

**СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ СИНТЕЗА И ЭВОЛЮЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТРИБОСИСТЕМ**

© 2011 Ю.К. Машков, О.В. Кропотин

Омский государственный технический университет

Поступила в редакцию 10.11.2011

Рассматривается структурно-термодинамическая концепция механизмов синтеза и эволюции металлических и полимерных композиционных материалов и трибосистем. На основе анализа результатов экспериментальных исследований процессов формирования и эволюции структуры композитов с позиций неравновесной термодинамики предлагаются модели механизмов указанных процессов для полимерного композита на основе политетрафторэтилена и металлополимерной трибосистемы.

Ключевые слова: трибосистема, композиционный материал, структура, термодинамика, синтез, эволюция, энергетическое состояние, энтропия.

**Введение.** Общая тенденция развития исследований процессов и механизмов синтеза и развития различных физических систем привела в конце прошлого столетия к формированию энергетических концепций в описании фрикционного взаимодействия твердых тел [1]. На основе современных достижений процессы формирования структуры композиционных материалов и их фрикционное взаимодействие можно рассматривать с позиций эволюционных процессов в материальных системах [2-3]. При таком подходе любая трибосистема развивается по общим закономерностям эволюции, когда проявляется способность к ее самоорганизации в виде структурной приспособляемости [1, 4, 5].

Дальнейшее развитие и обобщение энергетических концепций возможно на основе общих положений неравновесной термодинамики с привлечением термофлуктуационной теории прочности твердых тел. Такое обобщение означает формирование и развитие структурно-термодинамического подхода в решении широкого круга задач в области материаловедения и трибологии.

Анализ результатов исследований и разработки композиционных материалов (КМ) позволяет сделать вывод о том, что в настоящее время пока не существует общего подхода к объяснению физико-химических процессов формирования и эволюции структуры как полимерных, так и металлических КМ, нет обоснованных рекомендаций по выбору типа и химического состава связующей фазы, а также их корреляции с физико-механическими свойствами КМ.

В большинстве известных способов получения КМ из порошкообразных или измельченных волокнистых компонентов в явном виде присутствует холодная обработка давлением - всестороннее нерав-

номерное сжатие (холодное прессование) [6], аналогичное схеме нагружения «давление + сдвиг» при внешнем трении твердых деформируемых тел. Это обстоятельство позволяет анализировать процессы синтеза и эволюции КМ и трибосистем с единых позиций структурной термодинамики [4, 5], а в качестве термодинамического критерия, характеризующего состояние трибосистемы, принять плотность внутренней энергии [7].

При этом использование только термодинамического метода при построении обобщенной модели процессов трения и изнашивания недостаточно. Необходимо рассматривать энергетическую природу трения (упруго - пластическую деформацию) одновременно используя структурно-энергетические и молекулярно-кинетические представления, включая двухстадийную схему - возникновение неустойчивости при образовании активированных элементарных комплексов и ее распад с образованием новых устойчивых комплексов.

**Объекты и методы исследования.** Теоретической основой решения задачи в наших исследованиях был принят структурно-термодинамический подход к описанию механизмов указанных процессов в условиях синтеза и фрикционного взаимодействия полимерных КМ и металлического контртела.

В качестве объектов исследования для решения поставленной задачи были выбраны полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки «фторопласт-4». В качестве модификаторов использовали измельченное углеродное волокно (УВ) марки «Урал-Т10», ультрадисперсный скрытокристаллический графит (СКГ) с удельной поверхностью 55...70 м<sup>2</sup>/г, порошки бронзы марки ОС - 15-5 и дисульфида молибдена. Образцы готовили методом холодного прессования при давлении 75...80 МПа и свободного спекания при (360±3) °С. Исследование микроструктуры (надмолекулярной структуры) и фазового состава выполняли на оптических (МИМ - 8, Неофот-21) и электронном (РЭМ - 200) микроскопах и

Машков Юрий Константинович, д.т.н., профессор кафедры физики.

Кропотин Олег Витальевич, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой довузовской подготовки, профессор кафедры физики. E-mail: [kropotin@mail.ru](mailto:kropotin@mail.ru)

рентгеновском дифрактометре ДРОН – 3М, термический анализ КМ проводили на дериватографах Q–1500Д и MOM. Изучение механических и триботехнических свойств проводили по методикам, изложенным в работе [8].

Теоретические исследования выполняли на основе термофлуктуационной теории прочности С. Н. Журкова, положений о взаимосвязи и сравнимости внутренней энергии и энтропии, обоснованных Ю. К. Годовским, положений И. Пригожина о локальном равновесии и минимальном производстве энтропии в неравновесных системах и др. с использованием математического аппарата неравновесной термодинамики.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Рассмотрим результаты разработки и исследования новых ПКМ с позиций структурно-термодинамической концепции механизмов синтеза, эволюции и разрушения структуры полимерных КМ.

В рамках данной концепции для анализа и описания экспериментальных результатов привлекается термофлуктуационная (кинетическая) теория прочности. В соответствии с ней долговечность нагруженного тела отражает усредненную скорость протекания процесса разрушения, связанного с накоплением повреждений в твердом теле. Основная зависимость, связывающая напряжение  $\sigma$ , абсолютную температуру  $T$  и долговечность  $\tau$  описывается уравнением Журкова:

$$\tau = A \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $A$  - постоянная, зависящая от свойств материала;  $U_0$  - энергия активации процесса разрушения при отсутствии напряжения;  $\sigma$  - напряжение;  $\gamma$  - структурно-чувствительный параметр;  $k$  - постоянная Больцмана.

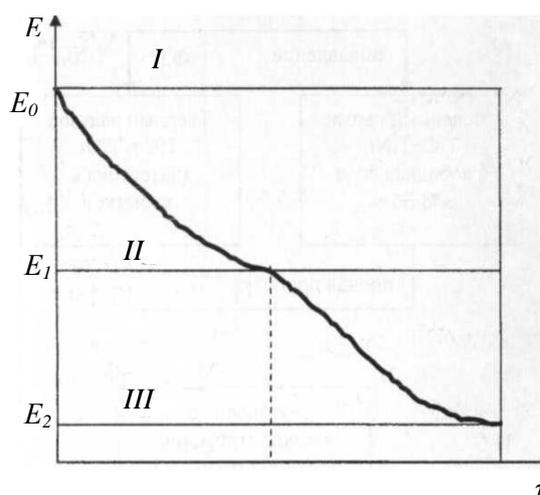
Энергия активации разрушения  $U_0$  нечувствительна к изменению структуры, в то же время параметр  $\gamma$  является структурно-чувствительным и может изменяться при изменении типа и параметров структуры.

Экспериментально наблюдаемая устойчивость  $U_0$  предполагает, что элементарными актами, приводящими к разрушению материалов, являются термофлуктуационные разрывы напряженных химических связей. Наличие внешних нагрузок придает направленность этому процессу и препятствует рекомбинации разрушенных связей. Произведение  $\gamma\sigma$  в уравнении (1) характеризует структурно-энергетическое состояние твердого тела, которое оно приобретает под влиянием внешних энергетических факторов при его синтезе и эксплуатации.

Уравнение долговечности Журкова отражает температурно-временную зависимость прочности твердых тел при простом одноосном растяжении. В то же время, в процессе трения, изгиба, сжатия поверхностные слои тел испытывают напряжения различного вида и значительные деформации, приво-

дящие к накоплению микродефектов и структурно-фазовым превращениям, которые сопровождаются изменением свободной поверхностной энергии, внутренней энергии, энтропии и других термодинамических параметров. Показано, что изменения данных термодинамических характеристик и структуры КМ наблюдаются также при сжатии и трении [4, 5, 9]. В этих условиях создаются благоприятные возможности для рекомбинации разорванных связей и развития эволюционных процессов в направлении оптимального состояния системы.

Исходя из рассмотренных положений, эволюцию структурно-энергетического состояния КМ в процессе его синтеза можно представить в виде структурно-энергетической модели с тремя уровнями энергии (рис. 1).



**Рис. 1.** Простейшая модель эволюции структурно-энергетического состояния системы - композиционный материал: *I* - исходная равновесная структура компонентов; *II* - напряженно-деформированная структура компонентов; *III* - метастабильная структура композита.

В исходном состоянии смесь компонентов - порошки металлов и полимеров, как термодинамическая система, состоит из композиции различных частиц, имеющих исходную равновесную структуру с уровнем энергии  $E_0$ . В процессе прессования происходят деформация и трение частиц друг о друга и о стенки прессформы, частичное разрушение и активация исходных равновесных структур, сопровождающиеся диссипацией энергии, и система переходит в состояние с уровнем энергии  $E_1$ . При этом возникают новые напряженно-деформированные структуры с другими механическими свойствами, но неустойчивые. Состояние с уровнем энергии  $E_1$ , в процессе спекания сменяется более устойчивым состоянием с уровнем энергии  $E_2$  за счет образования энергетически выгодных структур связующей фазы.

Модифицирование полимерных материалов является фундаментальной основой методов улучше-

ния механических и триботехнических свойств конструкционных пластмасс. Процессы твердофазного синтеза, трения и изнашивания полимерных композитов реализуются в условиях повышенных градиентов температуры, напряжений, различных концентраций компонентов-наполнителей, степени кристалличности, и других параметров надмолекулярной структуры (НМС), и представляют сложную совокупность физико-химических процессов. Анализируя процесс самоорганизации трибосистем, Л. И. Бершадский полагал [10], что при приработке при критическом значении потока энергии — энтропии внешнего воздействия (нагружения и среды) — возникают новые диссипативные структуры (ДС), которые являются не равновесными, а устойчивыми. Примерами ДС являются молекулярно-агрегированные слои: жидкие кристаллы, трибополимеры, трибометаллополимеры; нестехиометрические соединения.

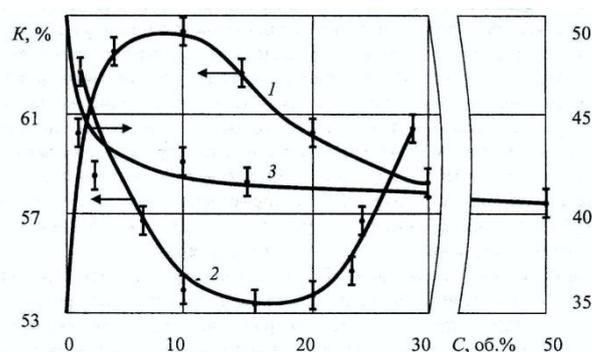
Механизмы формирования и эволюции ПКМ изучали при модифицировании аморфно-кристаллического ПТФЭ в условиях твердофазного синтеза и в процессах трения композитов на основе этого полимера. Результаты рентгеноструктурного анализа надмолекулярной структуры модифицированного ПТФЭ свидетельствуют о различном характере влияния наполнителей на процесс кристаллизации полимерной матрицы. Структурно-фазовое состояние полимерной матрицы зависит не только от типа наполнителя и его содержания в композите, но и от дисперсности частиц. Анализ концентрационных зависимостей степени кристалличности  $K$  матрицы композитов показывает (рис. 2), что углеродный наполнитель, в отличие от металлического, оказывает более сложное влияние на процесс кристаллизации. Установлено, что при введении УВ и СКГ наблюдаются критические значения содержания модификатора:  $C_{кр} = 10\div 15$  об.% [11]. Модифицирование ПТФЭ углеродным волокном в небольших количествах приводит к изменению степени кристалличности исходной матрицы. С ростом содержания углеродного волокна до 10 об.% степень кристалличности возрастает от 53 до 64 %, дальнейшее увеличение содержания наполнителя сопровождается уменьшением  $K$ . Экстремальная зависимость  $K(C)$  свидетельствует о многофакторном характере влияния УВ на процесс кристаллизации полимерной матрицы. Изменение  $K$  при содержании УВ < 10 об.% частично связано с морфологическими изменениями в надмолекулярной структуре ПТФЭ. Этот факт подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований, а также изменением среднего размера кристаллитов (до 20%) в композитах по сравнению с исходной структурой.

При увеличении содержания УВ > 10 об.% наступает «насыщение» материала волокном и проявляется подавляющее действие избыточной активированной поверхности волокна на процесс кристаллизации полимера. «Насыщение» матрицы уг-

леродным волокном способствует ограничению молекулярной подвижности и уменьшению скорости кристаллизации.

Влияние ультрадисперсного углеродного наполнителя на процесс кристаллизации отличается от влияния волокна. Введение в полимерную матрицу  $10\div 15$  об.% СКГ в отличие от УВ снижает степень кристалличности, а увеличение  $C > 20$  об.% — повышает. Можно предположить, что одной из причин уменьшения степени кристалличности является развитая поверхность ультрадисперсного СКГ, оказывающая существенное влияние на молекулярную подвижность ПТФЭ. Уже при небольших количествах наполнителя концентрации структурно-активных центров оказывается достаточно для «насыщения» полимера-матрицы.

Характер полученных концентрационных зависимостей степени кристалличности ПКМ, содержащих углеродный наполнитель (рис. 2), указывает на их связь с механическими свойствами. При изменении содержания наполнителя от 1 до 10 об.% механические характеристики возрастают и достигают максимума при  $C \approx 10$  об.%. Следовательно, содержание 10 об.% можно считать критическим как для УВ, так и для ультрадисперсного СКГ.



**Рис. 2.** Зависимость степени кристалличности ПТФЭ от содержания модификатора: 1 — измельченное углеродное волокно; 2 — ультрадисперсный СКГ; 3 — порошок бронзы.

Процессы структурной перестройки-эволюции структуры продолжают и в условиях фрикционного взаимодействия с металлическим контртелом. Анализ результатов исследования структурно-фазовых превращений в условиях фрикционного взаимодействия ПКМ при различном уровне внешнего энергетического воздействия (механическое, термическое) и фазовых превращений в условиях только термического воздействия позволяет сделать вывод об общности развивающихся при этом основных физико-химических процессов.

В поверхностном слое композита на основе ПТФЭ при определенном уровне внешнего энергетического воздействия (контактное давление, скорость скольжения, температура окружающей среды) независимо от вида (способа) воздействия проте-

кают следующие физико-химические процессы [4, 8]:

- деформирование поверхностного слоя КМ и повышение температуры в зоне трения выше температуры плавления кристаллической фазы ПТФЭ;
- эндотермические фазовые переходы аморфизации ПТФЭ, образование жидкокристаллической мезофазы слоистой структуры типа термотропных жидкокристаллических (ЖК) структур;
- трибохимические реакции: деструкция полимера, выделение свободного фтора или фторсодержащих радикалов, разложение бронзы на медь и олово, синтез фторидов меди, окисление меди;
- накопление меди, оксидов и фторидов меди, дисульфида молибдена в поверхностном слое;
- частичная аморфизация меди и рекристаллизация полимерной матрицы.

В процессе длительного трения при постоянном предельно допустимом (критическом) уровне энергетического воздействия в поверхностном слое полимерных образцов идут указанные выше процессы. Этот факт, а также вывод об образовании ЖК-мезо-

фазы свидетельствуют о процессах самоорганизации в металлополимерной трибосистеме диссипативных трибоструктур (ДТС) с определенными термодинамическими свойствами.

На основании анализа технологического процесса изготовления ПКМ на основе ПТФЭ и структурно-фазовой эволюции при изготовлении и трении предложена модель образования и изнашивания (разрушения) модифицированных структур (рис. 3). Активированная композиционная смесь под давлением  $p$  уплотняется, в результате сближения и деформации частиц уменьшается удельная поверхность частиц и свободная поверхностная энергия, система переходит в энергетическое состояние  $E_1$  (рис. 1) и спекается при температуре  $T$ . В условиях этого энергетического воздействия формируется структура ПКМ с измененными степенью кристалличности полимера и фазовым составом в соответствии со структурно-энергетической моделью и внутренней энергией  $E_2$  (рис. 1).

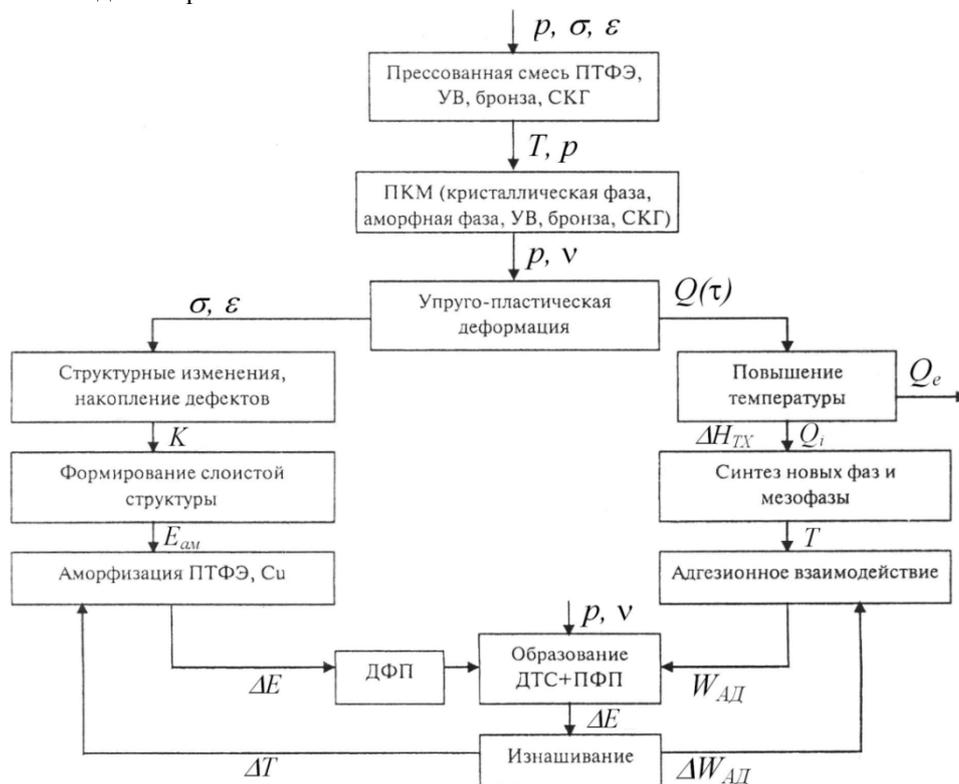


Рис. 3. Модель механизма образования, эволюции и изнашивания структуры ПКМ на основе ПТФЭ.

В условиях трения на ПКМ воздействуют механическая нагрузка и скорость

скольжения  $v$ , которые вызывают упруго – пластическую деформацию поверхностного слоя, сопровождающуюся формированием поля напряжений. При этом в поверхностных слоях развиваются процессы структурно-фазовых превращений, характеризующихся изменением степени кристалличности  $K$ . Одновременно идет повышение температуры. Повышение температуры и деформация активируют

процессы формирования слоистой надмолекулярной структуры и аморфизацию ПТФЭ. Развитие активационных процессов характеризуется также разложением бронзы, аморфизацией меди и синтезом новых фаз, определяемых энтальпией трибохимических реакций  $\Delta H_{ТХ}$ .

Накопление внутренней энергии в поверхностном слое ПКМ и пленке фрикционного переноса (ПФП) приводит систему к предельному неравновесному состоянию, при котором происходит дис-

сипативный фазовый переход (ДФП) с образованием диссипативной трибоструктуры, например, термотропных ЖК и рентгеноаморфной меди. В процессе трения в условиях повторяющегося значительного деформирования на микровыступах металлического контртела в пленке фрикционного переноса и поверхностном слое ПКМ накапливается внутренняя энергия  $\Delta E$  и по достижении ее критической плотности происходит разрушение - изнашивание пленки. Обнаженные участки контртела вновь вступают в адгезионное взаимодействие с поверхностью полимерной детали, и процессы частичного разрушения и восстановления пленки фрикционного переноса и диссипативных структур периодически повторяются.

Таким образом, в процессе фрикционного взаимодействия в КМ на основе ПТФЭ идут сложные физико-химические процессы структурно-термодинамической самоорганизации, включающие частичную деструкцию полимера, разложение компонентов, синтез новых фаз химических соединений, аморфизацию полимера и металлического наполнителя, изменение межслоевого расстояния в аморфной фазе ПТФЭ.

При установившемся режиме трения и изнашивания разрушение микрообъемов поверхностного слоя сопровождается постоянным переходом в критическое состояние все новых его микрообъемов. Состояние трибосистемы при таком процессе характеризуется как стационарное термодинамическое, при котором наличие стационарного потока тепла из зоны трения обеспечивает постоянство градиента температуры и, следовательно, все свойства переходной зоны (активных объемов материала трибосистемы), в том числе порождаемая в ней энтропия, остаются неизменными во времени. При стационарном состоянии производство энтропии остается не только постоянным, но и минимальным для данных постоянных параметров внешнего воздействия.

Следовательно, при установившемся режиме трения удельная энтропия (плотность энтропии)  $s^*$  активного объема КМ в критическом состоянии предразрушения остается неизменной во времени и определяется теплофизическими свойствами компонентов материала и установившейся температурой в зоне трения. Это значение  $s^*$  в момент, предшествующий разрушению (износу) материала, предлагается принять в качестве критерия износостойкости. Ранее в работе [12] был предложен энтропийный критерий длительной прочности полимеров в виде предельного значения энтропии, накапливаемого в единице объема упруго-вязкого деформируемого материала в момент, предшествующий разрушению.

В случае стационарного состояния трибосистемы удельная энтропия  $s^*$  активных объемов материала остается постоянной, и изменяется только масса трибосистемы вследствие разрушения поверхностных микрообъемов и переноса их в окружающую среду. Изменение массы  $m$  за бесконечно малый

промежуток времени - скорость изнашивания - определяется как  $dm/dt$ , а за конечный отрезок времени  $t$  масса изменяется на величину  $\Delta m = \int \dot{m} dt$ . За этот же отрезок времени изменение энтропии  $\Delta S$  трибосистемы, функционирующей в стационарном режиме, определяется выражением

$$\Delta S = \Delta s * \int \dot{m} dt. \quad (2)$$

С другой стороны, согласно гипотезе И. Пригожина о локальном равновесии внутри малых элементов областей неравновесной системы можно записать уравнение баланса энтропии в локальной форме [13]:

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla J_s = \theta \geq 0, \quad (3)$$

где  $\rho \frac{ds}{dt}$  - скорость прироста энтропии элемента объема;  $\nabla J_s$  — скорость оттока (дивергенция потока) энтропии из элемента объема в окружающую среду;  $\theta$  - скорость производства энтропии внутри единицы данного объема.

Отсюда получаем выражение для полного бесконечно малого приращения (полного дифференциала) энтропии:

$$dS = (\theta - \nabla J_s) dv dt. \quad (4)$$

Представление о локальном равновесии внутри малых элементов областей позволяет изучать большое число практически важных неравновесных макросистем, к числу которых относятся и трибосистемы. Используя этот подход и проведя интегрирование по объему и времени, получим выражение для изменения энтропии в стационарном состоянии:

$$\Delta S = \int_V \int_t (\theta - \nabla J_s) dV dt. \quad (5)$$

Таким образом, для изменения энтропии одной и той же трибосистемы в стационарном состоянии за промежуток времени  $t$  имеем два выражения - (2) и (5). Приравняв их, получим:

$$\Delta s * \int \dot{m} dt = \int_V \int_t (\theta - \nabla J_s) dV dt$$

$$\text{или} \quad \Delta s * \Delta m = \Delta S \quad (6)$$

Здесь левая часть равенства выражает изменение энтропии трибосистемы, необходимое для разрушения - изнашивания материала трибосистемы, находящегося в состоянии предразрушения, а правая часть - изменение энтропии за тот же промежуток времени вследствие физико-химических процессов, происходящих в трибосистеме под влиянием внешних энергетических воздействий.

Используя линейные законы Онзагера, можно получить выражение для изменения энтропии вследствие физико-химических процессов в явном виде, отражающее их вклад в производство энтропии в процессе трения (тепловые, диффузионные, химические, электрические, поляризационные про-

цессы), записав выражение  $(\theta - \nabla J_s)$  в развернутом виде. Далее, проведя необходимые преобразования [8] этого выражения, и подставив его в выражение (5), получим:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \iint_V \left[ \sum_{k=1}^n J_k q_k E - \tilde{\mathcal{O}} : \nabla \bar{V} - \sum_{i=1}^l A_i \frac{d\xi}{dt} - \nabla J_Q + \sum_{k=1}^n \mu_k J_k - \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dt} (E_0 - E) - \frac{1}{\rho} \frac{dm}{dt} (B_0 - B) \right] dV dt \quad (7)$$

В полученном уравнении первое слагаемое подынтегрального выражения отражает вклад диффузионных потоков в изменение энтропии системы за счет возникающего при трении электрического поля, второе - вклад внешнего нагружения (давление и скорость скольжения) на элементы трибосистемы, третье - химических реакций, инициируемых трением, в изменение энтропии, а четвертое - тепловых процессов, порождаемых фрикционным взаимодействием тел. Пятое слагаемое отражает вклад диффузионных потоков, вызываемых химическими потенциалами компонентов системы. Шестое и седьмое слагаемые отражают вклад в изменение энтропии системы поляризационных эффектов вследствие электрической и магнитной поляризации при трении.

Используем полученное выражение для вывода уравнения, позволяющего оценить интенсивность изнашивания трибосистемы  $I_h$ . Обозначим путь трения через  $L$  и выразим массу  $m$  изнашиваемого материала через объем и плотность:  $\Delta m = F \Delta h \rho$ . Используя уравнение (6), получим:

$$I_h = \frac{\Delta S}{\rho \Delta s * FL} \quad (8)$$

Подставив в эту формулу развернутое выражение для  $\Delta S$ , получим выражение для интенсивности изнашивания:

$$I_h = \frac{1}{\rho FLT \Delta s *} \iint_V \left[ \sum_{k=1}^n J_k q_k E - \tilde{\mathcal{O}} : \nabla \bar{V} - \sum_{i=1}^l A_i \frac{d\xi}{dt} - \nabla J_Q + \sum_{k=1}^n \mu_k J_k - \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dt} (E_0 - E) - \frac{1}{\rho} \frac{dm}{dt} (B_0 - B) \right] dV dt \quad (9)$$

С целью упрощения расчетов и учитывая малый вклад в увеличение энтропии и внутренней энергии за счет химических реакций и поляризационных эффектов, значения 3, 6 и 7-го членов подынтегрального выражения можно приравнять нулю, а в 4 и 5-м слагаемых целесообразно перейти от объемных интегралов к поверхностным. Тогда получим окончательное выражение для интенсивности изнашивания:

$$I_h = \frac{1}{\rho FLT \Delta s *} \left[ \iint_V \left( \sum_{k=1}^n J_k q_k E - \tilde{\mathcal{O}} : \nabla \bar{V} \right) dV dt - \iint_{\Omega} \left( J_Q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k \right) d\Omega dt \right] \quad (10)$$

Выражения (9) и (10) представляют собой термодинамическую (энтропийную) модель металлополимерной трибосистемы как открытой термодина-

мической системы. Предлагаемая модель дает принципиальную возможность оценить интенсивность изнашивания металлополимерной пары трения на этапе проектирования машин с учетом физико-химических процессов в зоне трения и физических свойств изнашиваемого материала. Для этого необходимо записать уравнения потоков энергии и вещества для каждого слагаемого подынтегрального выражения согласно физическому закону соответствующего процесса (теплого, электрического, диффузионного) и решить эти уравнения при соответствующих начальных и граничных условиях.

**Заключение.** На основе результатов исследований [4, 5, 8, 14 - 15] можно сформулировать основные положения структурно-термодинамической концепции механизмов синтеза и эволюции композиционных материалов и трибосистем.

1. Композиционные материалы и трибосистемы как открытые термодинамические системы характеризуются определенными структурными и термодинамическими параметрами (критериями), определяющими их свойства; полная характеристика таких систем возможна только с их использованием.

2. Формирование структуры полимерных композиционных материалов трибосистем - при внешнем энергетическом воздействии в условиях твердофазного или жидкофазного синтеза сопровождается диссипацией и снижением энергии системы и переходом ее в более устойчивое состояние с образованием метастабильной структуры.

3. Воздействие любого вида (механическое, тепловое, химическое и т. д.) на этапах синтеза и эксплуатации композиционных материалов трибосистем приводит к эволюции системы и вызывает развитие физико-химических процессов, сопровождающихся изменением фазового состава, структуры матрицы и компонентов, их энергетического состояния (внутренняя энергия, свободная поверхностная энергия фаз), при этом изменяются степень упорядоченности и энтропия системы.

4. В условиях эксплуатации металлополимерных трибосистем создаются потоки энергии и вещества, благодаря которым развиваются процессы самоорганизации диссипативных трибоструктур, например, жидкокристаллических, обладающих более высокой износостойкостью при минимальном производстве энтропии в стационарном состоянии системы.

5. Кинетический характер процесса при внешнем энергетическом воздействии и стационарное состояние трибосистемы (установившийся режим трения и изнашивания) позволяют использовать линейные уравнения Онзагера и выражение полного дифференциала энтропии трибосистемы для описания изменения (эволюции) ее структурно-энергетического состояния. Такой подход дает возможность с помощью математического аппарата неравновесной термодинамики раскрыть физическую суть и учесть влияние всех физико-химических процессов, порождаемых трением, на изменение состояния дефор-

мируемого объема материала трибосистемы и, в конечном счете, на его изнашивание.

### Обозначения

$\nabla J_s$  - скорость оттока (дивергенция потока) энтропии из элемента объема в окружающую среду;  $q_i$  - доля  $i$ -го компонента в композиционном материале;  $c_{pi}$  - удельная теплоемкость  $i$ -го компонента;  $J_Q$  - тепловой поток;  $J_k$  - диффузионный поток  $k$ -й компоненты;  $\mu_k$  - химический потенциал  $k$ -го компонента;  $q_k$  - заряд  $k$ -го компонента;  $E$  - напряженность электрического поля;  $B$  - индукция магнитного поля;  $\Phi$  - тензор давления;  $v$  - вектор скорости;  $A_i$  - химическое сродство  $i$ -й химической реакции;  $F$  - площадь поверхности трения;  $\Delta h$  - толщина изнашиваемого слоя;  $p$  - давление;  $U$  - внутренняя энергия;  $F_{уп}$  - удельная площадь поверхности частиц компонентов;  $E_{пэ}$  - свободная поверхностная энергия частиц;

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Костецкий Б.И.* Структурно-энергетическая приспособляемость материалов при трении // Трение и износ. 1985 (6). № 2. С. 201-212.
2. *Сысоев П. В., Богданович П. Н., Лизарев А. Д.* Деформация и износ полимеров при трении. - Мн.: Наука и техника, 1985.
3. *Гольденблат И. И., Баженов В. Л.* Механика деформируемых сред и термодинамика // Механика полимеров. 1971. № 1. С. 1007-1018.
4. *Машков Ю. К., Поцелуева Л. Н.* О структурно-энергетическом механизме развития металло-полимерных трибосистем // Долговечность трущихся деталей машин. М.: Машиностроение, 1988, Вып. 3. С. 28-35.
5. *Машков Ю. К.* Структурно-энергетическая самоорганизация и термодинамика металлополимерных трибосистем // Долговечность трущихся деталей машин. М.: Машиностроение, 1990. Вып. 4. С. 219-244.
6. *Машков Ю. К.* Трибофизика металлов и полимеров. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2000.
7. *Федоров В. В., Мошков А. Д., Бершадский Л. И.* и др. Термодинамический метод описания изнашивания материалов при внешнем трении // Проблемы трения и изнашивания. Киев, 1972. Вып. 2. С. 24-30.
8. *Машков Ю. К.* Трибофизика и свойства наполненного фторопласта. Омск: Изд-во ОмГТУ, 1997.
9. *Запорожец В. В.* Динамические характеристики прочности поверхностных слоев и их оценка // Трение и износ. 1980 (1), № 4, 602-609.
10. *Бершадский Л. И.* Самоорганизация и надежность трибосистем. Киев: Общество "Знание" УССР. 1981.
11. *Машков Ю. К., Мамаев О. А., Суриков В. И.* Структурно-энергетическая самоорганизация в процессах синтеза и трения композитов на основе политетрафторэтилена // Трение и износ. 2002 (23). № 6. С. 661-665.
12. *Гольденблат И. И., Баженов В. Л., Копнов В. А.* Энтропийный принцип в теории ползучести и длительной прочности материалов // Механика полимеров. 1971. № 1. С. 113-121.
13. *Журавлев В. А.* Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях. М.: Наука, 1979.
14. *Машков Ю. К., Кропотин О.В.* Трибофизика и структурная модификация материалов трибосистем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2009.
15. *Машков Ю. К., Суриков В. И., Калистратова Л. Ф.* Структурная многоуровневая модификация полимерного композиционного материала при синтезе и фрикционном нагружении // Физическая мезомеханика. 2002 (5). № 2. С. 103-108.

## STRUCTURAL-THERMODYNAMICAL CONCEPT OF THE SYNTHESIS AND EVOLUTION OF COMPOSITE MATERIALS AND TRIBOSYSTEMS

© 2011 Mashkov Yu. K., Kropotin O.V

Omsk state technical university

The structural-thermodynamical concept of mechanisms of the synthesis and evolution of metallic and polymeric composite materials and tribosystems has been described. Based on analysis of experimental results models of the mechanisms of the synthesis and evolution of the structure of composite materials are proposed for polymeric composited based on polytetrafluoroethylene, and a metal-polymer tribosystem.

Key words: Tribosystem, composite material, structure, thermodynamics, synthesis, evolution, energy state, entropy.

*Mashkov Yury Konstantinovich, Dr.Sci.Tech., the professor of chair of physics.*

*Kropotin Oleg Vitalevich, Cand.Tech.Sci., the senior lecturer managing chair довузовской of preparation, the professor of chair of physics. E-mail: kropotin@mail.ru*