

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СТИМУЛИРОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ АДАПТАЦИИ ТРИБОСИСТЕМ

© 2011 С.А. Поляков¹, Л.И. Куксенова²¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва,
² ИМАШ РАН им. А.А. Благонравова, г. Москва

Поступила в редакцию 10.11.2011

Предложены методические основы модифицирования материалов наночастицами, стимулирующего процессы самоорганизации и динамической адаптации.

Ключевые слова: самоорганизация, динамическая адаптация, трибосистема.

¹Поведение материалов в условиях эксплуатации, в том числе, в условиях изнашивания, даже в случае анализа динамики этого процесса, традиционно рассматривается как пассивное, статичное разрушение под действием нагружающих факторов[1]. Тем не менее, экспериментальные и теоретические исследования последних лет [2] позволяют посмотреть на эту проблему в аспекте возможной положительной динамики в поведении материала, направленной на противодействие процессам разрушения и изнашивания. Подобный подход основан на использовании явления наноструктурной самоорганизации как раз в той деформируемой области материалов, которая по традиционной концепции должна разрушаться. Причем процесс самоорганизации, протекающий в соответствии с его определением, данным в [3], обладает асимптотической устойчивостью, обусловленной возникновением отрицательной обратной связи, которая стремится восстановить подвергнутую нагрузке самоорганизующуюся структуру и предотвратить ее разрушение. Именно это свойство и было названо динамической адаптацией[2].

Разработка моделей нелинейных явлений в процессах формирования наноструктур представляет собой достаточно сложную задачу. Известные исследования в этой области [4,5] далеко не всегда дают ответы на вопросы о конкретных механизмах формирования структур и возможностях получения материалов с желательной для исследователя эволюцией структуры, в первую очередь, структуры, способной функционировать с асимптотической устойчивостью. В то же время, развитие методов моделирования в сочетании с экспериментальными исследованиями может позволить нам достичь указанных возможностей.

*Куксенова Лидия Ивановна, доктор технических наук, заведующий лабораторией методов технологий упрочнения.
E-mail: lkukc@mail.ru.
Поляков Сергей Андреевич, доцент, доктор технических наук.*

Хорошо известно, что одной из основных моделей, послужившей прототипом для описания процессов самоорганизации, была модель типа «реакция – диффузия» [3,6].

Формирование наноструктур на ранних этапах, как правило, аналогично процессу зародышеобразования новой фазы [5]. В принципе понятно, что этот процесс должен состоять из двух этапов – транспортировки молекул в область взаимодействия («диффузия») и их непосредственного соединения в нанобъекты (кластеры, фуллерены, трубки, пленки и т.д.), что соответствует этапу «реакция». Простейший вариант такого процесса может быть описан с помощью схемы, получившей название в литературе «механизм Ленгмюра – Хиншельвуда» или «параллельный каталитический триггер» [7].

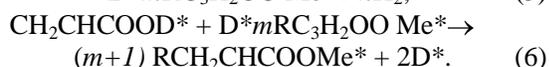
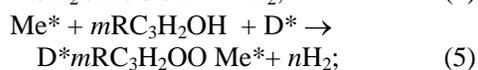
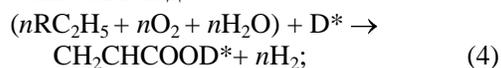
Рассмотрим его на примере формирования структур, содержащих углеводородные цепи и наночастицы металла, что в комплексе может быть использовано для формирования и упрочнения макроскопических структур типа покрытий и конструкционных материалов. Воспользуемся представлениями о формировании наноструктур и их дальнейшей самоорганизации, изложенными в [5], где в качестве катализатора выступает нанореактор, оказывающий влияние как на скорость протекания процесса, так и на форму возникающих наноструктур.

В общем виде наиболее простая модель подобного процесса в одном из вариантов его реализации может быть описана следующим образом



где Z – катализатор (нанореактор), стимулирующий процесс формирования структуры (обозначим его D^*); X – первичный продукт окисления (олефин + альдегид) $RC_2H_3 + RC_3H_2OH$, где R – радикал, C – углерод, O – кислород, H – водород, все вместе – первый интермедиат (X), Y – соль жирной кислоты на катализаторе $CH_2CHCOO(D^+)$ – второй интермедиат; кроме того, в

реакции участвуют исходные продукты – углеводороды, кислород, вода, атомы металла, которые служат сырьем для реакции, а также продукты реакции – соли жирных кислот с металлами и продукты полимеризации, в совокупности составляющие металлокомпозит. С учетом изложенной конкретизации систему реакций (1,2,3) можно записать в виде



Анализ подобной системы проведен в работе [7]. Переход от стехиометрических соотношений (1–3) к системе дифференциальных уравнений осуществляется на основе закона действия масс с использованием кинетического полинома [7].

Как показывает анализ предложенной схемы, в ней уже возможно описание нелинейной эволюции структуры, включающей процессы глубокого окисления углеводородов с образованием солей жирных кислот и последующим образованием структуры с элементами полимеризации.

Интересным вариантом использования соотношений (1-3) может быть описание процесса самоорганизации, происходящего в среде, в которую попадают полученные выше наноструктуры. Модифицирование материалов при введении в них наноструктур по предположению [5] происходит за счет того, что материалы, представляющие из себя на этапе модифицирования жидкие или газообразные среды, начинают под воздействием наноструктур формировать новые структурные элементы, которые и придают материалам новые, более высокие свойства. В частности, формирование нового структурного уровня (надмолекулярной структуры), происходящее под воздействием наноструктур, [5] приводит к возникновению областей с повышенной упорядоченностью, что, в свою очередь, выражается в росте таких свойств как прочность. Таким образом, соотношения (1-3) меняются в отношении состава катализатора - нанореактора, – в его качестве выступают полученные выше наноструктуры, например, $(m+1)RCH_2CHCOOMe^*$ (наночастица металла с солью) или, например, декагидрооксифуллерен. А в качестве среды могут рассматриваться молекулы таких полярных сред как вода или ацетон, а также наполнителя, например, полимерные цепи типа ПВА или ПВХ. Аналогично может протекать процесс при введении наноструктур в расплавленный или активированный металл, когда наночастицы вводятся для дисперсионного твердения сплава. В этом случае мы можем получить макроскопический эффект упорядочения элементов среды,

аналогично рассмотренному выше, который, в свою очередь, и должен привести к надмолекулярному структурированию и повышению механических свойств. Поскольку эффект будет макроскопический, то получаемые в результате структуры можно рассматривать как диссипативные [3].

Отметим, что каталитическое действие наноструктур на среду по своей структуре и характеру отличается от того, которое было рассмотрено выше для соотношений (1,2,3), когда катализатор или нанореактор обладали собственной периодической структурой, а возникавшие диссипативные наноструктуры наслаивались на них, образуя свой иерархический уровень. Очевидно, что наноструктуры, попадая в среду, а это, как правило, активная среда, также должны сначала образовать свою надмолекулярную структуру, а уже затем начать процесс макроскопического упорядочения, который, в конечном счете, и приводит к эффектам типа упрочнения. Существенным отличием здесь будет тот факт, что процессы диффузии, происходившие в случае (1,2,3) по поверхности катализатора, будут происходить в среде и характеризоваться коэффициентами взаимной диффузии компонентов среды друг относительно друга, например, макромолекул ПВХ в среде ацетона.

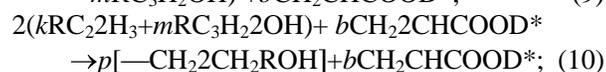
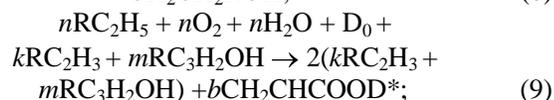
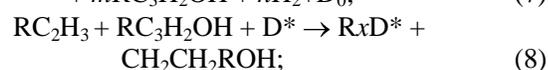
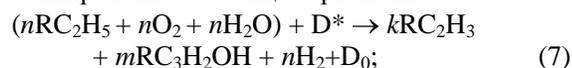
В данной ситуации остается открытым вопрос о том, как связано возникающее в результате каталитического действия наноструктур упорядочение материала с изменением его макроскопических свойств. Вероятно, наиболее близкой моделью тут может стать механизм дисперсионного твердения, известный для металлических материалов. Однако такая аналогия является, конечно, весьма условной, поскольку включенные в деформируемую среду наночастицы или наноструктуры не только препятствуют распространению деформации, но и структурируют эту среду, что ведет к изменению механических свойств. Например, использование металлуглеродных нанокомпозитов в полимерах может стимулировать процессы квазикристаллизации, когда полимерные макромолекулы выстраиваются в виде геометрически правильных участков, обладающих дальним порядком на расстояниях до 0,1 мкм и более. Такая структура будет по своим упрочняющим воздействиям аналогична дислокационным скоплениям у дисперсных препятствий в металлах и будет причиной соответствующей анизотропии механических свойств, поскольку в направлении вдоль одинаково ориентированных макромолекул предел текучести на растяжение наверняка будет больше, чем в перпендикулярном направлении. Что касается металлов и сплавов, то действие наночастиц на их структуру должно быть тесно связано с наличием у наночастиц, в силу большой доли поверхностных атомов в их со-

ставе, нескомпенсированных связей, которые могут приводить к возникновению новых соединений. Например, фуллерены могут образовывать с металлами самые различные ассоциации, в том числе, заключать атомы металла внутри себя. Образование подобных ассоциаций должно приводить к образованию в структуре металла неравновесных вакансий, а те, в свою очередь, существенно увеличивать скорость диффузии. Поскольку в металлах пластическая деформация осуществляется дислокационным путем, то наличие активных наночастиц типа фуллеренов, стимулируя диффузию, должно приводить к рассасыванию плоских дислокационных скоплений, релаксации напряжений и образованию локальных полигонизованных дислокационных структур. Эксперимент рассмотренный ниже это качественно подтверждает.

Важным отличием подобного способа упрочнения является его существенная динамическая особенность, – если в обычных условиях при достижении критических значений напряжений (например, предела текучести) начинается необратимый процесс деформации с последующей деструкцией и разрушением, то при упрочнении с помощью образования диссипативных структур, как в рассмотренном выше случае, должен возникать механизм отрицательной обратной связи, приводящий к восстановлению нарушенной в результате деформации структуры. Данное явление основано на том, что диссипативные структуры обладают свойством асимптотической устойчивости [3], то есть при их функционировании возникает механизм отрицательной обратной связи, что при техническом использовании данного явления получило название динамической адаптации [2]. Отметим, что в рассматриваемых случаях как формирование диссипативных наноструктур, так и их динамическая адаптация невозможны без процессов диффузии, благодаря которым и происходит упорядочение. Однако, если в процессе формирования структур диффузия происходит, как правило, в жидкой среде, то после формирования конструкционного материала, например металлонаноконкомпозита, процессы диффузии будут сильно заторможены, хотя высокая степень деформации может их существенно активировать.

По полученной схеме возможно рассмотрение и ряда других аналогичных процессов, например, формирование антифрикционной пленки, рассмотренное в работе [2], который можно увязать со схемой самоорганизации по типу орегонатора [3]. В процессе трения при взаимодействии смазочного материала с поверхностью металла (латуни) и введенных в него наночастиц серпентина, происходят превращения, получившие экспериментальное подтверждение методами ИК-спектроскопии и рентгеновского микрозондового анализа. Перечисленные процессы, включая

окисление масла до образования жирных кислот и их солей, можно попытаться смоделировать с помощью цепочки химических реакций, аналогично формулам (4,5,6). В качестве A принимаются исходные углеводороды масла И-20А, атмосферный кислород и кристаллизационная вода, содержащаяся в серпентине: $A = (nRC_2H_5 + nO_2 + nH_2O)$. Концентрации интермедиатов обозначим, соответственно, X , Y и Z , где X будет соответствовать концентрации вещества $RC_2H_3 + RC_3H_2OH$ (олефин плюс альдегид), Y — концентрации D^* (частица серпентина, активированная деформацией), Z — концентрации $C_2H_3COOD^*$ (частица, образовавшая с продуктом деструкции и окисления масла соль жирной кислоты, т. е. прототип мицеллы), D_0 — пассивированная частица серпентина:



В приведенных соотношениях схематично отражены перечисленные выше процессы пленкообразования. Так, соотношение (7) описывает процесс первоначального окисления исходных алканов до олефинов и альдегидов с участием атмосферного кислорода и кристаллизационной воды, содержащейся в серпентине. В (8) отражен процесс взаимодействия олефинов с активными центрами дисперсных частиц серпентина, в частности, с участием алюминия, приводящего к началу полимеризации. Соотношение (9) иллюстрирует процесс дальнейшего окисления олефинов и альдегидов, приводящий к образованию жирных кислот. Соотношение (10) отражает процесс полимеризации, катализируемый солью жирной кислоты, а (11) – образование хемосорбированной пленки, когда более активный металл вытесняет частицу серпентина. Объединенные в систему, данные соотношения показывают цепочку превращений, которые могут периодически повторяться при наличии достаточного количества исходных веществ. Отметим, что добавление в исходное масло солей жирных кислот, как это сделано в третьем и последующих вариантах состава СМ, облегчает и ускоряет протекание описанных выше реакций.

Видно, что полученная модель при переходе от стехиометрических соотношений к дифференциальным уравнениям будет полностью описываться системой (12)–(14) с учетом введенных выше обозначений для величин X , Y и Z .

$$\partial X/\partial t = \kappa_1 AY - Y\kappa_2 X + \kappa_{34} BX - 2\kappa_5 X^2; \quad (12)$$

$$\partial Y/\partial t = -Y(\kappa_1 A + \kappa_2 X) + f\kappa_6 Cv; \quad (13)$$

$$\partial Z/\partial t = \rho B - \kappa_6 Z, \quad (14)$$

Важным следствием из предложенной модели является характер ее поведения при воздействии на системы возмущающих факторов, выводящих ее из равновесия. Дело в том, что система (12 – 14) точно соответствует модели орегонатора [3] и имеет такой же фазовый портрет и такой же тип асимптотической устойчивости, как и орегонатор. Именно такое поведение имеет и трибосистема, включающая полученную описанным выше образом антифрикционную пленку, то есть при приложении внешней нагрузки трибосистема проходит через процесс саморегулирования в результате активизации отрицательной обратной связи, восстанавливая нарушенный внешним воздействием коэффициент трения. Аналогичное действие трибосистема совершает и в отношении изнашивания – процесс пленкообразования приводит к компенсации износа, что было показано методом прецизионного профилирования [8].

Отметим, что в работе [2] по результатам рентгеноструктурного анализа сделан вывод о снижении физического уширения рентгеновских линий в приповерхностных слоях металла, на поверхности которого формируется рассмотренная выше металлкомпозитная пленка. В то же время, экспериментально подтверждается наличие в пленке наночастиц, которые и могли послужить причиной диффузии, релаксации напряжений и снижения плотности дислокаций, что и выразилось в уменьшении физического уширения рентгеновских линий.

Выводы

1. Формирование наноструктур возможно осуществлять с использованием синергетических методов, что позволит структурировать их в неравновесном состоя-

нии и получать, таким образом, **диссипативные** наноструктуры.

2. Использование наноструктур для модифицирования материалов также может проводиться с помощью синергетических эффектов, что позволит не только дополнительно структурировать модифицируемый материал, но и придать его новым свойствам (например, прочности) асимптотическую устойчивость, а самому материалу свойство динамической адаптации к условиям эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемов И.И., Савицкий В.Я., Сорокин С.А. Моделирование и прогнозирование ресурса трибосистем. Пенза. Изд. ПГУ, 2004. – 374 с.
2. Поляков С.А., Куksenova Л.И. Проблемы динамической адаптации трибосистем к условиям эксплуатации на основе их наноструктурной самоорганизации. Проблемы машиностроения и надежности машин. 2008. №5. – С.80-90.
3. Николс Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М. Мир. 1979. 512 с.
4. Еленин Г.Г. Нанотехнологии, наноматериалы, наностройства. В кн. Синергетика: исследования и технологии М. Либроком. 2009. с.82-126.
5. Тринева В.В., Кодолов В.И., Хохряков Н.И. Исследование процессов образования металлуглеродных нанокомпозитов в нанореакторах полимерных матриц и методы оценки влияния их сверхмалых количеств на материалы. Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству – 2010». Фрязино. 2010. Изд-во «Янус-К», стр. 44–45.
6. Малинецкий Г.Г., Потанов А.Б. Современные проблемы нелинейной динамики. М. Едиториал УРСС. 2002. 360с.
7. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М. Комкнига. 2007. – 328 с.
8. Поляков С.А., Хазов С.П., Соколов И.В., Зайцева К.В. Разработка нанодисперсных противозносных составов для повышения динамической адаптации и эксплуатационных показателей дизель-генераторных установок. Нанотехника. 2008. N 4(16). – С.50-56.

DEVELOPMENT OF METHODS OF STIMULATION OF DINAMIC ADAPTATION OF TRIBOSYSTEM

© 2011 S. A. Polyacov, L.I. Kuksenova.

MGTU named after N.E. Bauman, IMASH, Moscow.

Methodic foundations of modification of materials by nanoparticles in connection with selforganization and dynamic adaptation are considered.

Key words: selforganization, dynamic adaptation, tribosystem.

Kuksenova Lydia Ivanovna, Dr.Sci.Tech., the manager-blowing laboratory of methods of technologies of hardening.

E-mail: lkukc@mail.ru.

Poles Sergey Andreevich, a Dr.Sci.Tech.