

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРЕНИЯ И ИЗНАШИВАНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2011 И.С. Гершман¹, С.В. Чертовских², Л.Ш. Шустер²

¹ОАО «Научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта», г. Москва,
²ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»

Поступила в редакцию 10.11.2011

До настоящего времени практически не изучены остаются триботехнические характеристики и термодинамические особенности трения и изнашивания ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов. Решение этих вопросов является актуальным для триботехники.

Изнашивание и формирование поверхностных слоев трибоконтакта – фундаментальные процессы, свойственные любому трению или трибосистеме. Поэтому трение может изучаться, основываясь на фундаментальных законах природы. В процессе трения происходит преобразование энергии, поэтому естественно рассмотреть механизм трения и изнашивания с термодинамической точки зрения. Т.к. трение является неравновесным процессом, и основные явления при трении концентрируются в тонком приповерхностном слое, то представляет научный и практический интерес аспекты трения, основанные на термодинамике неравновесных процессов и самоорганизации [1, 2].

На трущихся поверхностях и в прилегающих к ним слоях одновременно протекает множество процессов. Основные из этих процессов: поток тепла; потоки вещества; физико-химические процессы взаимодействия трущихся тел друг с другом и средой; деформация; структурные, фазовые превращения в трущихся телах и другие.

Одни из вышеперечисленных процессов вызваны непосредственно трением. Это, например, потоки тепла из зоны трения, потоки вещества из зоны трения и в зону трения, деформация. Эти процессы обусловлены, как правило, градиентами интенсивных величин, возникших в результате трения: температуры, химического потенциала, напряжения. Такие процессы зависят от трения. Таким образом, общее производство энтропии, обусловленное трением, будет равно сумме производств энтропии соответствующих потоков [2, 3].

Другие процессы связаны с трением в том смысле, что проходят при температуре, которая достигается в результате разогрева от трения. В основном, это фазовые переходы и химические реакции, которые должны проходить при данной температуре, согласно равновесным диаграммам состояния. При нагреве могут протекать процессы, приводящие систему в равновесное состояние, в том случае, если изначально структура материала была неравновесной [3, 4]. Например, мелкодисперсное состояние структуры материалов

трибоконтакта. В данном случае нагрев дает кинетическую возможность протекания релаксационных процессов. Движущие силы этих процессов не связаны с трением. В связи с этим они не зависят от трения. В отличие от предыдущего случая потоки существуют не только в зоне трения, но и в прилегающих слоях и направлены хаотично. Таким образом, общее производство энтропии в системе будет равно сумме производства энтропии, обусловленного трением, и производства энтропии соответствующих потоков.

Изменение энтропии трущегося тела при трении (dS) складывается из нескольких основных составляющих [2, 3, 4]:

$$dS = dS_i + dS_e + dS_m + dS_f - dS_w, \quad (1)$$

где dS_i – изменение энтропии без учета превращений в поверхностных слоях (увеличение энтропии за счет процессов, протекающих внутри системы, (dS_i)) в термодинамике необратимых процессов называется производством энтропии, чаще производством энтропии называют скорость прироста энтропии ($\frac{dS_i}{dt}$); dS_e – поток энтропии без учета массообмена; dS_m – изменение энтропии за счет собственной энтропии веществ из среды; dS_f – изменение энтропии за счет взаимодействия в поверхностных слоях; dS_w – изменение энтропии, обусловленное изнашиванием, т.е. отводом вещества.

В стационарном состоянии из (1) скорость изменения энтропии (по времени t) равна нулю:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_m}{dt} + \frac{dS_f}{dt} - \frac{dS_w}{dt} = 0$$

или:

$$\frac{dS_w}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_m}{dt} + \frac{dS_f}{dt}, \quad (2)$$

где $\frac{dS_i}{dt}$ – производство энтропии, $\frac{dS_e}{dt}$ – поток

энтропии, $\frac{dS_m}{dt}$ – скорость изменения энтропии за

счет собственной энтропии веществ из среды, $\frac{dS_f}{dt}$

– скорость изменения энтропии за счет взаимодействия в поверхностных слоях, $\frac{dS_w}{dt}$ – скорость из-

менения энтропии, обусловленное изнашиванием

(знак «→» показывает, что продукты износа уходят из тела со своей энтропией). Величина $\frac{dS_f}{dt}$ может быть отрицательной, если на поверхности идут несамопроизвольные процессы (процессы, сопровождающиеся увеличением свободной энергии и отрицательным производством энтропии), и положительной, если на поверхности идут самопроизвольные процессы. Сумма $\frac{dS_i}{dt}$ и $\frac{dS_f}{dt}$ составляет общее производство энтропии и всегда больше нуля ($\frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_f}{dt} > 0$). Из (2) следует, что чем меньше производство энтропии, тем меньше величина $\frac{dS_w}{dt}$. Величина $\frac{dS_w}{dt}$ характеризует энтропию продуктов износа. Учитывая, что энтропия – аддитивная величина, можно считать, что чем меньше $\frac{dS_w}{dt}$, тем меньше интенсивность изнашивания. Следовательно, снижение производства энтропии приводит к снижению интенсивности изнашивания.

Неравновесные Несамопроизвольные процессы на поверхности ($\frac{dS_f}{dt} < 0$) также могут, при прочих равных условиях, привести к снижению интенсивности изнашивания.

Несамопроизвольные процессы устойчиво протекают при образовании диссипативных структур при самоорганизации. Самоорганизация (адаптация) может начаться после прохождения системы через неустойчивость [2, 3, 4, 5]. В связи с этим проанализируем возможность потери устойчивости системой.

Структурный аспект различия традиционного (исходного) и после равноканального углового прессования (РКУП) состояния материалов заключается в мелкодисперсной структуре материалов, подвергнутых РКУП. Ультрамелкозернистая структура, полученная путем интенсивной пластической деформации методом РКУП, имеет большую объемную долю границ зерен по сравнению с крупнозернистой (КЗ) структурой, а также УМЗ материалы обладают специфической структурой, характеризующейся высокой концентрацией дефектов (точечных и линейных) в границах зерен и вблизи них, при этом количество дислокаций внутри зерен уменьшается [6]. Судя по меньшей теплопроводности и электропроводности [6], УМЗ материалы имеют повышенное содержание точечных дефектов. Также неравновесные границы зерен в УМЗ материалах вследствие наличия в их структуре дефектов дислокационной природы с предельно высокой плотностью обладают избыточной энергией и полями дальнедействующих упругих напряжений.

Таким образом, УМЗ состояние, как термодинамическая система, находится в «более» неравновес-

ном состоянии по сравнению с традиционным КЗ состоянием. В связи с этим при внешнем воздействии (например, при трении) в неравновесном УМЗ состоянии будут проходить независимые от этого воздействия процессы релаксации. Без внешнего воздействия эти процессы не проходят в силу кинетических причин.

Сами по себе релаксационные процессы приближают систему к равновесному состоянию, увеличивая энтропию системы. Однако, взаимодействие этих процессов с другими процессами (например, с процессом трения), может привести к самоорганизации с образованием диссипативных структур. Особенно подобные взаимодействия интересны в нелинейной области, т.к. в линейной области взаимодействие большинства процессов друг с другом запрещены принципом Кюри [5].

Прохождение несамопроизвольных процессов в системе трения приводит к снижению интенсивности изнашивания. Таким образом, самоорганизация, т.е. образование диссипативных структур, приводит к снижению интенсивности изнашивания. Четкие признаки прохождения самоорганизации отсутствуют. Каждый подобный процесс рассматривается отдельно. Однако процесс самоорганизации может начаться только после прохождения системы через неустойчивость [2, 3, 5]. Поэтому имеет смысл сравнить термодинамическую устойчивость обоих состояний – КЗ и УМЗ.

Если в системе идет только один независимый процесс, например, процесс трения, то производство энтропии выразится следующим образом:

$$\frac{dS_i}{dt} = J_h \cdot X_h = \frac{f \cdot p \cdot v}{\lambda \cdot B \cdot T^2}, \quad (3)$$

где J_h – поток тепла; $X_h = (\text{grad } T)/T^2$ – термодинамическая сила, вызывающая поток тепла (T – абсолютная температура); по закону переноса теплоты Био-Фурье: $J_h = -\lambda \cdot B \cdot \text{grad } T$ (λ – теплопроводность, B – площадь контакта); вместе с тем $J_h = f \cdot p \cdot v$ (f – коэффициент трения, p – нагрузка, v – скорость скольжения). Правильно было бы перед потоком тепла поставить некий постоянный коэффициент меньше единицы, т.к. лишь не весь поток тепла идет в одно тело (некоторая часть механической энергии трения рассеивается потоком тепла), но для нашей задачи это не существенно.

В работах [2, 3, 5] показано, что для выяснения условия потери устойчивости термодинамической системы в качестве функции Ляпунова можно использовать функцию $\delta^2 S$.

При разложении в ряд энтропии около ее равновесного состояния, ограничиваясь тремя первыми членами ряда, получим:

$$S = S_{\text{равн.}} + \delta S_{\text{равн.}} + \frac{1}{2} \delta^2 S_{\text{равн.}} \quad (4)$$

Т.к. $S_{\text{равн.}} = \text{max}$, то $\delta S_{\text{равн.}} = 0$, а

$$\frac{1}{2} \cdot \delta^2 S_{\text{равн.}} < 0. \quad (5)$$

Последнее условие (5) соответствует условию устойчивости равновесного состояния. Мы не можем его распространить на состояния, далекие от равновесия, т.к. разложение получено около равновесного состояния. Однако, при соблюдении условия локального равновесия, которое будем предполагать устойчивым, следует:

$$\delta^2 s < 0, \quad (6)$$

где δ – флуктуация (колебание), s – локальная энтропия.

Эта величина является отрицательно определенной функцией приращений независимых переменных, входящих в формулу Гиббса [5] для локального состояния диссипативной системы. Следовательно, устойчивость системы можно характеризовать на основе функции $\delta^2 s$, как функции Ляпунова. Таким образом, локальным условием устойчивости будет условие [3, 4, 5]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\delta^2 s) \geq 0. \quad (7)$$

Неравенства (6) и (7) – это достаточное условие устойчивости согласно теореме Ляпунова.

Принцип локального равновесия предполагает справедливость (7) в каждой точке объема в любой момент времени. Поэтому, а также вследствие непрерывности функции $\delta^2 s$, интегрирование (7) по объему системы даст достаточное условие устойчивости данного объема системы:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\delta^2 S) \geq 0 \text{ при: } \delta^2 S < 0, \quad (8)$$

где S – энтропия данного объема системы.

Производная по времени от $\delta^2 S$ в (8) связана, как показано в [3], с производством энтропии, вызванным возмущением, т.е.:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial t}(\delta^2 S) = \sum_n \delta X_n \cdot \delta J_n \geq 0. \quad (9)$$

Сумма в правой части называется избыточным производством энтропии. Величины δX_n и δJ_n – это отклонения соответственно термодинамических сил и потоков в стационарном состоянии. Если, начиная с начала возмущения, соблюдаются неравенства (8), то данное состояние устойчиво. Однако при определенных процессах или при взаимодействии различных процессов можно получить отрицательный вклад в избыточное производство энтропии, который увеличивается с увеличением возмущения. В этом случае данное состояние может стать неустойчивым (положительное избыточное производство энтропии – достаточное, но не необходимое условие устойчивости). Только после прохождения через неустойчивость может начаться процесс самоорганизации.

Предположим, что трение является единственным независимым источником диссипации энергии в системе. В этом случае избыточное производство энтропии, согласно (8, 9) будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \delta X_h \cdot \delta J_h. \quad (10)$$

Как отмечалось выше, неравновесное УМЗ состояние материала в отличие от равновесного характеризуется наличием релаксационных процессов и интенсификацией массопереноса. Введем некоторый параметр (z), характеризующий степень отклонения состояния структуры материала от равновесия, например, степень дисперсности структуры, полученной при РКУП.

При отклонении системы от стационарного состояния в результате замены равновесного состояния материала на неравновесное, т.е. увеличения фактора z , избыточное производство энтропии с учетом (3) будет равно:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \frac{\rho \cdot v^2}{T^2 \cdot B \cdot \lambda} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)^2. \quad (11)$$

Выражение (11) получено при условии, что единственным источником диссипации энергии является трение, а от z зависит только трение. Правая часть выражения (11) представляет собой квадратичную форму, т.е. она может быть только положительной (с учетом того, что всегда $\lambda > 0$). Следовательно, если считать трение единственным источником диссипации энергии, система не теряет устойчивость и в ней не происходит самоорганизация [7].

Таким образом, для прохождения самоорганизации в системе должно проходить более одного независимого процесса [7]. В реальных системах наряду с трением всегда присутствуют другие независимые источники диссипации энергии, например, физико-химические взаимодействия трущихся тел друг с другом, средой и смазкой.

Будем считать, что физико-химические взаимодействия трущихся тел друг с другом, средой и смазкой в процессе трения приводят к изменению состава поверхностных структур. В уравнении избыточного производства энтропии это будет учитываться зависимостью теплопроводности λ от параметра z :

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \frac{\rho \cdot v^2}{T^2 \cdot B} \cdot \left(\frac{1}{\lambda} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)^2 - \frac{f}{\lambda^2} \cdot \frac{\partial f}{\partial z} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial z} \right). \quad (12)$$

Правая часть выражения (12) может стать отрицательной за счет знака второго множителя. Для того чтобы (12) могло стать отрицательным необходимо соблюдение условия:

$$\frac{\partial f}{\partial z} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial z} > 0. \quad (13)$$

Условие (13) соблюдается, если одновременно коэффициент трения и теплопроводность будут уменьшаться или увеличиваться с ростом параметра z .

Из [6] следует, что в УМЗ состоянии теплопроводность меньше чем в традиционном состоянии,

что, по-видимому, естественно вследствие повышенного содержания вакансий в УМЗ состоянии. В наших исследованиях [8] отмечено, что коэффициент трения титана в УМЗ состоянии (0,45) меньше коэффициента трения традиционного состояния (0,55). Таким образом, экспериментально показано, что с увеличением параметра z соблюдается условие (13). При превышении по абсолютной величине отрицательного вклада над положительным в (12) может нарушиться условие (7), а система может потерять устойчивость. Возможность, а необязательность потери устойчивости в этом случае связана с тем, что условия (6) и (7) это достаточное, но не необходимое условие устойчивости.

После потери устойчивости в системе может пройти процесс самоорганизации (адаптации) с образованием диссипативных структур. Несамостоятельные процессы их образования, как известно [1, 2, 3], приводят к снижению интенсивности изнашивания.

Выше было отмечено, что равновесное состояние материала будет отличаться от неравновесного более интенсивным прохождением в последнем релаксационных процессов.

Релаксационные процессы выражаются в массопереносе вследствие деформации и диффузии. В системах, далеких от равновесия, массоперенос может не подчиняться линейным законам типа закона Фика. Поэтому часть производства энтропии, вызванную массопереносом $\left(\frac{dS}{dt}\right)_m$ запишем в общем виде:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_m = X_m \cdot \rho_m \cdot W \cdot \mu_m, \quad (14)$$

где X_m – термодинамическая сила, вызывающая массоперенос (градиенты напряжений или химических потенциалов, соответственно, для деформации или диффузии), ρ_m – средняя плотность вещества, участвующего в массопереносе, $W(X_m)$ – средняя скорость массопереноса, зависящая от X_m . Причем, $W(X_m)$ естественно будет увеличиваться с увеличением X_m .

Избыточное производство энтропии при систематической флуктуации параметра z (т.е. как бы при замене равновесного состояния материала на неравновесное) будет равно:

$$\frac{\partial}{2\partial t} \delta^2 S_m = \frac{\partial X_m}{\partial z} \cdot \left(W \cdot \frac{\partial \rho_m}{\partial z} + \rho_m \cdot \frac{\partial W}{\partial X_m} \cdot \frac{\partial X_m}{\partial z} \right) \cdot \mu_m. \quad (15)$$

Термодинамическая сила массопереноса будет увеличиваться при увеличении степени неравновесности (z), т.е. $\frac{\partial X_m}{\partial z} > 0$, а т.к. $\frac{\partial W}{\partial X_m} > 0$, то отрицательный вклад в избыточное производство энтропии может внести только член $\frac{\partial \rho_m}{\partial z}$. Для этого плот-

ность вещества, участвующего в массопереносе должна уменьшаться с увеличением параметра z . Таким образом, избыточное производство энтропии (15) может стать отрицательным, а система может потерять устойчивость при условии:

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial z} < 0. \quad (16)$$

Снижение плотности вещества, участвующего в массопереносе, может происходить вследствие увеличения количества дислокаций и вакансий. По-видимому, такое снижение плотности является незначительным и не может вызвать неустойчивость системы. Заметное снижение плотности переносимого вещества может возникнуть вследствие увеличения содержания в нем вторичных более легких структур, например, оксидов.

Таким образом, система с неравновесным УМЗ состоянием может потерять устойчивость и снизить интенсивность изнашивания при соблюдении условий (13) и (16). Эти условия, по-видимому, взаимосвязаны, т.к. уменьшение коэффициента трения и теплопроводности наиболее интенсивно происходит при изменении состава поверхностного слоя. Состав поверхностного слоя изменяется при соблюдении условия (16). В равновесном состоянии материала независимые процессы внутри материала не идут или идут менее интенсивно. Поэтому достижение неустойчивости в них менее вероятно.

Проведенными экспериментами [8] установлено, что формирование УМЗ структуры в титановых сплавах повышает их износостойкость и прочностные характеристики, снижает адгезионную (молекулярную) составляющую коэффициента трения и уменьшает их склонность к схватыванию в процессе трения. Этот эффект тем значительнее, чем меньше размер зерен и выше температура контакта. При помощи рентгенофотоэлектронной спектроскопии выявлено, что на поверхности испытанных образцов УМЗ титана присутствует в 2 раза больше оксидов титана TiO_2 по сравнению с КЗ аналогом. При этом, количество оксидов титана увеличивается с увеличением температуры контакта. Оксиды титана, выполняя роль защитной пленки (и имеющие меньшую плотность по сравнению с титаном), уменьшают адгезионное взаимодействие контактирующих поверхностей и способствуют снижению коэффициента трения. Приведенные экспериментальные данные [8] позволяют объяснить снижение интенсивности изнашивания титана и его сплавов с УМЗ структурой за счет одновременного снижения коэффициента трения, теплопроводности и плотности вещества, участвующего в массопереносе, что полностью подтверждают выводы термодинамического подхода к оценке влияния дисперсности структуры и температуры на триботехнические характеристики ультрамелкозернистых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бершадский, Л.И.* Структурная термодинамика трибосистем/*Л.И. Бершадский*. – Киев: Знание, 1990. – 31 с.
2. *Гершман, И.С.* Реализация диссипативной самоорганизации поверхностей трения в трибосистемах / *И.С. Гершман, Н.А. Буше* // Трение и износ. – 1995. – Т. 16, № 1. – С. 61 – 70.
3. *Гершман, И.С.* Синергетика процессов трения / *И.С. Гершман* // Трение, износ, смазка. – 2006. – Т. 8, № 4(29). – С. 71 – 80.
4. *Beake B.D. and other.* Self-Organization During Friction. Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design /edited by *German S. Fox-Rabinovich, George E. Totten*. – Taylor & Francis, 2006. – 458 p.
5. *Пригожин, И.* Современная термодинамика / *И. Пригожин, Д. Кондипуди*. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
6. *Валиев Р.З.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией/*Р.З. Валиев, И.В. Александров*. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
7. *Гершман, И.С.* Неустойчивость трибосистемы с токо-съемом в процессе самоорганизации/ *И.С. Гершман, Н.А. Буше*//Трение и износ. – 1999. – Т. 20, № 6. – С. 623 – 629.
8. *Чертовских, С.В.* Зависимость триботехнических характеристик титановых сплавов от дисперсности микро-структуры / *С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер* // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. – 2008. – № 12. – С. 18 – 24.

**THERMODYNAMIC FEATURES OF THE FRICTION AND WEAR
PROCESS OF ULTRAFINE-GRAINED MATERIALS**

© 2011 I.S. Gershman¹, S.V. Chertovskikh², L.Sh. Shuster²

¹All-Russia scientific research institute of a railway transportation, Moscow

²Ufa state aviation technical university