

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ЯВЛЕНИЯ ПРИ ТРЕНИИ

Мельник Михаил Артурович

Российский университет транспорта, Москва

Введение. Трение, сопровождающее любое механическое движение, относится к процессам с постоянным внешним поступлением энергии в контактирующие при этом тела. Поэтому система трения с позиции термодинамики рассматривается как открытая, обменивающаяся энергией с внешней средой. Тем более что одновременно с механическим движением в системах трения в технике часто осуществляются другие способы передачи энергии – например, электрический ток в скользящих контактах.

Любой способ внешнего воздействия на изначально покоящиеся тела выводит их из равновесия. В таком случае в соответствии с принципом Ле-Шателье система стремится прийти в состояние, ослабляющее внешнее воздействие. И так как при трении с передачей электрического тока энергия поступает непрерывно, то система рассматривается как неравновесная. Для таких систем имеет значение не только результат, но и протекание процесса. От протекания процесса для неравновесных систем зависит конечный результат.

Применительно к системам трения возможными результатами работы их в неравновесных условиях могут быть и потери трущихся материалов (износ), и накопление поступающей энергии в тех материалах. Последнее может сопровождаться изменением структуры и химического состава материалов трущихся тел. Это показали многие проводимые эксперименты.

Само представление о трении как о неравновесном процессе и многие из наблюдаемых фактов, не имеющие иного объяснения, создают возможность для использования положений неравновесной термодинамики для разработки материалов, имеющих заданные свойства для работы в различных условиях. Этому посвящена и представленная статья.

Теория. Трение описывается с позиций первого и второго законов термодинамики. Согласно второму закону, самопроизвольно происходят явления, сопровождающиеся ростом энтропии. Но энтропия – аддитивная величина, её общее изменение суммируется из отдельных, а они могут быть и отрицательными, что означает невозможность самопроизвольного протекания процесса. Такие процессы могут протекать или при постоянном внешнем притоке энергии, или при большом её начальном запасе в системе. Они названы несамопроизвольными, а протекают обычно при достижении системой определённых условий.

В изменение энтропии системы входят её производство dS_i и поток dS_e [1, с.97], сами они тоже могут представлять собой суммарные значения. Изменение энтропии dS_i , связанное с внутрисистемными изменениями, неотрицательно. Если система рассматривается как изолированная, что возможно при большом

начальном запасе энергии, то поток энтропии исключается. Нулевое полное изменение энтропии со временем возможно или в состоянии термодинамического равновесия, или в стационарном состоянии, в котором существует движение макроскопических тел и неравномерное распределение (градиент) вещества и энергии.

К явлениям роста энтропии можно отнести и потерю массы трущихся тел при износе, если сами частицы износа включать в систему трения. Они занимают больший объём по сравнению с исходным, а увеличение объёма относятся к явлениям роста энтропии. Одновременно с ними происходят и явления снижения энтропии. К ним относят химические процессы с поглощением тепла или снижением свободной энергии ΔG (соотношение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), с высокой энергией активации, разделение сплавов и механических смесей со снижением равномерного распределения их составляющих (названное также избирательным переносом). Если величины роста и снижения энтропии близки друг другу, то достигается состояние с околонулевым ростом энтропии. (Это же характерно и для термодинамического равновесия).

Изменение энтропии и свободной энергии со временем (производство энтропии и свободной энергии) связываются между собой соотношением:

$$dS/dt = -\Delta G \cdot v / T, \quad (1), \text{ где } v - \text{ скорость протекания процесса [1, с.117].}$$

По этому выражению нулевое изменение энтропии возможно или при нулевой скорости протекания процесса, то есть в равновесии, или при приближающемся к нулю значении изменения свободной энергии, или при очень высокой температуре. Последнее может быть осуществлено при постоянной подаче энергии извне и гораздо меньшей скорости её распространения в подверженных изменению телах. Изменение же свободной энергии также может приближаться к нулевому при одновременном протекании более чем одного процесса.

При наличии постоянного движения макроскопических тел, изменения вещества ($v \neq 0$) и внешнего поступления энергии состояние с нулевым изменением энтропии называется стационарным. Возможность его зависит от природы вещества и условий протекания процесса. Наступлению стационарного состояния способствуют и химические процессы с дополнительно вводимыми в материалы трения веществами. Те вещества способствуют формированию при трении новых структур, со свойствами, отличающимися от исходных материалов. К этим свойствам относятся в том числе взаимный коэффициент трения и механическая прочность. Возникающие новые структуры названы вторичными, а существующие во время трения и прочих неравновесных процессах – диссипативными, возникновение диссипативных и вторичных структур – самоорганизацией [1, с.138]. Вторичные структуры считаются последствием диссипативных структур. Диссипативная структура существует в стационарном состоянии, в ней концентрируется поток энергии. Значит, энергия распределена неравномерно, существует её градиент, энтропия считается более

низкой по сравнению с состоянием без диссипативной структуры. Самоорганизация более вероятна при более сложном составе системы (S-теорема Климонтовича, подтверждаемая и фактами). В этом случае может быть достигнуто и условие общего приближения изменения свободной энергии к нулевому. Дополнительно вводимые вещества рассматриваются и как катализаторы, и как участники образования диссипативных и вторичных структур [2, с.489].

С другой стороны, при определённых условиях структурообразование или прекращается с дальнейшим разрушением образовавшегося, или новая структура сама начинает оказывать разрушающее действие. Последнее происходит при схватывании, оно возможно при наличии веществ сходной природы в двух телах трения. Для перечисленного обычно требуются более жёсткие условия [3, с.221, 275, 287, 309].

В неравновесной термодинамике используется понятие бифуркации [1, с.405-408]. Заключается оно в том, что по мере поступления энергии извне и росте энтропии в системе изменения могут идти по разным направлениям – как в виде дальнейшего роста энтропии, проявляющегося в нежелательных изменениях, так и роста с меньшим темпом. Бифуркаций может быть и несколько при различных условиях. К бифуркации относится и начало роста износа после устойчивого режима.

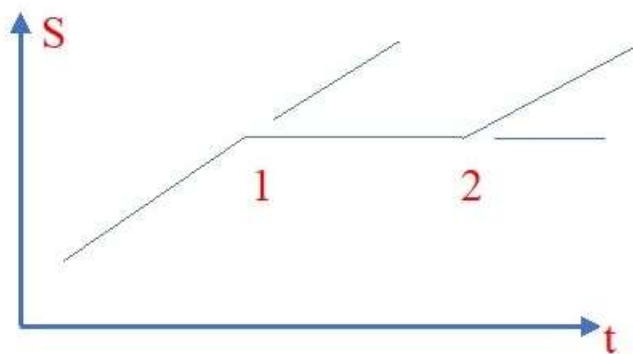


Рис. 1. График роста энтропии со временем. 1, 2 – точки бифуркации

После точки бифуркации возможен или рост, или спад энтропии. При этом в дальнейшем её значение выйдет на постоянный уровень. Происходит самоорганизация после первой точки бифуркации (1 на рис.1). При самоорганизации часть энергии, поступающей извне, тратится на поддержание диссипативных структур [1, с.410]. Вторая точка бифуркации (2 на рис.1) означает начало разрушения уже ранее образовавшейся структуры, наличие которой обеспечивало минимум интенсивности изнашивания.

Вторичные структуры, возникающие при постоянном внешнем поступлении энергии, являются средством её накопления. Признаком накопления энергии считается наличие во вторичных структурах веществ, суммарная свободная энергия которых выше по сравнению с возможными продуктами взаимодействия

тех веществ. Пример – одновременное присутствие углерода и оксидов меди [4, с.687] или наличие углерода при отсутствии его в составе материалов трущихся тел [5, с.126]. О прохождении при трении явлений, описываемых неравновесной термодинамикой, когда имеет значение прохождение процесса со временем, говорят и изменения массы при износе со временем. (рис.2), [6, с.10, 185].

Упомянутые факты позволили считать, что в формировании диссипативной структуры трения, снижающей интенсивность изнашивания, значение имеет реакция восстановления углекислого газа металлами до углерода [5, с.126; 7, с.123, 163, 178, 192; 8, с.61]. Эта реакция благодаря высокой энергии активации и положительному значению свободной энергии для металлов, стоящих в ряду напряжений после железа способствует перераспределению внешнего потока энергии на своё осуществление. Внешний поток энергии в итоге идёт на разрушение трущихся материалов в меньшей мере. Сами металлы, способные восстанавливать углекислый газ, вводятся в трущиеся материалы. Система усложняется, что должно способствовать самоорганизации в ней.

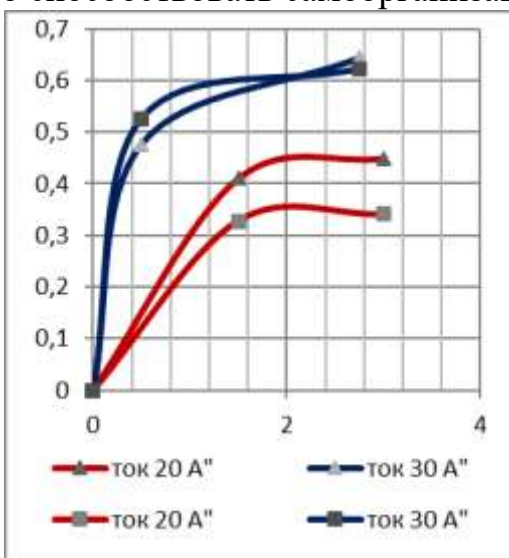


Рис. 2. Изменение массы трущихся тел со временем при различных значениях тока и одинаковой скорости

Экспериментальные результаты. Для изучения зависимости интенсивности изнашивания трущихся тел от поступления энергии в них и от состава были проведены различные эксперименты. Рассматривалась пара трения «контактный провод – токосъёмные вставки электротранспорта», поскольку эта система и характеризуется различными видами поступления энергии в неё, при этом все виды энергии поступают одновременно. Испытания ставили цель разработки износостойкого токосъёмного материала. На основе предположения о требовании к самоорганизации и с учётом значений энергетических характеристик возможных при трении химических процессов для экспериментов по изучению влияния состава материала на износ были использованы углеродные материалы с добавками металлов и без них.

В числе первых получена зависимость интенсивности изнашивания со временем. Для этого материал контактных вставок на основе углерода, подвергавшийся трению по меди – материалу контактного провода при скорости 7,2 км/ч и токе 20 и 30 А взвешивали через 1,5 и 3 ч. При большем внешнем поступлении энергии (большем токе) выход на значение минимального изменения интенсивности изнашивания со временем происходил раньше. Эти изменения (рис. 2) аналогичны графикам роста энтропии (рис.1) со временем. Выход интенсивности изнашивания на постоянное значение рассматривается как результат прохождения формирования снижающей износ структуры, а также как перераспределения энергии с разрушения на явления самоорганизации.

Из предположения о больших возможностях для самоорганизации в более сложной системе, а также из наблюдаемого возникновения вторичных структур определённого состава испытывались контактные вставки с наличием в них железа содержанием 0,5-7% по массе, никелевой стали и омеднённого железа содержанием 0,5-1,5% по массе. Скорость взаимного скольжения составляла 7,2 км/ч при всех испытаниях, кроме 7% железа. Для 7% железа и для его отсутствия проделывались испытания на износ при скоростях 9, 15, 21, 27 км/ч. Пропускаемый ток был до 75 А.

Испытания с разными металлами показали, что сильнее всего интенсивность изнашивания при одинаковых условиях работы снижается по мере усиления химической активности дополнительно вводимого металла [9, с.45, 46]. Здесь считается, что при одинаковом внешнем поступлении энергии её может быть недостаточно для осуществления энергозатратных (с положительным изменением свободной энергии) реакций для менее активных металлов. Невозможно ещё и сказать о распределении энергии по разным направлениям. Из-за недостатка энергии не протекают реакции восстановления углекислого газа металлами.

Зависимости интенсивности изнашивания материалов каждого из контртел изучаемой пары трения от скорости и тока во многом были аналогичны между собой и с ранее известными [3, с.221, 275, 287, 309; 9, с.46]. Все они имели рост при низких значениях тока и скорости, дальше снижались до минимума с ростом как скорости, так и тока, затем опять росли. При токе 40-50 А во всех испытаниях был минимум, это явление названо «смазывающим действием тока». Оно считается признаком самоорганизации с образованием во время трения структуры с минимальным коэффициентом трения или с перераспределением энергии с разрушения на образование новых структур. «Смазывающее действие» рассматривается как наступление стационарного состояния [10, с.3-7; 11, с.6]. В одной паре трения износ каждого контртела был синхронным [9, с.45, 46]. Причём точка минимума интенсивности изнашивания менялась в зависимости от наличия дополнительно вводимого металла, тока и скорости. Это также подтверждает точку зрения о прохождении во время трения явлений

неравновесной термодинамики и их зависимости от природы вещества и передаваемой энергии.

Наблюдаемые результаты соответствуют и точке зрения о бифуркации. Считается, что энтропия растёт сильнее при более жёстких условиях работы (рис. 2). Тогда при том же составе вещества контактирующих тел первая точка бифуркации – переход к режиму с минимумом роста энтропии, соответственно и износа, случится раньше. Но в сторону меньшего времени может сдвинуться и вторая точка бифуркации, значит в более жёстких условиях раньше начнётся и износ. Представление о бифуркации согласуется и с наблюдаемым явлением «смазывающего действия тока» и вообще любого минимума износа в определённых условиях. Можно считать, что при этом минимуме будет наибольший временной интервал между двумя точками бифуркации, а рост энтропии до первой точки бифуркации будет более быстрым. В то же время нет особых количественных оценок наступления точек бифуркации в зависимости от условий и состава вещества. Поэтому можно делать только предположения качественного характера.

Представлению о бифуркации соответствует и график износа со временем (рис. 2), если износ рассматривать как явление повышения энтропии. Схватывание же при условиях, где возможна самоорганизация, рассматривается как прохождение точки бифуркации 2 (рис. 1).

Полученные экспериментально результаты, соответствующие положениям неравновесной термодинамики, могут быть использованы при подборе материала, работающего в заданных условиях эксплуатации. Положения теории, в том числе представления о химических процессах в зоне трения, также становятся нужными для дальнейшей разработки износостойких материалов.

Список литературы

1. Пригожин И.Р., Кондепуди Д. Современная термодинамика. М.: Мир, 2002. - 416 с.
2. Гершман И.С. Каталитическое действие при трении. //Трение и износ, Т.32, №6, 2011, с. 489-496
3. Федоров С.В. Основы трибоэргодинамики и физико-химические предпосылки теории совместимости. Калининград, КГТУ, 2003. – 415 с.
4. В.Я. Берент, И.С. Гершман. Вторичные структуры на поверхностях сильноточных скользящих контактов. Строение и состав. Трение и износ, 1989, т.10, №4, с. 687-692
5. Гершман И.С., Пенский Н.В. Исследование закономерностей образования вторичных структур в условиях трения с токосъёмом. // Трение и износ, 1995, Т.16, №1, с. 126-131
6. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчётов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1987. - 526 с.
7. Хайнике Г. Трибохимия. М., Мир, 1986. – 582 с.

8. Гершман И.С., Буше Н.А. Реализация диссипативной самоорганизации поверхностей трения в трибосистемах. Трение и износ, 1995, Т.16, №1, с. 61-70
9. Гершман И.С., Мельник М.А., Гершман Е.И. Разработка износостойких токосъёмных материалов на основе интенсификации несамопроизвольных химических процессов. Материаловедение, 2013, №4, с. 40-47
10. Гершман И.С., Мельник М.А. Смазывающее действие тока при трении. Трение и смазка в машинах и механизмах, 2012, №11, стр. 3-7
11. Гершман И.С. Синергетика процессов трения. Трение, износ, смазка, 2009, том 12, №40