

УДК 541.182.022:532.135

Е. В. Берёзина, М. Н. Корсаков, А. С. Павлов

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

PHASE STATE OF LUBRICANT COMPOSITES

Ивановский государственный университет
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: elena_berezina@mail.ru

Наличие в смазочной среде упорядоченных супрамолекулярных структур ведет к повышению возможности самоорганизации граничных смазочных слоев. Поляризационная микроскопия позволяет наблюдать подобные эффекты в растворах смазочных веществ, что дает возможность выявить особенности явления объемной структуризации мезогенов.

Ключевые слова: *трибологическая активность, поляризационная микроскопия, смазочный слой, смазочный материал, фазовое состояние.*

Presence of the ordered supramolecular structures in the lubricant environment leads to the increase of self-organization of boundary lubricant layer. The polarizing microscopy allows to observe such effects in solutions. It allows to reveal the peculiarities of mesogen volume structuring effects.

Key words: *tribological activity, polarizing microscopy, lubricant layer, lubricant material, phase state.*

Создание трибологически эффективных и экологически безопасных смазочных материалов (СМ) позволяет уменьшить энергозатраты при трении, замедлить изнашивание трибосопряжений и металлорежущего инструмента, повысить производительность технологических процессов, уменьшить вредное влияние на окружающую среду и персонал. Выбор трибоактивных присадок для СМ в большинстве случаев происходит эмпирически.

Теория строения и процесса формирования смазочного слоя к настоящему времени развита слабо, в особенности это применимо к процессам экстремального трения. Нами развиты новые представления о формировании граничного смазочного слоя с учетом молекулярного строения и надмолекулярной самоорганизации трибоактивных компонентов СМ в наноразмерном масштабе. Кроме того, в исследовании применяются методы компьютерного моделирования, позволяющие оптимизировать работу по изучению физико-химических основ смазочного действия и созданию новых СМ.

Явления саморганизации трибосистем впервые в широком термодинамическом аспекте рассматривались Л. Б. Бершадским [1]. Подход, связанный с рассмотрением трибосистемы как диссипативной термодинамической системы, развивал Д. Тейбор [2]. Под надмолекулярной самоорганизацией (структурированием) смазочного слоя понимается возникновение упорядоченных, надмолекулярных структур в объеме слоя и на поверхности, которые являются результатом действия межмолекулярных сил внутри СМ под влиянием силового поля поверхности и под действием внутрислойовой сдвиго-

вой деформации. Проблема надмолекулярной самоорганизации смазочного слоя была изучена в работах А. Кравчика, который предложил концепцию структурных превращений смазочной среды в зоне трения [3].

Анализ литературы по применению мезогенных соединений в качестве трибоактивных присадок (Б. И. Купчинов, Н. В. Усольцева и др.) дает возможность предполагать, что благоприятным фактором является структурная упорядоченность молекул мезогенных присадок на трущейся поверхности, т. е. формирование *эпитропных мезофаз* [4, 5]. К формированию таких мезофаз склонны соединения, являющиеся термотропными или лиотропными мезогенами. Использование в смазочных композициях в качестве присадок жидких кристаллов обусловлено полифункциональностью их действия – полезным сочетанием антифрикционных, противоизносных, противозадирных свойств.

В настоящей работе были исследованы в качестве смазочных сред водные растворы коллоидных ПАВ и некоторых гетероциклических соединений дискотического типа, а также пластичные смазочные материалы (ПСМ) с мелкодисперсными твердыми трибоактивными присадками органической природы.

Наличие упорядоченных надмолекулярных структур смазочной среды обуславливает повышенную склонность к самоорганизации граничного смазочного слоя в объеме и на поверхности. Эффекты объемного структурирования в растворах позволяет наблюдать поляризационная микроскопия, что позволяет использовать данную методику для ряда смазочных материалов и проследить связь структуры смазочного материала с его триботехническими свойствами.

Нами получены микрофотографии слоев, формируемых трибоактивными присадками в твердом состоянии на опорной поверхности в проходящем свете, свидетельствующие, что молекулы и ассоциаты растворов некоторых исследуемых присадок в силу особенностей своего химического строения способны формировать на твердой поверхности упорядоченные слои (рис. 1). Некоторые исследуемые присадки проявляют лиотропный мезоморфизм в водных системах.

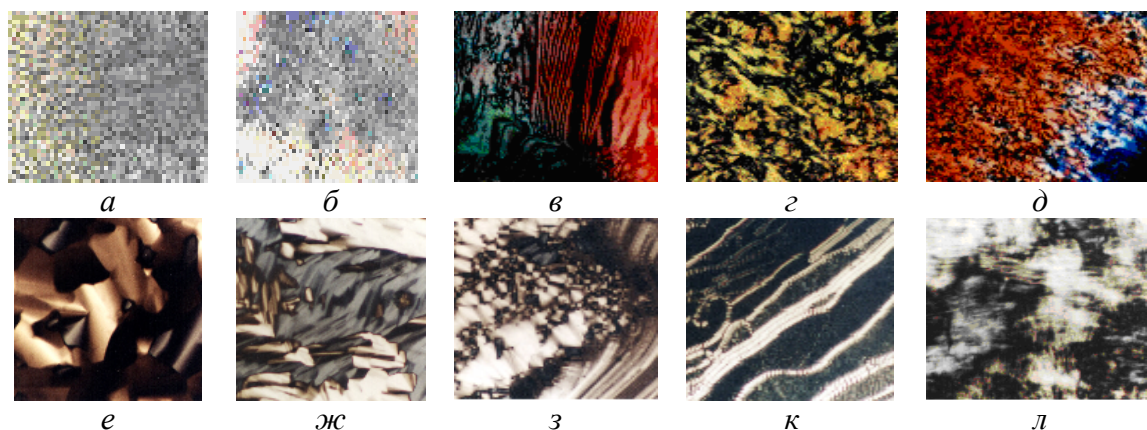


Рис. 1. Микрофотографии текстур СМ и их компонентов:

а, б – трибоактивные присадки-соединения в твердом состоянии на опорной поверхности в проходящем свете; *в, г, д* – водные растворы трибоактивных присадок в поляризованном свете; *е, з* – бинарные системы (ПАВ – вода);
ж, к, л – тройные системы (вода – ПАВ – присадка)

Определение температурно-концентрационного района существования мезофазы в растворах ПАВ показало, что имеется область формирования мезофазы, значи-

тельно сдвинутая в высоко концентрированный диапазон, что свидетельствует об особенностях структурообразования и формирования надмолекулярных ансамблей за счет различия в структуре молекул.

Молекулы трибоактивных присадок органических соединений проявляют склонность к ассоциации: на границе раздела фаз адсорбируются не отдельные молекулы, а их ассоциаты. Ассоциаты молекул трибоактивных присадок могут располагаться двумя способами (рис. 2, а, б). В области малых концентраций происходит согласованная переориентация ассоциатов, это приводит к скачку σ . Ассоциаты при ориентации по способу (рис. 2, б) располагаются более плотно, что позволяет адсорбировать дополнительное количество вещества на поверхности. Зависимость коэффициента трения от концентрации и молекулярной структуры присадки связана со структурными переорientsиями надмолекулярных ассоциатов (рис. 3).

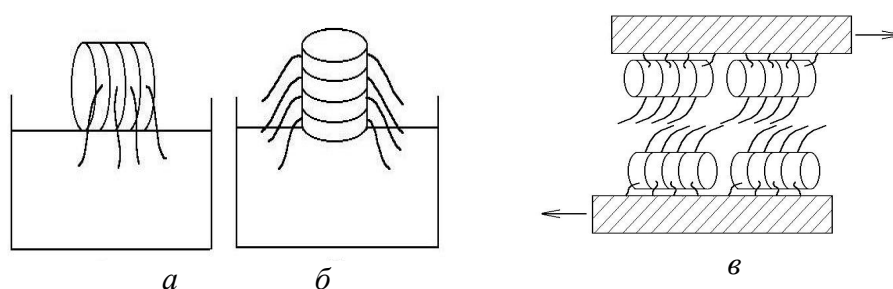


Рис. 2. Модели расположения ассоциатов молекул дискотической присадки на поверхности раствора (а, б); в – структура граничного слоя, формируемого трибоактивной присадкой на сопряженных поверхностях трения

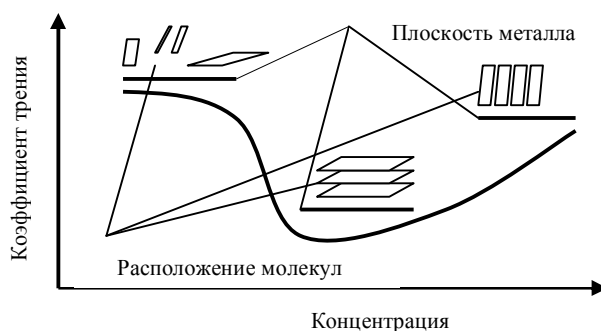


Рис. 3. Схема переориентации дискотических молекул в адсорбционном слое в зависимости от концентрации Гц-соединений

Молекулы трибоактивных присадок органических соединений взаимодействуют по типу плоскость – плоскость. В модельной системе, содержащей мезоморфный компонент, надмолекулярный ансамбль (в виде столбца или типа стопки монет) за счет полярных заместителей располагается, вероятно, длинной осью молекул вдоль поверхности металла, обеспечивая скольжение столбцов один относительно другого. При повы-

шении концентрации вероятно переориентация этих столбцов. Как правило, присадки, проявляющие в объеме мезоморфное состояние, улучшают трибологические свойства СМ эффективнее, чем присадки, не обладающие мезоморфными свойствами.

Была определена взаимосвязь между физико-химическими и триботехническими характеристиками исследуемых составов. При первоначальном накоплении присадки в граничном слое, адсорбция происходит по механизму, аналогичному тому, который изображен на рис. 2. При адсорбции (рис. 2, в) боковые заместители молекулы производного фталоцианина, с одной стороны, прочно удерживают ассоциаты на металлической поверхности. С другой стороны, они создают гибкий «ворс», обеспечивающий легкое скольжение, подобно классическим ПАВ. При больших концентрациях происходит перестройка структуры граничного слоя – плоскости молекул трибоактивных присадок в ассоциатах оказываются параллельны поверхностям трения.

Методом поляризационной микроскопии оценивали фазовое состояние и температуры фазовых переходов мезоморфных структур пластичных смазочных материалов (ПСМ) (рис. 4). Выяснилось, что способность к образованию мезофазы у исследованных пластичных смазочных материалов наблюдается без приложения нагрузки. Анализ поляризационных исследований пластичных суспензий показывает, что при введении мелкодисперсной твердой фазы изменяется структурный каркас ПСМ. Это может происходить при блокировке активных поверхностей частицами трибоактивных присадок. При этом у некоторых смазок отмечается агрегирование дисперсных частиц, приводящее к резкому уменьшению их анизотричности.

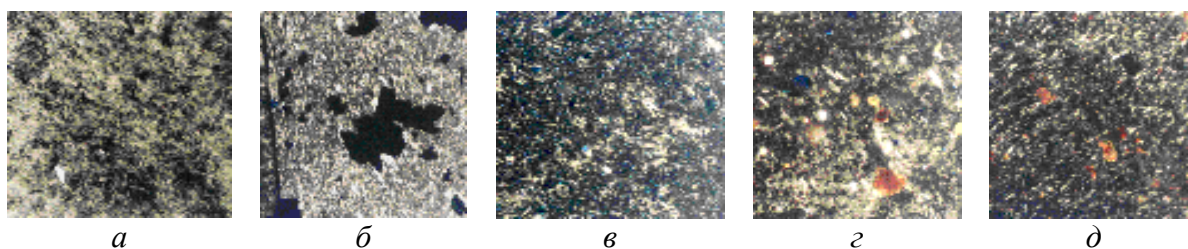


Рис. 4. Микрофотографии текстур СМ и их компонентов:
 а – Циатим-221, $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – Циатим-221 – графит, $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 в, г, д – Циатим-221– Гц-соединение, $T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $165\text{ }^{\circ}\text{C}$

Степень анизотричности оказывает существенное влияние на прочность связей в структурном каркасе. Возможно, при наличии в смазке трибоактивных присадок, особенно молекул с разветвленной протяженностью, большей интенсивности механического воздействия может соответствовать более высокая равновесная прочность. Мы считаем, что кинетика восстановления разрушенных связей (при действиях нагрузок) зависит от степени блокировки дисперсных частиц смазки частицами исследуемых соединений, различной на разных стадиях разрушения. Добавление трибоактивных соединений приводит к нарушению сплошной пространственной структуры, что может привести к улучшению триботехнических свойств, поскольку облегчается непрерывное обновление упорядоченной адсорбционной пленки на поверхности трения.

Отмечается также изменение формы волокон загустителя: от прямолинейной к разветвлённой, с одновременным уменьшением линейных размеров, что способствует увеличению подвижности молекул и облегчает приток молекул к поверхности для постоянного восстановления смазочной пленки.

Проводились поляризационные исследования при изменении температуры (рис. 4). Отмечается разобшение структурного элемента каркаса и ориентацией в поточке. На микрофотографиях отчетливо видно, что при увеличении температуры пластичные смазочные материалы с трибоактивными присадками приобретают либо более «гладкую» структуру, либо происходит разрушение микрочастиц и крупных ассоциатов, что должно привести к улучшению антифрикционных свойств и увеличить эффективность при использовании подобных смазок в узлах трения. Подобное разупрочнение напрямую связано с уменьшением коэффициента вязкости при введении в ПСМ трибоактивных присадок в определенном концентрационном диапазоне.

Главными физическими свойствами, определяющими область применения ПСМ, являются вязкость и термическая стойкость. Мерой термической стойкости смазок является температура каплепадения. Нами был обнаружен существенный сдвиг в термической стойкости ПСМ при введении в смазочный материал порошка органических трибоактивных соединений. Температура перехода в изотропную фазу (и, как следствие, сдвиг температуры каплепадения) увеличивается на 20 – 40 °С.

Раскрытие физико-химического механизма смазочного действия разнообразных трибоактивных компонентов – чрезвычайно непростая задача. Главная сложность ее состоит в принципиальной невозможности исследования смазочного слоя «in situ», что заставляет исследователей строить достаточно произвольные модели надмолекулярной организации граничного слоя смазочного материала, обоснованность которых сомнительна. Новые и весьма многообещающие возможности в этом направлении предоставляет быстрое развитие методов компьютерного молекулярного моделирования (молекулярно-динамическое моделирование), которое позволяет описывать не только отдельные молекулы, но и развитые молекулярные ансамбли, такие, например, как участки поверхностей, димеры, мицеллы и другие агрегаты. Учитывая, что эти пространственные модели строятся по принципу энергетической оптимизации, есть основания полагать, что результаты такого моделирования в большей мере соответствуют действительности, чем имевшие место ранее волонтаристские модели.

С ростом возможностей современной компьютерной техники быстро развиваются вычислительные методы позволяющие проводить виртуальные исследования микроскопического строения материальных объектов, их свойств и механических характеристик, прогнозировать свойства, проводить компьютерный подбор структуры из первых принципов, т. е. используя современные физические модели, учитывающие особенности атомно – молекулярного строения веществ. По современному определению «молекулярно – динамическое моделирование» – это метод виртуального описания микроскопического строения, некоторых энергетических свойств, а также закономерностей поведения во времени объектов атомно-молекулярного масштаба [6, 7].

В трибологии существуют две смежные задачи, для рассмотрения которых можно было бы применить описанные выше метод: это строение смазочного слоя в гидродинамическом режиме трения и структура пленок при граничной смазке. В первом случае это процесс, протекающий в объеме, во втором – на границе смазочного материала и твердой фазы.

Расчеты по анализу гидродинамического смазочного слоя проводились нами с помощью пакета программ для молекулярно-динамического моделирования *Hyper Chemistry*, который представляет собой наиболее развитый, быстрый и теоретически обоснованный на настоящий момент пакет программ. Для молекулярной оптимизации веществ был применен алгоритм *MM+*.

~~~~~

Схема молекулярно-динамического расчета молекулярной системы состояла из следующих шагов: 1) минимизация молекул – 100 – 500 шагов; 2) разогрев системы до 300 °К; 3) выход системы на равновесное состояние; 4) расчет молекулярно-динамической траектории, при прохождении которой система релаксирует. Запись координат проводится после каждого шага; по полученным траекториям можно анализировать поведение системы во времени. При выходе системы на равновесное состояние в конце траектории получают геометрические и энергетические параметры системы.

Анализ показал возможность демонстрации на модели, как ньютоновского, так и неньютоновского движений молекулярных слоев. Можно полагать, что появление детальных микроскопических данных по флуктуациям энергии и по флуктуационным данным приведут к выяснению уже давно поставленных вопросов: об энергии активации процессов в конденсированных телах, о так называемом компенсационном эффекте (связи предэкспонент с показателями экспонент в выражениях для скорости процессов), о предэкспонентах больцмановского типа и т. д. Отдаленным желаемым результатом такого рода расчетов и машинных экспериментов является расчетная оценка сопротивления сдвигу мезогенных систем, в которых внутрислойная надмолекулярная самоорганизация влияет на кинематику и динамику сдвигового процесса. Это позволило бы предсказывать свойства смазочных материалов на основе априорных данных.

Задача моделирования смазочного процесса в случае режима *границной смазки* является более сложной, поскольку требует рассмотрения молекулярной самоорганизации смазочного материала в условиях неоднородности, вызванной силовым градиентом твердой поверхности. В связи с этим, помимо объемного взаимодействия, нужно моделировать действие адсорбционных сил. Для условий трения с ограниченным доступом смазочного материала адсорбция является основным параметром, определяющим как образование, так и разрушение смазочного слоя. В этом контексте определение параметров адсорбционного взаимодействия в зоне трения всегда было затруднительным и требовало оценки из косвенных экспериментов. Так, недостатком микрокапиллярной теории [8] является тот факт, что для одной из важнейших характеристик трибологических свойств присадки – поверхностной активности принималась лишь ее косвенная оценка, полученная из изотерм поверхностного натяжения, полученных для межфазной границы «воздух – раствор». Предпринята попытка оценить этот параметр более точно, используя полные данные о составе и пространственном строении трибоактивной молекулы. С точки зрения построения математического описания, задача вычисления энергии адсорбции молекулы на поверхности является довольно сложной. Для выполнения поставленной задачи использовали программу *Chem3D Ultra* из пакета *ChemOffice 2005*. Для молекулярной оптимизации веществ был применен алгоритм *MM2*. В качестве модельных смазочных материалов принимали этанол и производные фталоцианина – представители палочкообразных и дискотических мезогенов соответственно.

С помощью данного пакета смоделирован кластер металлической поверхности. Далее, переходя от модели с одной поверхностью к модели с двумя поверхностями (щелевой зазор в паре трения), мы показали, что в результате варьирования расстояния между плоскостями можно повлиять и на величину энергии адсорбции, и на упорядоченность структуры граничного смазочного слоя. Кроме того, была сделана попытка решить задачу расчетной оценки адсорбционной активности молекулярных компонентов смазочного слоя, расположенных между двумя поверхностями трения, на основе описанного выше молекулярного моделирования процесса адсорбции. Были построены молекулярные упаковки исследуемых веществ, помещенных между двумя статическими поверхностями. В результате варьирования расстояния между плоскостями можно по-

~~~~~

влиять и на величину энергии адсорбции и на упорядоченность структуры граничного смазочного слоя.

Таким образом, нами продемонстрированы возможные подходы к моделированию трибосистем, основанные на компьютерных методах молекулярной динамики. Показано, что методы позволяют оценивать параметры адсорбции, надмолекулярной самоорганизации и течения смазочного материала как в условиях гидродинамической смазки, так и в граничном смазочном слое.

Список литературы

1. *Бершадский Л. И.* Структурная термодинамика трибосистем. Киев : о-во «Знание», 1990. 30 с.
2. *Tabor D., Winer W. O.* Silicone Fluids. Their Action as Boundary Lubricants // ASLE Transactions. 1965. № 8. P. 69 – 77.
3. *Кравчик К.* Попытка выявления самоорганизации динамических структур смазочной среды в зоне трения с использованием идеализированных моделей. <http://www.dstu.edu.ru>
4. *Усольцева Н. В.* Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново : Иван. гос. ун-т, 1994. 220 с.
5. *Купчинов Б. И., Ермаков С. Ф., Паркалов В. П. и др.* // Трение и износ. 1987. Т. 8. № 4. С. 614 – 619.
6. *Яновский Ю. Г., Никитина Е. А., Карнет Ю. Н. и др.* // Физическая мезомеханика. 2005. № 8. С. 61 – 75.
7. *Haile J. M.* Molecular Dynamics Simulation: Elementary methods. J. Wiley & Sons, 1997. 489 p.
8. *Годлевский В. А., Березина Е. В., Волков А. В.* // Тяжелое машиностроение. 2008. № 1. С. 30 – 32.

Поступила в редакцию 15.04.2010 г.