УДК 629.113: 621.2.082.18

ЭЛЕКТРОДИНАМИКА КОНТАКТНО-ТЕРМИЧЕСКОГО ФРИКЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПАРАХ ТРЕНИЯ

М. В. КИНДРАЧУК¹, А. И. ВОЛЬЧЕНКО², Д. А. ВОЛЬЧЕНКО², Д. Ю. ЖУРАВЛЕВ², В. М. ЧУФУС²

¹ Национальный авиационный университет, Киев; ² Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа

Проиллюстрирован новый подход к созданию модифицированных материалов для пар трения ленточно-колодочных тормозов буровых лебедок.

Ключевые слова: пара трения, пятна контактов микровыступов, материалы пар трения, микротермобатареи и микроконденсаторы, потенциальный барьер, энергетические уровни Ферми.

Объяснить процессы, явления и эффекты в приповерхностных слоях пар трения при их электротермомеханическом нагружении с привлечением нанотрибологии – актуальная научная задача.

Пары трения тормозных устройств можно представить как термоэлектрогенератор, генерирующий ток в результате явления Зеебека. Электрическая сила тока в замкнутой цепи, состоящей из разнородных материалов "металл–полимер", "металл–полупроводник", "металл–полимер–полупроводник", возникает при различных контактных температурах. Контактная разность потенциалов $\Delta \phi$ зависит от разности потенциалов $\phi_1 - \phi_2$ выхода частиц из фрикционно взаимодействующих материалов, абсолютной температуры *T* в зоне контакта, где сконцентрированы n_1 и n_2 электроны, т.е.

$$\Delta \varphi = \varphi_1 - \varphi_2 + \frac{kT}{q} \ln \frac{n_1}{n_2}.$$
 (1)

Здесь k – постоянная Больцмана; q – электрический заряд.

Из-за разности температуры контактирующих поверхностей фрикционного узла тормозного устройства в цепи возникает термоэлектродвижущая сила, значение которой пропорционально разности температур поверхностей $\varepsilon_T = \alpha(T_1 - T_2)$. Постоянная α тем больше, чем существеннее разница между концентрациями частиц у поверхности контактирующих материалов фрикционного узла.

Ранее описаны [1–7] процессы, происходящие при взаимодействии поверхностей трения тормозных устройств; проанализированы способы формирования микротермобатарей и их работа в парах трения; экспериментально определены генерируемые токи на поверхности трения. Оценены направления составляющих электрических токов [4], которые генерируются на поверхности трения тормозных устройств, а также случаи использования слоистых полупроводниковых порошков в зоне контакта в качестве твердых смазок [8, 9].

Цель работы – применить полупроводниковые материалы и пленки полимерных накладок при формировании в структуре "металл–полимер–полупроводники" микротермобатарей и микроконденсаторов для снижения энергонагруженности пар трения тормозных устройств.

Контактная особа: М. В. КИНДРАЧУК, e-mail: nau12@ukr.net

Состояние рабочей поверхности металлополимерных элементов при фрикционном взаимодействии с использованием фракталов. Такая оценка рабочей поверхности металлического элемента при фрикционном взаимодействии пятен контактов микровыступов пар трения актуальна в трибологии [7]. Привлекает внимание теория сильно возбужденных состояний в кристаллах металлического фрикционного элемента, изучение пластичности и прочности его поверхностных слоев. При этом, исследуя пластическую деформацию, необходимо соблюдать законы поведения неоднородных сильно неравновесных систем, претерпевающих локально-структурные превращения и стремящихся к равновесию [8].

Генерирование энтропии в рассматриваемой зоне кристалла – это локальный кинетический структурный переход, способствующий зарождению пластического сдвига и отличающийся от термодинамического. Такое превращение должно отвечать неравновесной термодинамике при фрикционном взаимодействии пар трения тормозных устройств. При этом в каждой точке деформируемых пятен контактов микровыступов в заданный момент времени существует только одна система плоскостей скольжения, теряющая сдвиговую устойчивость. Структурные элементы начинают двигаться как целое, испытывая трансляцию (передачу) и кристаллографический поворот. Поворотные моды деформации формируют поле поворотных моментов и обеспечивают внутри структурного элемента выход дислокаций из своих плоскостей скольжения, что вызывает многосистемную ориентацию ячеистой дислокационной субструктуры с последовательным множественным скольжением пятен контактов микровыступов как вихря материальных поворотов кристаллографических сдвигов на цилиндрической поверхности. Взаимосвязь сдвигов и поворотов свидетельствует, что элементарным актом пластической деформации является не сдвиг, а трансляционно-ротационный вихрь, который по своему масштабу может быть на нано-, микро- и макроуровнях. Движение всей иерархии структурных уровней деформации и обусловливает ее вихревой характер, способствуя возникновению новых более эффективных, чем от движения отдельных дислокаций, каналов диссипации энергии.

Работа выхода частиц с пятен контактов металлополимерного трибосопряжения. Оценим зависимость работы выхода электронов и ионов с рабочих поверхностей металлополимерных пар трения и их поверхностной температуры от импульсных удельных нагрузок, действующих на пятна контактов микровыступов (рис. 1). Поверхностные температуры полимерных накладок были ниже (рис. 1a-c) и выше (рис. 1d) допустимых для их материалов, несмотря на то, что в контактах взаимодействия они были одинаковыми.

Проанализируем температуры, возникающие на поверхностях пятен микровыступов при различных типах контакта при фрикционном взаимодействии (рис. 1). Участок I на рис. 1c смещен влево, а на рис. 1d вообще отсутствует, расширяясь на участке II. Это можно объяснить тем, что в первом случае начинаются деструктивные процессы выгорания связующих компонентов материалов в поверхностных слоях полимерной накладки и на ее поверхности образуются пятна жидкости, а во втором они заканчиваются увеличением их количества. Третий участок во всех случаях характеризуется динамическим равновесием процессов генерации и ангиляции дефектов с образованием микропор и микротрещин в поверхностных слоях металлополимерных пар трения. В результате изменений площади поверхностей металлополимерных пар трения работа выхода электронов и ионов с поверхностей трения уменьшается (рис. 1*a*). Жидкая фаза вызывает увеличение удельных нагрузок в парах трения (рис. 1c, d). Работа выхода ионов на них больше, нежели выхода электронов, вследствие преобразования электронов в ионы. Поверхностная температура монотонно повышается, не имеет экстремумов и коррелирует с работой выхода электронов и ионов.



Рис. 1. Зависимость работы выхода электронов и ионов с рабочих поверхностей металлополимерных пар трения и их поверхностной температуры от импульсных удельных нагрузок, действующих на пятна контактов микровыступов с температурой ниже (*a*, *b*) и выше (*c*, *d*) допустимой (*t*_d): І – область упругой деформации поверхностных слоев материалов элементов трения, II и III – области пластических деформаций без и с большой плотностью дислокаций; *t*_n – поверхностная температура полимера.

Fig. 1. Dependence of the operation of the electrons and ions output from the working surfaces of metal-polymer friction pairs and their surface temperature on the pulse specific loads influencing the contact spots of micro-irregularities with lower (a, b) and higher (c, d)permissible temperature: I – elastic deformation area of surface layers of friction element materials, II and III – areas of plane deformation without and with large dislocation density; t_n – surface temperature of polymer.

Однако на участках III (рис. 1*b*, *c*), если $W_M = W_P$ и $W_M < W_P$, (где W_M , $W_P -$ работа выхода электронов и ионов с поверхностей материалов) в интервале температур, соответственно, ниже и выше допустимых для материалов полимерной накладки зафиксировали постоянную и термостабилизационную температуры. Первая возникает, когда кратковременно количество теплоты, генерируемой на поверхностях трения, отводится от матовых поверхностей металлического фрикционного элемента в окружающую среду.

Потенциальные барьеры и условия равновесия при контактно-термическом взаимодействии термоэлементов микротермобатарей в металлополимерных парах трения тормозов. Формирующиеся полупроводниковые пленки на поверхностях фрикционных накладок и рабочая поверхность металлического фрикционного элемента (обод барабана или шкива) обладают потенциальным барьером, который предотвращает утечку электронов (дырок). В *п*-проводнике этот барьер возникает между отрицательным зарядом у поверхности и положительным внутри, формируя таким образом элементы микротермобатарей.

В паре "металл-металл" (второй слой металла получен на поверхности фрикционной накладки при массопереносе) электроны, идущие от одного элемента (например, обода шкива) и пересекающие плоскость контакта, сразу же переходят в состояние равновесия с электронами второго элемента. При этом никаких сил и потенциальных барьеров, препятствующих обмену электронами, не возникает. В данном случае равновесие между электронами обусловлено тем, что уровни Ферми совпадают с одинаковыми электрическими уровнями металлов. В то же время не важно, будут ли нижние слои пленок отличатся по высоте, поскольку электроны не могут обмениваться на уровнях, где один из них попадает в запрещенную зону пленочного полупроводника.

Если работы выхода двух слоев металлических пленок различны ($W_1 > W_2$), то возникает разность потенциалов, которую экспериментально определить сложно, поскольку имеем дело с чужеродными поверхностными слоями. В действительности измеренная разность – это разность контактных потенциалов.

Для достижения условий равновесия необходимо равное распределение электронов по уровням выше потенциального барьера по обеим сторонам контакта, что обусловливает равные диффузионные токи в обеих направлениях в термоэлементах микротермобатарей. Для металлов такое распределение максвелловское (v(T) электронов в 1 сm³), нижний уровень которого находится на уровне Ферми. Распределение электронов в слое проводимости микротермобатареи обычно строго максвелловское, но нижняя граница этого слоя пленки лежит выше уровня Ферми металла, поскольку пленка проводимости термоэлемента микротермобатареи содержит менее чем v(T) электронов в 1 сm³. Уровни Ферми в пленках металла и проводника термоэлементов микротермобатареи совпадут, если уровень Ферми в слое пленки проводника будет находится где-то между донорным уровнем и нижней границей слоя.

При таком взаимодействии равновесному состоянию отвечает граничный барьер и поэтому диффузионный ток от металла, т.е. от поверхности металлического фрикционного элемента, ограничен высотой барьера W_1 . Чтобы поддержать постоянный диффузионный ток от полупроводникового термоэлемента, необходимо, чтобы наклон граничного барьера проводящего слоя совпадал с уровнем Ферми металла и на него не влияла высота барьера (W). Это обстоятельство дает основание называть указанную высоту работой выхода электронов из контакта.

Используя теорию Шоттки, определим наклон кривой потенциального барьера при условии, что все доноры в его области ионизированы. Выходим из следующих рассуждений. Барьер представляет собой поле, которое приводит в движение электроны, появляющиеся в этой области, и направляет их в термоэлемент микротермобатареи. При этом поступление новых электронов из металла через верхнюю границу потенциального барьера ограничено. Следовательно, для ионов донора маловероятна рекомбинация с электронами.

На рис. 2*а* изображен потенциальный барьер между металлом и термоэлементом микротермобатареи в условиях равновесия, т.е. без приложения напряжения. Со стороны металла барьер очень крут, поскольку в его образовании задействовано достаточное количество ионов решетки (вертикальная линия). В термоэлементе микротермобатареи наклон невелик.

Рис. 2*b* иллюстрирует *n*-проводимость термоэлемента микротермобатареи с учетом таких соображений:

- высота (*AB*, равная *W*) барьера над уровнем Ферми составляет 1 eV;

– донорный уровень и верхняя граница *D* заполненного слоя пленки находятся, соответственно, при 0,2 и 1,2 eV.

В нижней границе слоя пленки проводимости плотность доноров в 1 cm³ составляет $n = 10^{16}$; все доноры ионизированы в области барьера; относительная диэлектрическая постоянная слоя пленки термоэлемента $\varepsilon_r = 10$.

Вычисление базируется на дифференциальном отношении Пуассона между дивергенцией потенциала и плотностью пространственного заряда:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} = \frac{10^6 n \cdot 1, 6 - 10^{-19}}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0},$$
(2)

где ρ – электросопротивление слоя пленки, Ω ·m; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума в контакте, которая равна $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m. Если высоту барьера над

нижней границей слоя пленки проводимости внутри металла обозначить через φ (V), а его толщину через y (cm), то, заменяя x (m) на y (cm), интегрированием уравнения (2) получим:

$$\varphi = 9,05 \cdot 10^{-7} \frac{n}{\varepsilon_r} y^2.$$
(3)

Следовательно, для всего барьера, т.е. при $y = y_0$,

$$W = 9,05 \cdot 10^{-7} \frac{n}{\varepsilon_r} y^2$$
, V. (4)



Рис. 2. Потенциальный барьер между металлом (*a*) и полупроводником (*b*) в паре трения: I – нижняя граница сжимаемого слоя; II – уровень донора; III – уровень Ферми; IV – верхняя граница сжимаемого слоя.

Fig. 2. Potential barrier between a metal (*a*) and a semiconductor (*b*) in a friction pair: I – the lower boundary of the reductive layer; II – donor level; III – Fermi level; IV – the upper boundary of the reductive layer.

Электроны, чтобы перейти в полупроводниковый термоэлемент с уровня Ферми (рис. 2b), должны преодолеть барьер в 1 eV, а электроны нижней поверхности слоя пленки (термоэлемента) микротермобатареи, чтобы войти в обод металлического фрикционного элемента, – барьер 0,2 eV (условный отрезок *CD*). Это возможно только в случае их приближения к уровню Ферми металла, поскольку только тут существуют свободные уровни. Работа выхода для электронов, идущих из металла к слою пленки полупроводника, составляет 1 eV, а для электронов, движущихся в противоположном направлении из заполненного слоя пленки (термоэлемента) микротермобатареи, равна 0,2 eV. Различные значения работы выхода электронов (1 и 0,2 eV), вероятно, отвечают геометрической интерпретации специальных условий испытаний, в частности, чистого *n*-проводника с низким уровнем Ферми, являющегося термоэлементом микротермобатареи (рис. 2b).

Контакт рабочей поверхности металлического элемента трения и пленки полупроводника, сформированной на поверхности фрикционной накладки. Рассмотрим случай, когда пленка металлического обода фрикционного элемента и пленка полупроводника, сформированная на поверхности фрикционной накладки, являются *n*-проводниками. В равновесном состоянии уровни Ферми в металле и полупроводнике совпадают. Предположим теперь, что приложено отрицательное напряжение U = -0,3 V, которое смещает уровень Ферми полупроводника на -0,3 V относительно уровня Ферми металла. Это означает, что характер наклона кривой *l* (рис. 3) изменился таким образом, что напряженность поля в граничной области полупроводника стала слабее, или, другими словами, создается меньшее количество ионизированных доноров.

Плотность донорных ионов остается примерно постоянной:

$$n = v(T)e^{-5800\Delta i E/T}, \qquad (5)$$

где $v(T) = 5 \cdot 10^{15} T^{1,5}$ – общее число электронов в 1 сm³ слоя пленки полупроводника; T – усредненная его температура; $\Delta i E/T$ – разность потенциалов при собственной проводимости, создающихся поверхностями слоя пленки полупроводника.



Рис. 3. Распределение потенциала вокруг границы между металлом (I) и полупроводником (II) в паре трения: кривая 2 – обратимая; кривые ниже и выше кривой 1 имеют наклон в прямом направлении; кривые выше кривой 3 – в обратном (III – уровень Ферми).

Fig. 3. Potential distribution around the boundary between a metal (I) and a semiconductor (II) in a friction pair: curve 2 – inverse; curves below and above curve 1 are characterized by a slope in the forward direction; curves above curve 3 – by a slope in the backward direction (III – Fermi level).

В данном случае количество *n*-электронов, находящихся в любой момент времени в слое пленки полупроводника, является результатом равновесия между электронами, попадающими в пленку и уходящими из нее. Например, при температуре вспышки на контакте металлополимерных пар трения ленточно-колодочного тормоза 1500 К общее количество электронов в 1 сm³ составляет 2,9·10²⁰. При этом уменьшение количества донорных ионов связано с утончением барьерного слоя. Его ширина, согласно уравнению (5), уменьшилась от 3,15·10⁻⁵ до 2,57·10⁻⁵ сm. С другой стороны, если приложить напряжение U = 0,3 V, то толщина слоя проводящей пленки уменьшиться и барьер расширится до значения $y_0 = 3,64 \cdot 10^{-5}$ сm (кривая 3 на рис. 2).

Ширина потенциального барьера влияет на процесс выпрямления тока. Известно, что в термоэлементе полупроводника с *n*-проводимостью электроны движутся из граничной области в полупроводник. Следствием этого является обеднение области потенциального барьера носителями тока, что обусловливает плохую ее проводимость. Поэтому Шоттки назвал ее обедненным слоем, который становится шире и его сопротивление возрастает, при этом приложенное напряжение (здесь 0,3 V) заставляет носителей тока двигаться из металла в *n*-полупроводник. При напряжении противоположного знака обедненный слой становится тоньше и его сопротивление ослабевает, т.е. ток через него проходит значительно легче. Таким образом, приложенное напряжение вызывает токи в том или другом направлении, изменяет наклон потенциального барьера в полупроводнике, но обычно не меняет его наклона.

Носителями тока, на пути которых возникает это сопротивление, являются электроны чистого *n*-проводника. В практических условиях, т.е. во время работы металлополимерных пар трения тормозных устройств, существуют также неосновные носители, в данном случае – дырки. Дело в том, что они не исчезают из области граничного барьера под воздействием градиента потенциала, как основ-

ные, а способствуют переносу большой части тока внутрь обедненных слоев пленки. Запирающее или обратное направление выпрямляющего контакта всегда совпадает с направлением движения основных носителей тока от металлического к полупроводниковому термоэлементу.

Переходы типа *p-n* в микротермобатареях металлополимерных пар трения тормозных устройств. Представим себе полупроводник р-проводимости (термоэлемент) на металлическом фрикционном элементе в контакте с полупроводником *п*-проводимости (термоэлемент), сформировавшимся на поверхности полимерной фрикционной наклалки. Поверхностные барьеры термоэлементов могут совпадать так, как показано на рис. 4 (кривая 1). При таком положении на контактной поверхности у точки С заряды не появляются. На самом деле в них нет потребности, так как между отрицательными акцепторными ионами в обедненном слое *p*-проводника и положительными донорными ионами *n*-проводника возникают градиенты потенциала. Последние не имеют знака, а дополняют друг друга, образуя общий градиент, способный перемещать электроны вправо в *n*проводнике и дырки влево в *p*-проводнике из-за его акцепторных свойств, вследствие чего образуется широкий обедненный слой АВ (рис. 4). Если бы носители тока не удалялись из-за градиента, то существовал бы установившийся диффузионный поток дырок слева и электронов справа, вследствие чего носители не рекомбинировались бы вблизи контакта и исчезли. При отсутствии внешнего поля в *p*-*n*-переходе возникает заметный градиент потенциала. В равновесном состоянии общая высота потенциального барьера как раз достаточна, чтобы не дать возможность протекать току по цепи микротермобатареи, т.е. ток, циркулируемый в цепи, равен противоположному диффузионному току.

Рис. 4. Распределение потенциала вокруг *p*–*n*-перехода в термоэлементах микротермобатарей в металлополимерных парах трения тормозных устройств (I – отрицательный потенциал; II, III – *p*- и *n*-проводники).

Fig. 4. Potential distribution around the *p*-*n* transition in thermoelements of micro-thermobatteries in metal-polymer friction pairs of braking devices
(I – negative potential; II, III – *p*- and *n*-conductors).

Наложение внешнего напряжения не изменит знак градиента, но повлияет на его значение. При этом напряжение соответствующего знака сблизит основные уровни в *n*- и *p*-проводниках.



В этом случае равновесие больше не поддерживается и начинает протекать диффузионный ток. В случае асимметрии (рис. 4) точку C считают неподвижной. В действительности, из-за разности в подвижности положительных и отрицательных носителей тока возникает отклонение от асимметрии. Так, смещение точек C_1 и C_2 вверх от точки C свидетельствует, что большинство микротермобатарей будет работать в режиме микротермоэлектрогенераторов, а смещение точек C_3 и C_4 вниз от точки C – что большинство микротермобатарей работает в режиме микротермоэлектрохолодильников. В первом случае металлополимерный контакт пар трения тормозных устройств будет нагреваться, а во втором – охлаждаться.

Сформированные на поверхностях металлополимерных пар трения тормозных устройств термоэлементы, в частности полупроводники с *p*–*n*-переходом и объединенные в микротермобатареи, обладают выпрямляющими свойствами. Прямое направление потенциального барьера связано с напряжением градиента при условии, что внешнее напряжение отклоняет электроны влево, а противоположное выполняет функции запирающего. Однако для этого необязательно, чтобы *n*–*p*-проводники были разделены связующими компонентами термоэлементов. На практике принято вводить в полупроводник (термоэлемент) доноры и акцепторы, чтобы образовать *p*–*n*-переход где-то внутри термоэлемента, который является уже отдельной микротермобатарей. Например, германиевый пленочный слой можно снабдить индиевым электродом с одной его стороны и сурьмяным слоем – с другой, затем нагреть так, чтобы атомы электродов диффундировали внутрь германиевой решетки, в результате чего атомы индия становятся акцепторами, а атомы сурьмы – донорами. Такая рекомбинация электронов и дырок в пленочных микротермобатареях позволяет изменять градиент напряжения как во внутренней, так и во внешней цепи за счет диффузионных токов, которые влияют на работу выхода электронов из металлического фрикционного элемента.

выводы

Выявлено, что движущим фактором при работе микротермобатарей в режимах микротермоэлектрогенераторов и микротермоэлектрохолодильников является градиент потенциала в их термоэлементах, формирующийся за счет рекомбинации электронов и ионов в слоях полупроводниковых пленок с *p*-*n*-типами проводимости.

РЕЗЮМЕ. Проілюстровано новий підхід до створення модифікованих матеріалів для пар тертя стрічково-колодкових гальм бурових лебідок.

RESUME. A new approach to the creation of modified materials for friction pairs of bandshoe brakes of draw-works is presented.

- Новый подход к тепловой динамике трения фрикционных узлов тормозных устройств (Ч. 4) / А. И. Вольченко, М. В. Киндрачук, Д. А. Вольченко, Н. А. Вольченко, В. Я. Малык // Проблеми тертя та зношування. – 2011. – Вип. 56. – С. 55–70.
- Нанотрибология при контактно-термическом взаимодействии в металлополимерных парах трения тормозных устройств / М. В. Киндрачук, Д. А. Вольченко, Н. А. Вольченко, С. И. Криштопа, Д. Ю. Журавлев // Проблеми тертя та зношування. – 2012. – Вип. 58. – С. 5–16.
- 3. Патент 2459986 С2 России, МГОС F16D 65/82, 51/10. Способ определения составляющих электрических токов в парах трения "полимер-металл" барабанно-колодочного тормоза при их нагревании в стендовых условиях (варианты) / А. И. Вольченко, Н. А. Вольченко, Д. А. Вольченко, И. В. Бачук, А. Н. Горбей, П. А. Поляков. – Опубл. 27.08.2012; Бюл. № 24.
- Патент 2462628 С2 России, МГЖ F16D 65/82, F16D 51/10. Способ определения направлений составляющих электрических токов в парах трения "полимер–металл" барабанно-колодочного тормоза при их нагревании в стендовых условиях / А. И. Вольченко, Н. А. Вольченко, Д. А. Вольченко, И. В. Бачук, А. Н. Горбей, П. А. Поляков. – Опубл. 27.09.2012; Бюл. № 27.
- Трибология / А. И. Вольченко, М. В. Киндрачук, Д. А. Вольченко, Н. А. Вольченко, Д. Ю. Журавлев, П. С. Красин. – К.; Краснодар: Плай, 2015. – 372 с.
- 6. *Мамедов Р. К.* Контакты металл-полупроводник с электрическим полем пятен. Баку: Госуниверситет, 2013. 232 с.
- 7. *Емельянов О. А.* Локальное разрушение тонких металлических пленок при электродинамических нагрузках // Журн. техн. физики. – 2008. – **78**, вып. 7. – С. 48–56.
- Балицкий А. А., Колесников В. А., Вус О. Б. Триботехнические свойства азотистых марганцевых сталей в условиях трения качения при добавлении в зону контакта порошков (GaSe)_xIn_{1-x} // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – **32**, № 5. – С. 685–695.
- Klammann D. Lubricants and related products. Synthesis, properties, applications: Int. Standards (Verlag Chemie GmbH: 1984, 126 p.).