

Гедзюк Т.В.Хмельницький національний університет,
м. Хмельницький, Україна**АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ САМООРГАНІЗАЦІЇ
В УМОВАХ ГРАНИЧНОГО ТЕРТЯ****Вступ**

Однією з не до кінця вирішених проблем трибології є спроба детально пояснити молекулярний механізм взаємодії частинок трибологічно активних компонентів мастильних матеріалів (ММ) між собою та з твердими поверхнями. Через «пробіли», що знаходяться в сучасних теоріях будови граничних шарів, неможливо за допомогою традиційних математичних методів створити узагальнену модель граничного шару.

Постановка завдання

Проаналізувати сучасний стан теорії молекулярної будови граничного мастильного шару та пояснити можливості самоорганізації трибосистем, що працюють в умовах граничного тертя, на основі аналізу хімічних механізмів станів трибосистеми.

Виклад основного матеріалу

Відомо два основні механізми дії трибологічно активних присадок, в присутності яких може утворюватися граничний змащуючий шар при терті ковзанні та в процесі різання: адсорбційний (фізико-хімічний) процес і хімічна поверхнева реакція. Адсорбція молекул присадок відіграє суттєву роль в процесі тертя, так як створює необхідну підвищену концентрацію молекул присадок в зоні тертя.

Граничний мастильний шар – тонка структура, яка формується зі змащуючого середовища на тонкій поверхні. Процес утворення граничного мастильного шару відбувається в два етапи: спершу – адсорбція; потім – молекулярна організація (полімолекулярна фізична адсорбція з елементами впорядкування).

В теперешній час одними з найвідоміших є дослідження явища молекулярної організації в граничному змащуючому шарі Березіної Є.В., Годлевського В.А., Усольцева Н.В., Волкова А.В., Кузнецова С. А. Вони вважають [1,2], що сприятливим фактором для тертя є структурна впорядкованість присадок на поверхні, тобто формування епітропних мезофаз. Термотропні системи структуруються в певних діапазонах температур, а ліотропні – у відповідних діапазонах концентрацій. У випадку водо- і маслорозчинних трибоактивних присадок в основному відбувається ліотропний мезоморфізм [3].

Мастильна дія зумовлюється граничним змащуванням при малих контактних температурах і хімічним змащуванням – при високих температурах [4]. Ці дві взаємодоповнюючі функції мастильного матеріалу можуть забезпечувати відповідно два типи трибологічних присадок, що входять до їх складу. Перший тип – це поверхнево активні речовини (ПАР) з добре вираженою здатністю до адсорбції. Другий тип присадок діє через деструкцію молекули з наступним формуванням пасиваційних шарів хімічної природи.

Березіна Є. В., Годлевський В. А. і Усольцева Н. В. запропонували такий тип присадок, в якому були б обидві вищеперечислені якості, тобто присадки змогли б забезпечувати при різних температурних режимах обробки матеріалів той чи інший механізм мастильної дії. В якості таких присадок вони використали водорозчинні мідні комплекси фталоціаніну (CuФц) з бічними фрагментами різного складу. Похідні фталоціаніна – це гетероциклічні органічні сполуки, в яких великі пласкі молекули зі слабкими міжмолекулярними зв'язками.

Трибологічні характеристики водних розчинів досліджуваних присадок визначалися для двох різних випадків: а) тертя-ковзання на трибометрі ТАУ-1 (схема палець-диск) і б) при свердлінні отворів діаметром 5 мм і глибиною 6 мм швидкоріжучим сердлом в сталі 45 на динамометричному стенді.

Під час дослідження бінарних розчинів (неонол+вода) виявили, що існує певний діапазон концентрацій, коли відбувається перехід системи в гелеподібний стан, коли не можливо виміряти коефіцієнт поверхневого натягу. Екстремуми на ізотермах поверхневого натягу відповідають перебудовам надмолекулярних сполук. На границі поділу знаходиться розчин – повітря адсорбується не на окремі молекули, а на їх асоціати. Висока поверхнева активність в деякому діапазоні концентрацій пояснюється тим, що поверхня розчину заповнюється асоціатами молекул Фц-сполук.

Трибологічні характеристики сполук, що досліджувалися, визначаються концентрацією і природою Фц-сполук. Фц 3 є більш ефективним при терті ковзанні, що пояснюється формуванням змішаних надмолекулярних агрегатів. В розчинах ПАР працює як агент, що створює граничний мастильний шар при малих концентраціях і впливає на об'ємну структуру розчину. Додаток Фц-сполук впливає як на міжмолекулярні взаємодії в об'ємі, так і на поверхневі процеси.

Додавання Фц-сполук значно нівелює стрибок в'язкості в зоні гелеутворення ПАР, що позитивно впливає на змащуючий ефект при різанні. Пік збільшення в'язкості гелеподібного неоніла пов'язаний з виникненням мезофази. В об'ємі виникають неоднорідності, причинами яких можуть бути молекули Фц-сполук. Додавка даних молекул згладжує пік збільшення в'язкості, змінюється текстура мезофази разом з реологічними властивостями; при різанні покращується мастильна дія в цьому діапазоні концентрацій.

Співставлення кривих течії розчинів неонілів свідчить про структурні відмінності. Вчені виділили область, в якій реалізуються текучість, близька до ньютонівської, і область різкого зниження в'язкості за рахунок руйнування структури (неньютонівська текучість). Можна відмітити критичну поведінку, пов'язану з лавиноподібним зростанням в'язкопружних властивостей. Зона гелеутворення, виявлена для розчинів ПАР, знижує коефіцієнт тертя ковзання в гідродинамічному режимі за рахунок збільшення в'язкості. Можна припустити, що при різанні, гелеутворення – це негативний фактор, оскільки підвищення в'язкості відіграє гальмуючу роль для кінетики формування граничного мастильного шару.

Березіна Є. В., Годлевський В. А. і Усольцева Н. В. констатували, що на поверхневі властивості досліджуваних присадок впливають як процеси асоціації дискотичних амфіфілів, так і фазові переходи у цих ліотопних системах. З найбільшою ймовірністю утворення згаданих молекулярних агрегатів буде відбуватися на поверхні металу, що і буде зумовлювати мастильну активність присадки [1].

В останні роки внаслідок швидкого прогресу обчислювальної техніки інтенсивно розвивається комп'ютерне моделювання молекулярної структури речовини [5]. Складність задачі суттєво збільшується зі збільшенням числа атомів в молекулі. Незважаючи на це з'явилися пакети програм, які дозволяють розраховувати конфігурацію досить складних органічних молекул і молекулярних агрегатів. В зв'язку з їх появою, з'явилась можливість використовувати ці програмні продукти для модельного розрахунку процесу адсорбції в трибосистемі.

Мастильна трибосистема в узагальненому, спрощеному модельному вигляді являє собою схему, що включає в себе як мінімум п'ять шарів: "об'ємний" шар мастильного матеріалу (ММ), дві твердих поверхні та два адсорбційних шари. Під час тертя елементи цієї конструкції піддаються зсуву, що сприяє безперервній перебудові та самоорганізації молекул в шарах мастильного матеріалу. Модель мастильного шару слід розробляти по принципу "від простого до складного".

1. Модель одиначної молекули ММ.
2. Модель ділянки твердої поверхні.
3. Модель "молекула ММ + тверда поверхня".
4. Модель неадсорбованої ділянки однотипних молекул ММ.
5. Модель адсорбованого моношару групи молекул ММ на твердій поверхні.

6. Полішарова модель "полімолекулярного" адсорбційного шару з виходом за межі граничного шару (адсорбційного об'єму) в зону гідродинамічної частини шару.

На початкових етапах моделювання слід приймати певні обмеження та припущення:

- а) розглядати шар, що складається з молекул лише одного виду;
- б) нехтувати хемосорбцією;
- в) припустити що температура постійна і нехтувати температурним градієнтом;
- г) обмежитися відносно невеликою кількістю молекул адсорбату.

Модельні об'єкти спершу потрібно будувати "в статистиці" і лише потім ці віртуальні системи можна буде приводити в рух (вводити поля швидкостей, напружень). Лише на цій стадії можливе отримання змістовної трибологічної інформації (напр. коеф. тертя).

Групою російських вчених [2] були здійснені спроби побудови моделей граничного змащуючого шару на площині, яка складається з атомів заліза, де поверхнево-активний адсорбат являв собою попередньо оптимізований кластер з 30 молекул метанолу. В якості ПАР обрали спирт з найменшим розміром молекули. Розрахунки виконувались за допомогою програми Nureg Chem [6]. Оптимізація проводилась до тих пір, поки не задовільнилася умова: градієнт RMS менше величини, встановленої користувачем. Програма Nureg Chem використовується для геометричної оптимізації і розрахунку однієї координатної точки. Нуль градієнта RMS структури – це локальний мінімум або точка стійкості в потенціальній енергії поверхні (це не обов'язково найменша енергія).

За допомогою цієї програми обчислюють окремо повну енергію кластеру і мастильного шару. Різниця суми енергій мастильного шару і кластера окремо з енергією кластера після його злиття з шаром, дає енергію, поглинуту або виділену в результаті об'єднання. Ця розрахункова енергія може бути прийнята в якості розрахункової оцінки енергії адсорбції мастильного компоненту по відношенню до поверхні тертя [2].

А. С. Кужаров, С. Б. Булгаревич і К. Кравчик проводили трибологічні випробування на трибометрі TR-2 [7], з парою тертя сталь 45 – сталь 45, площа контакту 2×1 мм², швидкість відносного

ковзання – 1,0 м/с, температура – $20 \pm 0,1$ °С. В якості ММ використовували високоякісні мастила Hipol-15, ZC-90 і Spirax 80.

Вивчення реальних ММ дозволило встановити, що при збільшенні навантаження залежність сили тертя від навантаження має складний характер з рядом максимумів і мінімумів, кількість яких залежить від ступеня легування ММ, чим більше присадок в мастилі, тим більше біфуркаційних точок спостерігається на експериментальних кривих. Таку поведінку можна пов'язати з переходом трибологічної системи з одного стаціонарного стану в інший, що характеризується різними послідовними трибохімічними реакціями, що забезпечують модифікацію поверхні тертя.

Зміна електричного опору фрикційного контакту однозначно корелює зі зміною сили тертя в проведених дослідах. Отримані результати свідчать про те, що по мірі зростання навантаження в зоні тертя і в залежності від умов функціонування трибосистеми утворюються або різні по своїй хімічній природі граничні шари, або суттєво змінюється товщина граничного шару. Оскільки електричний опір контакту нелінійно зв'язаний з товщиною плівки що розділяє контактуючі поверхні, то результати експерименту свідчать лише про зміни в граничному шарі, але не про конкретний характер цих змін [8].

На основі результатів трибологічних досліджень можна судити про процеси самоорганізації в умовах граничного тертя. Структура і властивості граничного шару в процесі тертя не залишаються незмінними. В місцях фактичного контакту вони інші, ніж на решті поверхні тертя. Тому трибологічна система є гетерогенною і, як мінімум, двохкомпонентною, якщо під компонентами розуміти збуджений і незбуджений стан речовини в зоні контакту. Саме це дає змогу стверджувати, що механізми хімічної дисипації механічної енергії, яка безперервно підводиться, відіграють значну роль в процесі самоорганізації.

Додатково до хімічного каналу енергетичного скидання в досліджуваних трибосистемах, вчені припустили, що збуджений тертям граничний шар під орієнтуючою дією поверхні і відносного руху являє собою квазірідину, яка містить в своєму складі фрагменти незбудженого шару. Впорядкування цих фрагментів (полімолекулярних агрегатів) за рахунок орієнтації в градієнтному потоці [9] при відносному русі тіл що труться приводить до орієнтаційно-впорядкованої структури граничного шару, що в трибологічному експерименті проявляється як зменшення опору руху (зниження сили тертя), а самий перехід в новий стаціонарний стан з локальною мінімізацією сили тертя є ні що інше, як фіксація в реальному масштабі часу процесу самоорганізації в умовах граничного тертя.

В момент переходу з одного стаціонарного стану в інший і товщина плівки і її енергонапруженість змінюються стрибком. Після такого переходу суттєву роль починають відігравати трибохімічні реакції модифікації поверхні тертя, так як трибосистема намагається максимально зменшити безперервно ростуче в даному експерименті її енергетичне збурення. Різні канали такого енергетичного скидання забезпечуються багатокомпонентним складом досліджуваних мастил, що дає змогу для протікання різних хімічних реакцій і, відповідно, призводить до різних складів і властивостей граничних шарів в різних стаціонарних станах. Кожен з цих станів в умовах граничного тертя можна розглядати як окреме елементарне трибологічне явище [7], пов'язане з певною сукупністю трибохімічних реакцій, а точки переходу між ними як біфуркаційні точки в ході еволюції самоорганізації трибосистеми.

Дослідження механізму граничного змащування проводили Ахматов А.С., Райко М.В., Крагельський І.В., Аксьонов О.Ф., Матвієвський Р.М., Єлін Л.В., Костецький Б.І. та інші.

Механізм граничного тертя і змащування є досить складною сукупністю процесів і залежить від великої кількості факторів, а при нормальному терті саморегулюється. Костецький Б.І. [10] склав функціональну схему протікання процесів при нормальному граничному терті (рис. 1).

Динамічна рівновага руйнування і відтворення вторинних структур і існування надійної змащуючої плівки забезпечуються при виконанні всіх умов, наведених у функціональній схемі.

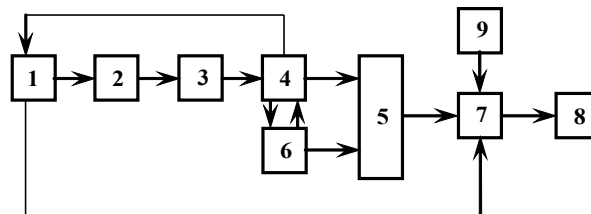


Рис. 1 – Схема протікання процесів при нормальному терті:

- 1 – стійкий граничний шар; 2 – деконцентрація напружень;
 3 – поверхнева локалізація пластичних деформацій; 4 – активізація поверхневого шару;
 5 – відновлення вторинних структур; 6 – насичення шару мастилом компонентами з газового середовища;
 7 – фізико-хімічно-механічне розділення; 8 – динамічна рівновага руйнування і відновлення вторинних структур;
 9 – газогідродинамічний шар

У Крагельського І.В., Добичіна М.М., Комбалова В.С., Алексєєва Н.В., Буше М.А., Карасіка І.І., Гаркунова Д.І., Ахматова А.С., Розенберга Ю.А., Гітиса Н.В., Шахновського М.І., Фукса Г.І., Матвієвського Р.М., Буяновського І.А., Комбалова В.С. досить різні уявлення про механізм граничного змащування, хоча більшість з них вважають, що при граничному терті велику роль відіграють процеси руйнування і відновлення мастильної плівки в точках контакту, а швидкість їх відновлення повинна бути не нижче за швидкість руйнування [11 - 21].

Швидкість відновлення граничної мастильної плівки залежить від механізму подачі мастила. Тому досить важливим є вивчення просторочасових факторів на утворення-руйнування контактних мастильних граничних шарів.

Висновок

В статті проаналізовано сучасний стан теорії молекулярної будови граничного мастильного шару, пояснюється можливість самоорганізації трибосистем, що працюють в умовах граничного тертя.

Література

1. Березина Е.В. Явления надмолекулярной организации в граничном смазочном слое / Е.В. Березина, В.А. Годлевский, Н.В. Усольцева // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2007. – № 4. – С. 30-36.
2. Молекулярное моделирование граничного смазочного слоя / Е.В. Березина, А.В. Волков, В.А. Годлевский, С.А. Кузнецов // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2009. – № 2. – С. 3-8.
3. Усольцева Н.В. Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура / Усольцева Н.В. – Иваново: Ивановский гос. университет, 1994. – 220 с.
4. Смазочные материалы. Антифрикционные и противоизносные свойства. Методы испытаний: Справочник / [Р.М. Матвеевский, В.Л. Лашхи, И.А. Буяновский и др.]. – М. : Машиностроение, 1989. – 224 с.
5. Haile J.M. Molecular Dynamics Simulation: Elementary methods / Haile J.M. – J. Wiley&Sons, 1997. – 489 p.
6. HyperChem Release 7.0 for Windows. Reference Manual.
7. Кравчик К. Трибологическая идентификация самоорганизации при трении со смазкой: дис. ... доктора техн. наук : 05.02.04 / Кшиштоф Кравчик. – Ростов-на-Дону, 2000. – 280 с.
8. Молекулярные механизмы самоорганизации при трении. Часть V. Самоорганизация в условиях граничного трения / А.С. Кужаров, С.Б. Булгаревич, А.А. Кужаров, К. Кравчик // Трение и износ. – 2002. – Т. 23, № 6. – С. 645-652.
9. Молекулярные механизмы самоорганизации при трении. Часть II. Ориентационная упорядоченность поддерживающего слоя при самоорганизации в гидродинамическом режиме трения / А.С. Кужаров, С.Б. Булгаревич, А.А. Кужаров, К. Кравчик // Трение и износ. – 2001. – Т. 22, № 2. – С. 173-179.
10. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах / Костецкий Б.И. – К.: Техніка, 1970. – 396 с.
11. Крагельский И.В. Основы расчетов на трение и износ / Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. – М. : Машиностроение, 1977. – 526 с.
12. Алексеев Н.В. Экспериментальное исследование «пленочного голодания» при трении твердых тел / Н.В. Алексеев, Н.А. Буше, И.И. Карасик // Проблемы трения и изнашивания. – 1982. – Вып. 21. – С. 64-73.
13. Гаркунов Д.И. Триботехника / Гаркунов Д.И. – М. : Машиностроение, 1985. – 424 с.
14. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения / Ахматов А.С. – М.: Гос. изд-во физ. - мат. л-ры, 1963. – 472 с.
15. Розенберг Ю.А. Влияние смазочных масел на долговечность и надежность деталей машин / Розенберг Ю.А. – М.: Машиностроение, 1970. – 315 с.
16. Крагельский И.В. О природе заедания при сухом и граничном трении / И.В. Крагельский, Н.М. Алексеев, Л.Е. Фисун // Трение и износ. – 1980. – Т. 1, № 2, – С. 197-208.
17. Келле В.В. Расчетная оценка условий «пленочного голодания» в узлах трения при адсорбционном и хемосорбционном механизме восстановления пленок / В.В. Келле, И.В. Крагельский, Н.В. Гитис // Проблемы трения и изнашивания. – Киев, 1982. – Вып. 21. – С. 3-10.
18. Возможность применения метода акустической эмиссии для оптимизации микрорельефа поверхностей трения / И.В. Крагельский, В.М. Цавелин, Н.В. Гитис, Г.А. Сарычев, М.И. Шахновский // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, № 5. – С. 773-778.
19. Фукс Г.И. Адсорбция и смазочная способность масел / Фукс Г.И. // Трение и износ. – 1983. – Т. 4, № 3. – С. 398-414.
20. Матвеевский Р.М. Противозадирная стойкость смазочных сред при трении в режиме гранич-

ной смазки / Матвеевский Р.М., Буяновский И.А., Лазовская О.В. – М. : Наука, 1978. – 192 с.

21. Комбалов В.С. К вопросу нормирования протяженности фактического контакта и шага микроканалов поверхностей с частично-регулярным микрорельефом (ЧРМР) / В.С. Комбалов, М.В. Зайцев // Трение и износ. – 1992. – Т. 13, №1. – С. 110-115.

Надійшла 01.11.2011