

---

---

**НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ**

---

---

**МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ**

УДК 620.179.112

**ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ТОПОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ВОЗМОЖНОСТИ  
РАЗВИТИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА В ТЕОРИИ ТРЕНИЯ**© 2019 г. А. Ю. Албагачиев<sup>1,\*</sup>, М. И. Сидоров<sup>2</sup>, М. Е. Ставровский<sup>3</sup>, А. В. Рагуткин<sup>2</sup><sup>1</sup> *Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, Россия*<sup>2</sup> *Российский технологический университет, г. Москва, Россия*<sup>3</sup> *Научно-исследовательский институт “Центр экологической промышленной политики”,  
МО, г. Мытищи, Россия*\* e-mail: [Albagachiev@yandex.ru](mailto:Albagachiev@yandex.ru)

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

Принята к публикации 25.06.2019 г.

В статье рассмотрена феноменология топохимической кинетики образования и роста ядер адгезионного схватывания, как одного из основных процессов кинетического подхода в теории разрушения материалов при трении. Исследованы основные положения моделей и законов образования и роста ядер схватывания. Рассмотрены особенности представлений о процессах образования ядер и законов их роста различных авторов, поставлены вопросы, требующие дальнейших исследований при разработке математических моделей топохимической кинетики.

*Ключевые слова:* трение, адгезия, активные центры, зародыши, время, концентрация, топохимическая реакция

**DOI:** 10.1134/S023571191905002X

Учитывая, что атомные и молекулярные взаимодействия при внешнем трении скольжения двух поверхностей являются химическими объектами, а на контактных поверхностях возникают активные центры (зародыши), переходящие в ядра схватывания, в математических моделях кинетики адгезионного схватывания двух поверхностей при скольжении, например, рассмотренных авторами [1, 2], предполагается, что в начальный момент времени ( $t_0 = 0$ ) концентрация потенциальных зародышей ядер адгезионного схватывания постоянна и имеет некоторое фиксированное значение. В развитие этой формулировки модели могут быть предложены и исследованы и другие ситуации. Например, когда центры развития топохимической реакции адгезионного схватывания изначально являются активными ядрами, т.е. переход из потенциальных зародышей в ядра является безактивационным процессом (одна из первых задач подобного описания была представлена в [3]). Другая ситуация, когда концентрация потенциальных зародышей растет, например, экспоненциально во времени. Кратко представим другие основополагающие положения подхода, которые принципиально отличаются от принятых в других теориях трения.

Интенсивность трения, наблюдаемая величина, которая характеризует сопротивление движению, возникающему за счет внешнего воздействия, и представляемая как сила трения, является с термодинамической точки зрения диссипативной функцией. Диссипация энергии происходит в результате затрат энергии на разрушение самопроизвольно возникающих ядер адгезионного схватывания (мостиков сваривания). Диссипация механической энергии, затрачиваемой на движение, сопровождается не

только переходом в теплоту, но и в химическую энергию, т.е. производство активных частиц — активных участков поверхности, на которых затем развивается процесс схватывания. Отсюда следует формулировка основной наблюдаемой закономерности: чем выше скорость топохимической реакции образования ядер адгезионного схватывания, тем большую поверхность они покрывают и тем большая энергия требуется на их разрушение, что и фиксируется как высокое значение силы трения.

Время топохимической реакции адгезионного схватывания поверхностей связано со скоростью их сдвига относительно друг друга при скольжении, т.е. реакция протекает в движущейся двумерной среде, тем самым реакция может быть представлена процессом, протекающим в двумерном химическом реакторе. В этом реакторе гетерогенная химическая реакция адгезионного схватывания рассматривается как квазигомогенная, поскольку разрастание ядер схватывания по пятну фрикционного контакта представляется распределенными по поверхности фронтами.

В рамках этих основных положений подхода могут быть изучены и другие закономерности, которые ранее [4] были экспериментально зафиксированы в топохимической кинетике и для которых были разработаны математические модели. Для будущего развития кинетического подхода представляет интерес кратко рассмотреть основные положения топохимической кинетики, например, согласно [4].

В топохимической кинетике априори принимаются некоторые положения относительно законов образования ядер и законов их роста. Затем полученные закономерности сравниваются с экспериментальными данными, согласование с которыми принимается в качестве подтверждения тех положений, которые были сформулированы при построении математической модели кинетики.

Законы образования ядер формулируются следующим образом: 1) существование постоянного числа ядер на протяжении всего времени реакции; 2) образование ядер в начале реакции с постоянной скоростью, на более поздних стадиях скорость образования ядер может снижаться; 3) образование ядер со скоростью, увеличивающейся во времени пропорционально  $t^n$  ( $n$  — целое число) или  $\exp(kt)$ .

Первый закон предполагает, что происходит мгновенное образование ядер в начальный момент времени (общий объем сферических ядер составит  $\frac{4}{3}\pi N_0 k^3 t^3$ , где  $N_0$  — общее число зародышей ядер,  $k$  — скорость радиального роста ядер). Усложнения (или отклонения) связаны (1) со свойствами небольших ядер и (2) с пространственным распределением ядер.

Второй закон предполагает 1-й кинетический порядок реакции образования активных ядер из неактивных зародышей; принимается, что скорость образования ядер пропорциональна числу не активированных к рассматриваемому моменту времени зародышей ( $N_0$ ):  $N_1 = N_0[1 - \exp(-kt)]$ ,  $N_1$  — число ядер,  $k$  — константа скорости образования ядер из зародышей.

Третий закон — образование ядер с возрастающей скоростью, включает два метода формализации.

Первый метод основан на классической теории образования ядер, например, в интерпретации Багдасарьяна Х.С. [5]. В этом методе предполагается, что в точке потенциального центра роста ядра (зародыша) должно совершиться несколько последовательных элементарных стадий, вероятность которых одинакова и равна  $k_I$ , после чего ядро становится активным растущим ядром. В индукционном периоде  $k_0 = k_1 = k_2 = \dots = k_{p-1} = k_I$ , а на стадии нормального роста ядра  $k_p = k_{p+1} = \dots = k_g > k_I$ ; в этом случае число активно растущих ядер составит  $n_i = N_0 \left( \frac{k_I t}{i!} \right)^i \exp(-k_I t)$ . Этот метод был ис-

пользован при разработке математических моделей разрушения конструкционных материалов в результате накопления повреждений в работах [6, 7].

Во втором методе предполагается, что образование ядер происходит по степенному закону: существует  $N_0$  потенциальных центров, на которых ядра возникают путем захвата подвижных активных частиц, которые, в свою очередь, образуются с постоянной скоростью. В этом случае возможны два сценария: во-первых, активная частица может потерять возбуждение; во-вторых, перейти в продукт в результате мономолекулярной реакции. Если скорость потери возбуждения или перехода в продукт мала по сравнению с числом потенциальных центров, на которых образуются ядра, тогда скорость образования ядер будет пропорциональна времени. Если время жизни активной частицы достаточно велико, так что за время ее жизни потенциальный центр может захватить вторую частицу, тогда процесс описывается как бимолекулярная рекомбинация в ловушках; скорость образования ядер тогда будет пропорциональна времени в квадрате до тех пор, пока число ядер мало по сравнению с числом потенциальных центров.

Закон роста ядер формулируется в виде следующей основной тенденции: реакционная поверхность раздела продвигается с постоянной скоростью. От этой основной закономерности могут быть два отклонения: первое — малые ядра растут медленнее, чем большие; второе — обратная ситуация — малые ядра растут с большей скоростью. В первом случае медленный рост ядер при  $r < r_{\text{крит}}$  описывается уравнением Гарнера:

$\ln\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{A}{r} + B$  ( $A, B$  — константы). Теоретически это уравнение было основано на предположении, что упругость пара на межфазной поверхности для небольших ядер описывается уравнением Кельвина для упругости пара для кривой поверхности. Принимается, что скорость испарения, а, следовательно, и скорость роста ядра может быть принята пропорциональной давлению пара. Это положение эквивалентно принятию первого кинетического порядка (скорость роста пропорциональна концентрации). Другое предположение, принятое Брэдли, формулировалось в виде положения, что воздействие продукта реакции сводится к понижению энергии активации перехода реагента в продукт. Из этого положения следует уравнение:  $\frac{dr}{dt} = B \exp\left[-\frac{1}{RT}\left(E_0 + \frac{A}{r}\right)\right]$  ( $A, B$  — константы), которое по форме подобно уравнению Гарнера. Здесь фиксируется медленный рост малых ядер: чем меньше радиус ядра, тем больше энергия активации его роста  $\left(E_A = E_0 + \frac{A}{r}\right)$  и тем меньше скорость этого роста.

Вывод, вытекающий из этих положений, сводится к следующему: ядра образуются на поверхности кристаллов и при размере выше критического растут с постоянной скоростью, что фиксируется в виде классической сигмоидной кривой. При этом скорость образования ядер может быть равна нулю, постоянна во времени, пропорциональна времени или квадрату времени, что дает несколько степенных выражений.

После периода медленного роста наступает стадия быстрого — экспоненциального роста. С позиций формальной кинетики экспоненциальный рост в простейшем случае может быть представлен кинетикой первого порядка, когда скорость образования

продукта пропорциональна концентрации этого продукта:  $\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha$ ;  $\frac{d\alpha}{\alpha} = kdt$ ;  $\ln \frac{\alpha}{C_{\text{инт}}} = kt$ ;  $\frac{\alpha}{C_{\text{инт}}} = \exp(kt)$ ;  $\alpha = \alpha_0 \exp(kt)$ . Однако для формального кинетического описания должен быть предложен некоторый механизм, обосновывающий подобное описание. Известны два таких механизма. Первый предполагает автокаталитическое ускорение реакции. Второй, предложенный Гарнером, представлен моделью линейных разветвленных цепей. Этот класс реакций следует разделить на два подкласса.

Первый подкласс — цепная разветвленная реакция проходит только по поверхности кристалла, а в точках разветвления образуются компактные объемные ядра. В результате такого процесса неразложившаяся сердцевина кристалла покрывается слоем продукта.

Второй подкласс объединяет те реакции, которые сопровождаются растрескиванием кристаллов во время индукционного периода (в этом случае происходит рост поверхности реакции). Предполагается, что в этом случае разветвление цепей не ограничивается точками на внешней поверхности кристаллов. Этот случай относится к тем, когда растрескивание кристаллов происходит из-за значительного несоответствия объемов продукта и исходного вещества.

Феноменология топохимической кинетики сводится, таким образом, к законам образования и роста ядер, что является основой математических моделей топохимической кинетики. Первоначально формулируются положения относительно образования и роста изолированных ядер. Одна из первых моделей (Геллер, Закс), описанная в [4] формулируется следующим образом: если в момент времени  $\tau$  скорость образования ядер равна  $cu(\tau)d\tau$ , где  $u(\tau)$  — доля исходного вещества, непрореагировавшего к моменту времени  $\tau$ , то в момент времени  $t$  объем всех ядер, образовавшихся между моментами времени  $\tau$  и  $\tau + d\tau$ , составит  $cu(\tau)\sigma w^3(t - \tau)^3 d\tau$ , где  $\sigma$  — коэффициент формы (для сферических ядер  $\sigma = \frac{4}{3}\pi$ , для кубических  $\sigma = 8$ ),  $w$  — константа скорости линейного роста, усредненная по всем направлениям. Доля объема непрореагировавшего исходного вещества к моменту времени  $t$  для сферических ядер составит

$$u(t) = 1 - \frac{4}{3}\pi c w^3 \int_0^t u(\tau)(t - \tau)^3 d\tau. \quad (1)$$

Эта модель не учитывает перекрывания ядер на глубоких степенях превращения.

В другой модели, рассматриваемой в [4], предполагается, что в момент времени  $t = 0$  существует  $n_0$  (на единицу поверхности) потенциальных центров образования ядер. Вероятность образования нового ядра в единицу времени равна  $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$ . По мере проявления центров ядрообразования и увеличения числа ядер площадь свободной доступной поверхности уменьшается. В соответствии с этим число ядер, образовавшихся между моментами времени  $t$  и  $t + dt$ , будет равно

$$W(t)dt = kS(t)dt, \quad (2)$$

где  $S(t)$  — поверхность, остающаяся свободной. К моменту времени  $t$  изолированное ядро, образовавшееся в момент времени  $\tau$ , распространится по поверхности

$$w(t, \tau) = w_0(t - \tau)^2, \quad (3)$$

где  $w_0$  — константа скорости роста.

Суммарная площадь, приходящаяся на все ядра на поверхности, составит

$$\sigma(t) = S_0 w_0 n_0 t^2 + \int_0^t w(t, \tau) W(\tau) d\tau. \quad (4)$$

Общее число ядер, образовавшихся за интервал времени  $dt$ , будет равно

$$W(t)dt = kS(t)dt = k[S_0 - \sigma(t)]dt, \quad (5)$$

где  $S_0$  — первоначальная площадь реакционной поверхности. Отсюда следует уравнение для  $W(t)$

$$W(t) = kS_0 - kS_0w_0n_0t^2 - kw_0 \int_0^t (t - \tau)^2 W(\tau) d\tau; \quad (6)$$

это уравнение является интегральным уравнением Вольтера.

При разработке этих моделей сформулированы основные положения теории топохимической кинетики и, соответственно, поставлены вопросы, требующие дальнейших исследований. Как отмечается в [4], исчерпывающее изучение основных из поставленных вопросов было выполнено в работах Аврамян (1939–1941 гг.), Мампеля (1940 г.) и Ерофеева Б.В. (1946 г.). Феноменология топохимической кинетики сводится, таким образом, к законам образования и роста ядер, что является основой математических моделей топохимической кинетики.

Исходя из положительных результатов распространения основных положений топохимической кинетики на задачи трибохимической кинетики, можно предположить, что и другие ее положения могут дать определенный вклад в развитие теории трения. Ряд поставленных задач топохимической кинетики рассматривается в монографиях [1, 2].

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данные исследования проведены при поддержке РТУ МИРЭА в рамках инициативной научно-исследовательской работы ИЦМР-7 “Предиктивные технологии обработки информации о состоянии узлов машин и оборудования”.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукашев Е.А. Трибохимическая кинетика внешнего трения: Монография / Под ред. Е.А. Лукашев, М.И. Сидоров. М.: “Эко-Пресс”, 2016. С. 344.
2. Лукашев Е.А. Механохимическая кинетика накопления повреждений, разрушения и износа: Монография / Под ред. Е.А. Лукашев, М.И. Сидоров. М.: “Эко-Пресс”, 2017. С. 422.
3. Лукашев Е.А., Кондратьев Л.Т., Лукашева Г.Н., Молодцова Е.А., Кузнецова Л.Л. Исследование закономерностей химических реакций на активных центрах металлов с развитием цепной реакции на поверхности и в объеме фаз. М.: МГУС, 2002. С. 79.
4. Tribochemical kinetics of external friction / Albagachiev A.Y., Lukashev E.A., Sidorov M.I., Stavrovskii M.E. // Russ. Eng. Res. 2017. V. 37. № 8. P. 686.
5. Ivanchev S.S., Ozerin A.N. Nanostructures in Polymer Systems, Polym. Sci. Ser. B, 48: 7–8 (2006). 213.
6. Лукашев Е.А., Ставровский М.Е. К построению математических моделей технической диагностики узлов трения // Ж. Теоретические и прикладные проблемы сервиса. 2004. № 1 (10). С. 10.
7. Албагачиев А.Ю., Сидоров М.И., Ставровский М.Е. Топохимическая кинетика внешнего трения при механической и тепловой активации фрикционного контакта // Ж. Записки Горного института. 2018. Т. 231. С. 312.