

Трибоэлектрические явления на фрикционном металлополимерном контакте и их зависимости от температуры

И.В. Колесников

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ростовский государственный университет путей сообщения» (ФГБОУ ВПО РГУПС)

Аннотация: Проведено исследование трибоэлектризации металлополимерного контакта, исходя из концепции поверхностных состояний (ПС), представляющих собой энергетические уровни на поверхности и являющиеся центрами локализации свободных носителей заряда. Показано, что при совмещении разнополярных полимерных материалов уровень электризации композиционного полимерного материала уменьшается.

Ключевые слова: поверхностные состояния, температура, величина и знак трибозаряда, уменьшение уровня электризации.

В последнее время расширилась область изучения электрических явлений в металлополимерных трибосопряжениях, оказывающих большое влияние на процессы трения и износа. Прежде всего, следует обратить внимание на то, что существует некоторая неопределенность и даже противоречивость точек зрения на механизм контактной электризации полимеров.

Так, анализ экспериментальных и теоретических исследований показывает, что единого представления о механизме трибоэлектризации полимеров до настоящего времени нет. Большинство исследователей полагает, что при контакте металла и полимера электризация обусловлена переходом электронов через границу контакта от вещества с меньшей работой выхода к веществу с большей работой выхода. Другие исследователи считают, что электризация обусловлена переходом электронов из металла в полимер и переходом положительных и отрицательных ионов на поверхность металла. Иной механизм электризации предлагает 3-ья группа исследователей: полимер сам не может приобрести заряд при фрикционном

взаимодействии; он способен наэлектризовываться вследствие электрической диссоциации поверхностных пленок, т.е. лишь тогда, когда контакт «испачкан» электролитической грязью. Достаточно оригинальные представления о механизме электризации полимеров – у четвертой группы исследователей. В основу их представления положена гипотеза о существовании у полимеров собственного электрического заряда. Компенсация собственного заряда полимера происходит за счет селективной адсорбции ионов противоположного знака, т.е. за счет заряженной пленки. При трении компенсация собственных зарядов нарушается, что и является причиной электризации.

Все это свидетельствует о сложности физических процессов, имеющих место при электризации. К ним, прежде всего, следует отнести явно недостаточный уровень наших знаний о состоянии поверхностей трения и характере физико-химических процессов, протекающих в зоне фрикционного контакта. В частности, в плане формирования элементарного и химического состава граничного слоя, активно влияющего на фрикционные параметры узла трения [1, 2].

Важность информации о состоянии граничного слоя в настоящее время не вызывает сомнений, как с точки зрения понимания фундаментальных аспектов износа металлополимерного сопряжения, как одной из сторон процесса трения. Кроме того, следует отметить, что процессы электризации и процессы массопереноса, формирующие элементный и химический состав граничного слоя на поверхностях трения не являются независимыми: величина и знак трибоЭДС определяются состоянием граничного слоя, элементный и химический состав которого в свою очередь зависят от электрических условий на контакте. При этом поверхностные состояния (ПС) для металла и для полимера в металлополимерном сопряжении имеют различную физическую природу. На поверхности металла, ввиду высокой

химической активности чистой поверхности, будет всегда присутствовать слой химического соединения, образованного металлом с атомами, входящими в состав атмосферных газов, либо полимера. В обычных условиях поверхность металла, покрыта слоем окисла. При трении может происходить как восстановление, так и дальнейшее окисление металла, могут также происходить и более глубокие изменения этого слоя, сопровождающиеся образованием новых химических соединений. При довольно общих предположениях о характере этих соединений можно считать, что образующийся граничный слой обладает полупроводниковыми свойствами. Представления о полупроводниковом граничном слое (ППГС) использовано для описания процесса электризации металлополимерного трибоконтакта. В указанной модели трибоЭДС возникает в результате обмена носителями заряда (электронами и дырками) между ППГС и полимером. Серьезной проблемой в этом плане является вопрос о природе центров локализации зарядов в полимере. В ряде работ была высказана гипотеза о том, что их роль играют поверхностные состояния [3–6]. С физической точки зрения эта идея представляется довольно реалистичной, в особенности, если учесть высокое удельное сопротивление полимеров $Q_v \sim 10^{10}-10^{18}$ Ом затрудняющее обмен зарядами с объемом полимера. Однако при этом возникает вопрос о природе участвующих в процессе перезарядки поверхностных состояний. На полимере поверхностные состояния (ПС) связаны с возникающими в результате трибодеструкции фрагментами полимерных молекул-радикалами, содержащими неспаренные электроны. Их наличие было обнаружено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при разрушении полимеров. В зависимости от характера образующихся функциональных групп, радикалы могут проявлять донорные либо акцепторные свойства, т.е. служить центрами инъекции или захвата

электронов из граничного слоя на поверхности металла (ППГС). Этим будет определяться знак трибоЭДС.

С квантовомеханической точки зрения, связанные с радикалами состояния наиболее близко к локализованным молекулярным состояниям ввиду малого перекрытия их волновых функций. Этот же факт свидетельствует о малой вероятности процессов обмена зарядами между радикалами и значительно большей величине соответствующего времени релаксации, характеризующее процесс обмена носителями заряда на ПС (радикалах) с объемом полимера. Оно определяется временем диэлектрической релаксации, $\tau_d = \varepsilon \rho_v$ пропорциональным удельному сопротивлению ρ_v (ε – диэлектрическая проницаемость полимера) [7–9]. Известно, что величина τ_d для полимеров меняется в пределах $\tau_d \sim 10^6 - 10^2$ с. Соответствующее значение для полупроводников, в частности, для ППГС на поверхности металлического контртела существенно меньше и составляет порядка $10^{-3} - 10^{-13}$ с [10, 11].

Таким образом, качественные аспекты механизма электризации металлополимерного узла трения можно представить следующим образом. Образующиеся на поверхности полимера в процессе трибодеструкции радикалы в моменты тесных контактов с металлическим контртелом обмениваются носителями заряда (электронами и дырками) с ППГС. Природа радикалов и их поверхностная плотность определяются режимом трения и внешней средой. Обладая высокой химической активностью, радикалы могут вступать в реакции с газовой фазой, либо смазкой. В результате могут возникать вторичные радикалы с другими донорно-акцепторными свойствами. Этим, в частности, можно объяснить изменение знака трибоЭДС наблюдаемое при работе фрикционного узла в смазке.

Что касается методик измерения разности потенциалов на трибоконтакте, то все они, за редким исключением, имеют недостаток, который заключается в том, что съем заряда осуществляются с помощью щетки. Во-первых, щетка сама является источником трибоЭДС, а во-вторых, разность потенциалов между щеткой и полимерным контртелом не отражает истинной разности потенциалов. В этой связи нами разработана методика изменения трибоЭДС без применения щетки на основе эквивалентной схемы замещения металлополимерной пары трения и проведены исследования процесса трибоэлектризации полимерных материалов.

В результате исследований установлено, что эпоксидная смола ЭД-20, поликарбонат, капрон, полкарбонат имеют положительный трибозаряд, а фторопласт. ПЭНД, полихлорвинил, полистирол – отрицательный. Кроме того, показано, что при совмещении разнополярных полимерных материалов (эпоксидная смола с полиэтиленом и эпоксидная смола с фторопластом), а также при добавлении в состав пластмассы электропроводящих наполнителей (графит, кокс) уровень электризации композиционного полимерного материала уменьшается. Это согласуется с данными работы Ш.М. Билика и В.П. Цуркана и объясняется частичной компенсацией электрических зарядов противоположного знака, образующихся на поверхности пластмассы при трении, и интенсивным отводом заряда за счет увеличения электропроводности пластмассы [3]. Кроме того, наши расчеты параметров двойных электрических слоев в приближении плоского конденсатора говорят о том, что в зоне трения металлополимерных пар разности потенциалов между контртелами достигают величины порядка сотен вольт.

Таким образом, представляется возможным направленно регулировать величину и знак трибозаряда путем подбора компонентов полимерной композиции или изменения химического состава отвердителя.

В связи с тем, что температурный фактор является определяющим при трении металлополимерных сопряжений, нами было исследовано влияние температуры на трибоэлектризацию [12]. С целью установления такого влияния разработаны и сконструированы приспособления, позволяющие менять температуру как в сопряжении металл-пластмасса, так и отдельно полимера или металла при неизменных остальных параметрах – нагрузки, скорости и коэффициента взаимного перекрытия. Показано, что с повышением температуры от 293 до 393 К контактная разность потенциалов для электроположительных полимеров (капрон, эпоксидная смола) снижается, а для электроотрицательных – увеличивается, стремясь к инверсии знака заряда. Влияние температуры, как показывают наши расчеты, обусловлено изменением плотности поверхностных состояний, адсорбционно-десорбционных процессов и повышением объемной и поверхностной проводимости полимера.

Наши исследования показали, что при подаче на пластмассу положительного потенциала от внешнего источника по отношению к сопряженному металлическому контртелу износ его в 2...3 раза выше, чем при отрицательном. Такое влияние знака и величины потенциала на износ стали объясняется усилением или торможением процесса наводороживания стального тела трения электрическим полем. Отличия же износов пластмассовых образцов при различном направлении электрического поля в зоне трения обусловлены более интенсивным окислением полимерного образца, подключенного к положительному полюсу источника питания, что приводит к усилению деструктивных процессов и, как следствие, к повышению износа.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00116).

Литература:

1. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. М.: Машиностроение, 1986, 359 с.
2. Постников С.Н. Электрические явления при трении и резании металлов. Горький: Волго.-Вят. кн. изд-во, 1975. 280 с.
3. Билик Ш.М., Цуркан В.П. Влияние трибоэлектричества на антифрикционные свойства пар трения металл-пластмасса // Применение материалов на основе пластмасс для опор скольжения и уплотнений в машинах. М.: Наука, 1968. С. 46-48.
4. Миронов В.С., Климович А.Ф. Электрические явления при трении полимеров. 1. Некоторые закономерности и роль процессов электризации // Трение и износ. 1985. Т. 6, № 5. С. 796-806; 2. Кинетика электризации // Трение и износ. 1985. Т.6, № 6. С. 1026-1033.
5. Сажин Б.И. и др. Электрические свойства полимеров. М.; Л.: Химия, 1970. 366 с.
6. Губанов А.И. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 250 с.
7. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. М.: Мир, 1969. 172 с.
8. Blok H. The flash temperature concept // Wear. 1963. V. 6. P. 483-494.
9. Jaeger J.C. Moving sources of heat and the temperature at sliding contacts // Proc. R. Soc. 1942/ V. 56. P. 203-224.
10. Popov V.L., Fischersworing-Bank A. Thermisch-mechanische Instabilität in Reibkontakten // Tribologie und Schmierungstechnik. 2008. Bd. 55, H. 5. Pp. 9-11.
11. Бойко Н.И., Фисенко К.С. Исследование качества поверхности наплавленного металла цилиндрической детали обработанной в горячем состоянии // Инженерный вестник Дона, 2012, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2012/746
12. Бабенко Ф.И., Сухов А.А., Федоров Ю.Ю., Саввинова М.Е. Влияние факторов холодного климата на прочность и трещиностойкость дисперсно-армированных термопластов // Инженерный вестник Дона, 2011, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/551

References:

1. Bakli, D. Poverkhnostnie yavleniya pri adgezii i frktsionnom vzaimodeistvii [Surface effects in adhesion and friction interaction]. – M., Mashinostroeniye, 1986, 359 p.
 2. Postnikov, S.N. Elektricheskie yavleniya pri trenii i rezanii metallov [Electrical phenomena in friction and cutting metals]. Gorkiy: Volgo-Vyat. kn.
-

Izdatel'stvo, 1975, 280 p.

3. Bilik, Sh.M., Tsurkan V.P. Primeneniye materialov na osnove plastmass dlya opor skol'zheniya i uplotneniy b mashinakh. M.: Nauka, 1968. PP. 46-48.
4. Mironov, B.S., Klimovitch A.F. Elektricheskiye yavleniya pri trenii polimerov [Electrical phenomena in friction polymer]. 1. Nekotorig zakonornosti i rol' protsessov elektrizatsii [1. Some of the patterns and the role of processes of electrification]. Treniye i iznos. 1985. T. 6, № 5. C. 796-806; 2. Kinetika elektrizatsii [2. Kinetics of electrification]. Treniye i iznos. 1985. T.6, № 6. P. 1026-1033.
5. Sajhin, B.I. et. Elektricheskiye svoistva polimerov [Electrical properties of polymers]. M.; L.: Khimiya, 1970. 366 p.
6. Gubanov, A.I. Kvantovo-electronnaya teoriya amorfnykh poluprovodnikov [Quantum electron theory of amorphous semiconductors]. M.; L.: Izd-vo AN SSSR, 1963. 250 p.
7. Mott, N. Electroni v neuporyadochennykh strukturakh [Electrons in disordered structures]. M.: Mir, 1969. 172 p.
8. Blok H. The flash temperature concept/ Wear. 1963. V. 6. P. 483-494.
9. Jaeger J.C. Moving sources of heat and the temperature at sliding contacts. Proc. R. Soc. 1942/ V. 56. P. 203-224.
10. Popov V.L., Fischersworing-Bank A. Thermisch-mechanische Instabilität in Reibkontakten. Tribologie und Schmierungstechnik. 2008. Bd. 55, H. 5. Pp. 9-11.
11. Boyko N.I., Fisenko K.S. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2012/746
12. Babenko F.I., Suhov A.A., Fedorov Ju.Ju., Savvinova M.E. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2011, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/551