

УДК 621.891:22.753

Е. В. Березина, А. В. Волков, В. А. Годлевский, В. А. Левченко*

**ОПИСАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ И ВРЕМЕННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЧНОГО
СМАЗОЧНОГО СЛОЯ ИЗ МЕЗОГЕННОЙ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ**

**THE DESCRIPTION OF SPATIAL AND TEMPORARY
CHARACTERISTICS OF BOUNDARY LUBRICATION LAYER
FORMING FROM MESOGENIC ENVIRONMENT**

Ивановский государственный университет
153025 Иваново, ул. Ермака, 39

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Построено вероятностное математическое описание кинетики формирования граничного смазочного слоя из жидкой смазочной среды, содержащей трибоактивный адсорбирующийся компонент. В качестве модельной основы структуры слоя принято представление Дерягина-Левченко о полимолекулярном граничном слое. На основе предлагаемой кинетической модели показана возможность расчета характерного времени структурной самоорганизации слоя. Введен фактор скорости структурирования γ .

The stochastic mathematical description of boundary lubricant layer formations kinetic from liquid lubrication environment containing tribo-active adsorbting component was built. As a modeling basis of layers structure the «Derjagin-Levchenko» representation of polymolecular boundary layer was accepted. On the basis of offered kinetic model the possibility of characteristic time of layer structural self-organizing calculation was shown. The factor of structurization velocity was used.

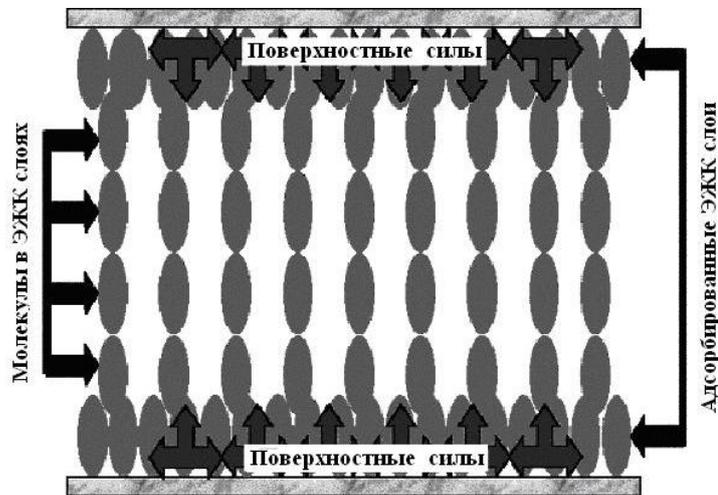
Ключевые слова: граничный смазочный слой, адсорбция, надмолекулярная самоорганизация, стохастическая модель.

Key words: boundary lubrication layer, adsorption, supramolecular self-organisation, stochastic model.

Эпитропно–жидкокристаллические (ЭЖК) слои возникают и существуют благодаря действию совокупности поверхностных дальнедействующих сил и анизотропно-молекулярному взаимодействию как в самом смазочном материале (СМ), так и молекул СМ с твердой поверхностью [1]. Наличие таких слоев и их свойств обеспечивает необходимую износостойкость пар трения и снижение коэффициента трения. Однако, граничный смазочный слой плохо доступен для изучения *in situ* в силу его закрытости и быстрых динамических изменений его толщины и внутренней структуры. В общем

случае задача состоит в описании пространственных и временных характеристик слоя и их взаимосвязей с молекулярной структурой поверхностно-активного компонента СМ.

Применение в качестве трибоактивных компонентов СМ различного рода амфифилов дает возможность осуществлять в описании слоя подход, сформировавшийся в теории лиотропных жидких кристаллов (см. напр. [2]) с учетом «поверхностной» специфики смазочного процесса. Построению универсальной модели пространственной молекулярной организации граничного смазочного слоя препятствует ряд факторов: наличие неоднородностей толщины слоя (шероховатость), разнообразие форм молекул возможных трибоактивных присадок, конкурентная роль растворителя, различие свойств двух материалов пары трения, ориентирующая (а иногда и дезориентирующая) роль сдвиговых процессов в слое и проч. Известна, например, предложенная Б. В. Дерягиным и В. А. Левченко принципиальная схема (назовем ее «Д-Л модель») организации смазочного слоя, состоящего из однородных анизометричных молекул мезогена каламитного типа (например, типичного коллоидного сурфактанта) (рис.) [3].



Д-Л модель формирования структурно-упорядоченного смазочного ЭЖК-слоя из мезогенных молекул

Согласно этому модельному представлению, формирование ЭЖК-фазы в граничном слое происходит под действием поверхностных сил. Модель отражает контактную зону трибосопряжения, работающую в условиях граничной смазки, пространство в котором заполнено ЭЖК-слоем, сформированным из молекул трибоактивного компонента. Адсорбционные слои между твердыми поверхностями и ЭЖК-слоями имеют упорядоченность, отличающуюся от способа надмолекулярной организации более удаленных ЭЖК-слоев от поверхности (рис.).

Согласно термодинамическим представлениям Гиббса, свойства граничной фазы отличаются от свойств объемной. Как видно на рисунке, под действием поверхностных сил твердая поверхность изменяет расположение центров масс молекул ЭЖК-слоев смазочного материала, ориентируя их гомеотропно к границе поверхности и формируя тем самым слой с квазисмектическим упорядочением (гиперплотной упаковкой) и параметром ориентационного порядка Q_s близким к 1.

Так как слой ЭЖК расположен между двумя твердыми подложками с выраженной гомеотропной ориентацией, то направление вектора-директора едино по всему объему слоя. Твердые подложки, индуцируя в объеме смазочного ЭЖК-слоя гомео-

тропную ориентацию, как видно из модели, формируют однородную упорядоченность слоя.

Аналитическое описание пространственных характеристик такой структуры, состоящей из большого числа молекул, чрезвычайно затруднительно ввиду перечисленных выше осложняющих обстоятельств, однако имеется возможность характеризовать слой в аспекте кинетики его формирования, как это было выполнено ранее некоторыми из авторов настоящей статьи применительно к описанию экстремального смазочного процесса при лезвийной обработке металлов [4, 5]. Характеристикой процесса формирования полимолекулярного слоя может служить некоторое характерное время его упорядочения (завершающая стадия построения слоя).

Попытку построения такого описания мы и предлагаем в настоящей работе. Наша модель носит вероятностный характер, т. е. если мы говорим о формировании слоев, то сформированный слой может быть разной структуры для разных материалов в зависимости от строения молекул.

Пусть существует некоторое множество однотипных молекул, находящихся вблизи твердой поверхности. Оно может быть охарактеризовано некоторой величиной, которая назовем адсорбционной активностью A молекулы. В то же время можно представить множество твердых поверхностей, которые должны характеризоваться некоторой величиной – назовем ее «адсорбционной пассивностью» S . Для активности молекулы и пассивности поверхности введем исходный масштаб – ноль. То есть активность нулевая – есть начало отсчета, при этом полностью отсутствует активность молекул, и пассивность нулевая – то же самое для поверхности.

Определим адсорбционную активность молекулы A . Пусть $S_0 = 1$ – пассивность поверхности, принятая за единицу. Тогда

$$A = \frac{P_{A_1}}{q_{A_1}}, \quad (1)$$

где P_{A_1} – вероятность данной молекулы образовать связь со стандартной поверхностью; $q_{A_1} = 1 - P_{A_1}$ — вероятность не образовывать эту связь с поверхностью $S_0 = 1$.

Предположим, что у нас имеется поверхность, которая характеризуется адсорбционной пассивностью $S_0 = 1$. Это стандартная поверхность, на основании которой мы говорим о том, активна молекула или неактивна, и в какой степени она проявляет свою активность. Любая молекула под воздействием различных факторов (температуры, давления и т. д.) сталкивается с поверхностью. При этом, она может с какой-то вероятностью образовывать (или не образовывать) с ней связь. Поэтому определим активность – как отношение вероятности того, что образуется связь молекулы на данной поверхности S_0 к вероятности того, что она не образуется.

Из (1) следует, что чем выше вероятность P_{A_1} , тем больше активность молекулы.

Определим адсорбционную пассивность поверхности S . Возьмем некую стандартизованную молекулу и примем ее активность за единицу. Определим пассивность поверхности как отношение вероятности данной молекулы не образовать с поверхностью связь к вероятности образования этой связи. Поэтому, чем выше вероятность не образовывать связи, тем выше пассивность поверхности.

Пусть $A_0 = 1$ – адсорбционная активность стандартной молекулы. Тогда:

$$S = \frac{q_{S_1}}{P_{S_1}}, \quad (2)$$

где q_{SI} – вероятность молекулы $A_0 = I$ не образовывать связь, P_{SI} – вероятность её образовать.

Будем полагать, что если есть молекулы с адсорбционными активностями A_1 и A_2 поверхность с адсорбционной пассивностью S , то $\frac{A_1}{A_2} = \frac{P_{A_1S}}{q_{A_1S}} \cdot \frac{P_{A_2S}}{q_{A_2S}}$ – не зависит от S ,

где P_{A_1S} – вероятность адсорбции молекулы с активностью A_1 на поверхности с пассивностью S .

Если принять, что $A_1 = A$, $A_2 = A_0 = I$, то вероятность того, что данная молекула с активностью A образует связь с поверхностью пассивности S имеет следующий характер:

$$\frac{A}{1} = \frac{P_{AS}}{q_{AS}} \cdot \frac{P_{IS}}{q_{IS}}, \quad \text{т. к.} \quad S = \frac{q_{IS}}{P_{IS}}, \quad \text{то} \quad (3)$$

$$\frac{A}{S} = \frac{P_{AS}}{q_{AS}} \rightarrow P_{AS} = q_{AS} \left(\frac{A}{S} \right). \quad (4)$$

Пусть $\frac{A}{S} = \xi$ – отношение адсорбционной активности к адсорбционной пассивности. Тогда, поскольку $q_{AS} = 1 - P_{AS}$, то

$$P_{AS} = \frac{\xi}{1 + \xi}, \quad P_{AS} = P(A, S), \quad (5)$$

Как видим из (5), при адсорбции молекулы на поверхности играет роль отношение активности молекулы к пассивности поверхности. Мы приходим к однопараметрической модели. Важным оказывается только один параметр – соотношение активности молекулы и пассивности поверхности.

Поскольку образование устойчивой связи молекулы с поверхностью носит вероятностный характер, то и формирование слоя с той или иной структурой также может носить вероятностный характер. Исходя из этого, разумно предположить, что при формировании многослойных адсорбционных слоев в первую очередь формируются слои такой структуры и с такими молекулами, вероятность образования связи которых наибольшая.

Поэтому, если h – толщина адсорбционного слоя, то $P(h) = P(\xi(h))$ – вероятность образования слоя толщины h . Здесь $\xi(h)$ – отношение адсорбционной активности молекулы и пассивности слоя, которое также зависит от толщины сформированного слоя.

Перейдем к исследованию динамики формирования адсорбционного слоя. Предложим следующую гипотезу: скорость образования слоя пропорциональна числу соударений с поверхностью всех молекул, которые есть на данный момент в атмосфере над данной поверхностью. Наиболее вероятны связи поверхности с теми молекулами, вероятность адсорбции которых на данную поверхность выше. Таким образом, динамика формирования слоя отражена в выражении:

$$\frac{dh}{dt} \approx P(h) \cdot n(t), \quad (6)$$

$n(t)$ – число соударений молекул с единицей поверхности в единицу времени, т. е.

$$\frac{d h}{d t} = \beta P(h) \cdot n(t), \quad (7)$$

где β – коэффициент пропорциональности.

Для полного описания динамики образования слоя, адсорбционная пассивность которого по мере заполнения растёт, возникает необходимость в гипотезе о поведении функции $P(h)$.

Пусть

$$-\frac{d P(h)}{d h} = \alpha P(h), \quad (8)$$

т. е. скорость убыли вероятности формирования слоя толщины h пропорциональна вероятности его формирования, где α – коэффициент пропорциональности.

Тогда

$$P(h) = P(0) e^{-\alpha h}, \quad (9)$$

где $P(0)$ – вероятность формирования первого слоя.

Последнее уравнение показывает, что со временем пассивность слоев растёт, т. к. вероятность их формирования убывает. С учетом (7) и (9) имеем

$$\frac{d h}{d t} = \beta P(0) e^{-\alpha h} n(t) \quad (10)$$

$$\frac{d h}{e^{-\alpha h}} = \beta n(t) d t \quad (11)$$

$$e^{\alpha h} d h = \beta n(t) d t \quad (12)$$

$$\int e^{\alpha h} d h = \beta \int n(t) d t + C \quad (13)$$

$$\frac{1}{\alpha} e^{\alpha h} = \beta \int n(t) d t + C \quad (14)$$

$$\text{При } t = 0, h = 0 \rightarrow C = \frac{1}{\alpha}.$$

$$e^{\alpha h} = \alpha \beta \int n(t) d t + \alpha \cdot \left(\frac{1}{\alpha} \right) \rightarrow \quad (15)$$

$$\ln e^{\alpha h} = \ln \left(\alpha \beta \int n(t) d t + 1 \right), \quad (16)$$

$$\alpha h = \ln \left(\gamma \int n(t) d t + 1 \right) \quad (17)$$

где $\gamma = \alpha \cdot \beta$.

$$h = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\gamma \int n(t) d t + 1 \right) \quad (18)$$

Если $n(t) = n_0 = const$ – т. е. n поддерживать постоянным, то

$$h = \frac{1}{\alpha} \ln (\gamma n_0 t + 1). \quad (19)$$

Выше мы определили цель создаваемой модели – оценить характерное время τ формирования структурированного слоя толщиной h с тем, чтобы иметь возможность включения характерного времени адсорбции в сумму времен отдельных этапов процесса.

Если в процессе формирования слоя считать, что $P(h)$ падает в e раз, то характерная толщина сформированного слоя за некоторое время τ равна $h_0 = \frac{1}{\alpha}$. Тогда время формирования слоя τ :

$$\ln(\gamma n_0 \tau + 1) = 1 \quad (20)$$

$$\gamma n_0 \tau + 1 = e \quad (21)$$

И, таким образом, получаем итоговую формулу, позволяющую оценивать время адсорбции полимолекулярного слоя

$$\tau = \frac{e-1}{\gamma n_0} \approx \frac{1,71}{\gamma n_0}. \quad (22)$$

Оценку числа соударений молекул с поверхностью можно провести по формуле:

$$n_0 = \frac{1}{2} n \sqrt{\frac{iRT}{3\mu}}. \quad (23)$$

Параметр γ , вероятно, может зависеть от степени ориентации молекул, участвующих в образовании слоя. Поскольку модель вероятностная, то одна и та же молекула может по-разному располагаться, по-разному сориентироваться на поверхности, и это должно быть учтено в (23) фактором структурирования γ . По-видимому, значение этого параметра можно получить методами компьютерного молекулярного моделирования [6]. Из формулы для расчета времени формирования граничного смазочного слоя, мы видим, что чем больше значение γ , тем меньше времени требуется для образования слоя.

Важным моментом настоящей работы является характеристика адсорбции через отношение (4), которое, однако, требует интерпретации в термодинамических терминах, что мы и попытаемся сделать. Вероятностный характер адсорбции хорошо просматривается еще в работах Я. И. Френкеля (см. напр. [7]). Им было получено важное выражение для зависимости времени адсорбции молекулы τ (представляющее собой период колебаний молекулы в направлении, перпендикулярном поверхности адсорбента) от молярной теплоты адсорбции Q_a и температуры T :

$$\tau = \tau_0 \exp(Q_a / RT), \quad (24)$$

где τ_0 – время, близкое к периоду колебаний атомов в решетке адсорбента и имеет порядок 10^{-13} с.

Известно, что время адсорбции колеблется от 10^{-12} – 10^{-6} с для физической адсорбции до 10^{-2} – 10^{-13} с для химической адсорбции. Поэтому, основываясь на временных интервалах, можно ввести понятие вероятности адсорбции, как величины пропорциональной отношению времени пребывания молекулы на поверхности адсорбента τ к характерному времени наблюдения за процессом адсорбции или некоторым временем, который лимитирует процесс формирования адсорбционного слоя (в нашем случае это может быть время существования единичного межповерхностного капилляра τ_k):

~~~~~

$$p \cong \frac{\tau}{\tau_k} \quad (25)$$

Поскольку, как следует из характерных времен адсорбции, это отношение может значительно превышать единицу (т. е. предельное значение вероятности), и коэффициент пропорциональности в этом случае будет меняться в широких пределах, будем полагать, что отношение этих времен пропорционально отношению вероятности адсорбции  $p$  к противоположному событию – вероятности  $q$  не адсорбироваться на поверхности  $q$ :

$$\frac{p}{q} = \alpha \frac{\tau}{\tau_k}, \quad (26)$$

где  $\alpha$  – безразмерный коэффициент пропорциональности.

Учитывая, что  $q = 1 - p$ , последнюю формулу можно переписать относительно  $p$  в следующей форме:

$$p = \frac{\frac{\alpha\tau}{\tau_k}}{1 + \frac{\alpha\tau}{\tau_k}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_k}{\alpha\tau}} \quad (27)$$

С учетом (24) данное выражение примет вид:

$$p = \frac{1}{1 + \frac{\tau_k}{\alpha\tau_0} \exp(-Q_a / RT)} \quad (28)$$

Данное уравнение показывает взаимосвязь вероятности адсорбции с молярной теплотой адсорбции и температурой.

Теперь можно раскрыть понятия активности молекулы  $A$  и пассивности поверхности  $S$  (см. (4)), отношение которых можно заменить отношением  $p/q$ :

$$\frac{A}{S} = \frac{p}{q} \quad (29)$$

Откуда с учетом (24) и (25) находим, что их отношение равно:

$$\frac{A}{S} = \alpha \frac{\tau_0}{\tau_k} \exp(Q_a / RT), \quad (30)$$

что свидетельствует о том, что введенная нами характеристика поверхностного взаимодействия молекул имеет определенный физический смысл.

### Заключение

Таким образом, мы пришли к более полному описанию процесса формирования граничного смазочного слоя из жидкой смазочной среды, содержащей трибоактивный адсорбирующийся компонент. Введен фактор структурирования  $\gamma$ , который можно оценивать в модельных физико-химических исследованиях. Нужно подчеркнуть, что данная модель оценивает лишь кинетику формирования слоя, но не связана напрямую со свойствами слоя (его прочностью, сдвиговыми характеристиками и т. д. – для этого нужны дополнительные исследования. Очевидно и наиболее существенное ограничение разрабатываемого подхода – модель не учитывает возможные химические реакции компонентов СМ с поверхностью (например, хемосорбцию растворенного в СМ кислорода).

Интересным является и то, каким образом могут быть связаны найденный нами параметр  $\gamma$  и упоминавшийся выше структурный параметр мезоморфных структур  $Q_s$ . Безусловно,  $\gamma$  должен зависеть от  $Q_s$ , хотя бы из того соображения, что при  $Q_s = 0$  параметр  $\gamma$  теряет смысл, и тогда  $\tau \rightarrow \infty$ . Представляется, что экспериментальное определение параметра  $Q_s$  для картины слоя, описываемой Д-Л-моделью, также возможно методами молекулярного компьютерного моделирования системы из многих частиц, желательно с учетом динамических условий трения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобразования и науки РФ (грант РНП.2.2.1.1.7280).*

### Список литературы

1. *Levchenko V. A.* // Journal of Molecular Liquids. 2000. Vol. 85. № 1/2. P. 197 – 210.
2. *Усольцева Н. В.* Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново, 1994. 220 с.
3. *Matveenko V. N., Levchenko V. A.* // Physics and Industry. 1996. P. 40.
4. *Годлевский В. А., Латышев В. Н., Волков А. В., Маурин Л. Н.* // Трение и износ, 1996. Т. 17. № 3. С. 345 – 351.
5. *Годлевский В. А.* // Материалы Междунар. науч.-практич. школы-конференции «Славянтрибо-7а». Санкт-Петербург – Пушкин, 22 – 25 сентября 2006. Санкт-Петербург, 2006. Т. 1. С. 53 – 60.
6. *Березина Е. В., Годлевский В. А., Жуковский С. А., Павлов А. С.* // Материалы Междунар. науч.-практич. школы-конференции «Славянтрибо-7а». Санкт-Петербург – Пушкин, 22 – 25 сентября 2006. Санкт-Петербург, 2006. Т. 2. С. 112 – 116.
7. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.

*Поступила в редакцию 7.09.2008 г.*