность работ выхода электрона. Если разность потенциалов граней F и F' равна $\Delta\varphi = \varphi - \varphi'$, то выполняется следующее условие:

$$\Delta W = - e\Delta\varphi, \qquad (14)$$

где $\Delta W = W - W'$ - разность работ выхода электрона для граней F и F'. При этом разность потенциалов $\Delta\varphi = \varphi - \varphi' = 4\pi P_s$, здесь P_s – дипольный момент двойного слоя, приходящийся на единицу площади контактной поверхности детали трибосистемы.

Если дипольный момент P_s направлен наружу, то он считается положительным ($P_s > 0$); в противном случае – отрицательным ($P_s < 0$). Однако величина P_s зависит не только от характера поверхности детали, на которой формируется металлополимерный слой, но и от условий её предварительной обработки.

Общий алгоритм и рекомендации

Выполненные исследования позволили разработать общий алгоритм трибохимических превращений в металлополимерных слоях, заключающийся в следующем. При контакте этих двух поверхностей между ними возникает разность потенциалов $\Delta\varphi = \Delta W/l$, которая на условной длине контакта l приведёт к перемещению электронов из области с более высоким уровнем Ферми E_2^F в область с более низким уровнем Ферми E_1^F. Этот процесс про-

должается вплоть до выравнивания этих уровней. В этом случае область контакта S_{12} поверхностей S_1 и S_2 будет играть роль структурного дефекта, разделяющего две области в общем случае с различными межатомными расстояниями или с различными составами, как это обычно имеет место у железоуглеродистых сплавов. Таким образом, в поликристалле, как и в блочном кристалле, поверхности контакта взаимодействующих материалов с разностями потенциалов U влияют на внутренние, то есть объёмные области. В целом же электрический заряд в области контакта остается равным нулю.

Созданная разность потенциалов между поверхностями S_1 и S_2 обусловлена электростатическим зарядом на этих поверхностях. Как показывают наблюдения, напряжённость этого поля намного меньше напряжённости поля двойнорго зарядного поля в приповерхностной области, а его толщина по порядку величины совпадает с межатомным расстоянием. Примыкающие друг к другу грани F_1 и F_2 могут принадлежать как частицам разных металлов, так и частицам одного металла. При этом важно, чтобы эти грани отличались в кристаллографическом смысле, то есть имели бы разную работу выхода электрона. Только в этом случае электроны будут переходить из одной частицы (или блока) в другую. Если контактные материалы разные по своей физической природе, то процесс будет проходить до тех пор, пока в каждом из них не будет создан общий электрохимический потенциал. При контакте блоков одного материала, если работы выхода электрона их контактирующих граней различные (то есть уровни Ферми различны), установится равновесная энергетическая граница в зоне их совместной проводимости, при которой поверхностный заряд будет «поднимать» или «понижать» глубинные уровни энергии, соответственно меняя химический потенциал, который в монокристалле обычно является тензорной величиной [2 – 4]. При этом химический потенциал в металлах при температурах, не сильно превышающих комнатные, практически соответствует уровню Ферми E^F, подтверждая тем самым выполнение условия (12) – (14).

Таким образом, проведённый анализ особенностей поведения и строения металлических и полимерных компонентов при формировании блочного наноструктурного металлополимерного слоя на поверхности детали трибосистемы свидетельствует о существенной роли его энергетического состояния, обусловленного квантово-механическим и кристаллографическим строением и процессами контактного взаимодействия материалов, зависящими от условий трения и изнашивания. Этот факт необходимо учитывать при разработке технологии создания на поверхностях деталей трибосистем эффективных металлополимерных слоёв, зависящей от условий их эксплуатации [8].

Цифровые модели

В работе представлено математическое описание поведения электронов кристаллов железоуглеродистых сплавов при переходе их с одного энергетического уровня на другой и разработаны цифровые структурно-логические модели, поясняющие приграничные потенциалы двух кристаллографически различных поверхностей при бесконечно большом расстоянии между ними, обусловленные энергетической структурой металлополимерного слоя в области их контакта. В основе этих моделей лежат полученные математические зависимости (6) – (9) и (12) – (14). Благодаря им возможна разработка алгоритма расчёта режимов формирования на поверхностях деталей машин металлополимерных слоев, отвечающих заданным условиям эксплуатации трибосистем.

Заключение

Таким образом, выполненные исследования позволили реализовать следующее:

1. Математически описать триботехнические превращения в металлополимерных наноразмерных слоях деталей машин с учётом различий в энергетическом состоянии электронов на поверхности м в объёме кристаллического материала.

2. Определить условия формирования на поверхности детали металлополимерного слоя, обладающего наилучшими триботехническими характеристиками для заданных условий эксплуатации трибосистемы.

3. Создать предпосылки для управляющего воздействия на поверхности детали трибосистемы формирующийся металлополимерный слой с целью получения требуемой его структуры, толщины и свойств.

Список литературы:

1. Трибохимические превращения в металлополимерных трибосистемах / А.А. Рыскулов, В.А. Лиопо, Е.В. Овчинников и др. // В кн.: Машиностроение и техносфера XXI века. Сборник научных работ XVII международной научно-технической конференции. – Донецк: Изд-во ДонНТУ, 2010. – Т. 3. – С.78 – 86.

2. Дункен Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твёрдых тел / Х. Дункен, В. Лыгин. – М.: Мир, 1980. – 288 с.

3. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа, 1973. – 654 с.

4. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твёрдых тел / А. Анималу. – М.: Мир, 1981. – 574 с.

5. Лиопо В.А. Определение максимального размера наночастиц / В.А. Лиопо // Вестник ГрГУ. Сер. 2. – 2007. – №1. – С. 50 – 56.

6. Бутенко В.И. Управление нанотрибологическими характеристиками поверхностей тяжело нагруженных опор и подшипников скольжения / В.И. Бутенко. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. – 385 с.

7. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мернин. – М.: Мир, 1979. – Т. 1. – 439 с.

8. Инженерия поверхности деталей / А.Г. Суслов, В.Ф. Безъязычный, Ю.В. Памфилов и др. – М.: Машиностроение, 2008. – 426 с.

Надійшла до редколегії 03.02.2012.

В.І. Бутенко

ТРІБОХІМИЧНИ ПЕРЕТВОРЕННЯ В МЕТАЛОПОЛІМЕРНИХ ВЕРСТВАХ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

В статті дані ґрунтові відомості о трібохімічних перетвореннях в металополімерних верствах деталей машин, викликаних зміною енергетичного стану металевого компоненту, його складу і структури. Розглядана поведінка електронів кристалів залізовуглецевих сплавів при переході їх з одного рівня на другий і отримано рівняння, визначаюче зміну роботі виходу електрона при формуванні металополімерной верстви.

Ключові слова: *металополімерна верства, структура, компоненти, перетворення, кристали, електрон, робота виходу.*

V.I.Butenko

TRIBOCHEMICAL CONVERSIONS IN METAL-POLYMER LAYERS OF MACHINE DETAILS

In this article gives basic information about tribochemical conversions in metalpolymer layers of machine details, caused by changing enerdetic status of metal component, their content and structure. Considered actions electrons of crystals iron-carbon alloya at transjtions from one level to different and obtained the equation, determines the variation of the work out of electron in the formation of a metal-polymer layer.

Keywords: *metal-polymer, layer, structure, components, conversion, crystals, electron, work out.*