

О кинетической природе несущей способности маловязких жидкостей

В.С. Пилявский, Е.В. Полункин, Т.М. Каменева

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 583-06-15*

Рассмотрена связь между несущей способностью промежуточной жидкой фазы при трении твердых тел и образованием области повышенного давления под действием дискретных гидродинамических слоев жидкости. Проведено сравнение значений несущей способности жидких алифатических *n*-спиртов, рассчитанных на основе предложенного кинетического механизма и измеренных экспериментально. Отклонения экспериментальных данных от теоретических объяснены особенностями надмолекулярной структуры исследованных спиртов.

Причина многих аварийных отказов авиационных, судовых и автомобильных двигателей – задиры поверхностей трения из-за плохих смазывающих свойств моторных топлив [1, 2].

Для повышения надежности и долговечности различных узлов трения применяют технические масла с противозадирными присадками, содержащими активные химические элементы: серу, фосфор и хлор. Под действием повышенной температуры на участках контакта металлов они вступают в химическую реакцию с образованием сульфидов, фосфидов и хлоридов металлов [3, 4]. Этот промежуточный модифицированный слой разделяет трущиеся металлические поверхности и предотвращает их схватывание.

Однако применение таких присадок для повышения противозадирных свойств моторных топлив недопустимо из-за жестких экологических требований к токсичности отработанных газов двигателей современной техники. Ограничено использование с этой целью и длинноцепочечных полярных молекул, формирующих на поверхностях трения адсорбционные слои повышенной прочности. Такие компоненты топлив приводят к повышению лако- и нагарообразования на рабочих поверхностях двигателей, что сокращает их ресурс.

В настоящее время единственный приемлемый путь повышения безотказности узлов трения, работающих в среде моторных топлив, – реализация гидродинамического режима трения в более широком интервале нагрузок за счет увеличения несущей способности этих жидкостей.

Несущая способность – одно из важнейших смазывающих свойств горюче-смазочных материалов. Это свойство жидких сред заключается в удерживании фрикционных поверхностей в процессе трения на расстоянии, при котором не происходит адгезионное взаимодействие твердых фаз со схватыванием [5]. Для экспериментальной оценки несущей способности

жидких смазочных материалов обычно используют такой показатель, как критическая нагрузка P_k – предельная нагрузка, до которой в стандартизованных условиях испытаний не наблюдается повреждение поверхностей трения свыше допустимых значений (обычно не более десятых долей миллиметра).

Несущая способность промежуточной жидкой фазы обеспечивается образованием в ней зоны повышенного давления – так называемым эффектом “масляного клина”. Впервые появление скачка давления между контактирующими поверхностями при трении в жидких средах экспериментально зафиксировал В. Tower [6]. Более подробно изучил и описал этот эффект для подшипников скольжения О. Reynolds [7].

Физическая природа эффекта “масляного клина” до сих пор остается неясной. С позиций классических представлений гидродинамики жидкость обычно рассматривают как сплошную среду без учета ее молекулярного строения [8–10], а повышенное давление внутри жидкой смазочной пленки объясняют действием упругих деформаций растяжения и сжатия сплошных сред. На основе рассмотрения квазистатической задачи деформации модельной жидкости в предположении постоянства ее плотности авторы работ [8–10] пришли к выводу, что несущая способность таких сред должна быть прямо пропорциональна их динамической вязкости. Однако в работе [11] на примере рядов одноатомных алифатических *n*-спиртов и диолов нами было показано, что между несущей способностью и вязкостью не наблюдается однозначной линейной зависимости даже в пределах одного гомологического ряда соединений, а для соединений с разной молекулярной структурой даже при одинаковых значениях вязкости несущие способности существенно различаются.

Хотя феноменологический гидродинамический подход сыграл свою положительную роль в объяснении многих эффектов в движущихся жидких средах, для определения значений несущей способности конкрет-

ных жидкостей он непригоден. Основные уравнения механики сплошных сред – уравнения Навье–Стокса до сих пор не имеют общего решения [12]. Для решения же частных уравнений механики сплошных сред в явном виде необходимо предварительно измерить множество упругих и вязкостных характеристик среды, что практически сложно осуществить.

Более информативным для оценки несущей способности маловязких жидкостей в условиях трения с высокими скоростями скольжения (более 1 м/с) является кинетический подход. Идея этого подхода заключается в следующем.

Физической причиной повышения давления во фрикционном зазоре может быть явление гидравлического удара. В иностранной литературе для обозначения этого эффекта применяют термин “гидравлический таран” [13].

Явление гидравлического удара универсально, оно согласуется с законом сохранения импульса. Суть этого явления состоит в том, что локальное уменьшение импульса движущегося потока жидкости приводит к повышению локального давления в ней.

Причиной гидравлического удара с резким повышением давления в зоне торможения потока жидкости является неодновременность перемещения молекул под действием внешней нагрузки вследствие дискретности строения среды. Два известных крайних случая движения частиц дискретных сред при механическом нагружении – это индивидуальное тепловое движение атомов или молекул в газе и организованное коллективное перемещение атомных плоскостей в кристаллическом твердом теле. В жидкой фазе при механическом нагружении возможны разные промежуточные градации коллективных перемещений молекул [14]. Дискретность таких связанно перемещающихся областей приводит к скачкообразному характеру передачи импульса при взаимодействии данной среды с твердой поверхностью.

В газах передача импульса осуществляется при ударах отдельных молекул (атомов), и размер области когерентного взаимодействия среды с твердой поверхностью равен размеру молекул (атомов).

В жидких средах торможение движущихся частиц потока осуществляется не мгновенно, а за некоторое конечное время τ , и в каждом столкновении (ударе) принимает участие когерентный объем в виде слоя жидкости толщиной L :

$$L = c \tau, \quad (1)$$

где c – скорость передачи упругого взаимодействия в данной жидкости (скорость звука); τ – время удара.

Оценить линейный размер таких гидротаранов – слоев жидкости, участвующих в отдельных дискретных ударах о твердую поверхность при торможении потока, можно из выражения (1) на основе следующих соображений.

Характерные значения продолжительности каждо-

го дискретного удара τ должны быть сравнимы с периодом тепловых колебаний молекул (порядка 10^{-12} с). Скорость звука в жидкостях обычно составляет порядка 1000–1500 м/с, поэтому размер гидротарана – когерентного слоя жидкости, участвующего во взаимодействии с твердой стенкой – должен быть 1–1,5 нм. В таком упорядоченном слое располагается не более 10 молекул (при диаметре отдельной молекулы 0,1 нм). А это значит, что зоны коллективного взаимодействия жидкости с твердой поверхностью имеют размеры сравнимые с размерами областей ближнего порядка в жидкости [15].

Теория явления гидравлического удара была разработана Н.Е. Жуковским [16], который показал, что величина скачка давления при однократном торможении потока жидкости вблизи твердой поверхности равна:

$$\Delta p = \rho c v, \quad (2)$$

где ρ – плотность жидкости; c – скорость звука в данной жидкости; v – скорость потока до столкновения со стенкой.

Используя данную теорию, можно предположить, что зона повышенного давления в жидкой фазе перед контактной поверхностью при трении создается в результате многократных дискретных гидроударов при поочередном торможении отдельных слоев жидкости. При этом несущая способность маловязких жидкостей обеспечивается дискретно-импульсным сбросом энергии предварительно сжатых локальных объемов системы. Такой сброс осуществляется как последовательные акты направленного массопереноса отдельных молекул (или ассоциатов молекул) и затем торможения их у твердой поверхности.

Кинетическая составляющая несущей способности любой среды возникает лишь при ступенчатом (дискретном) характере взаимодействия потока элементов этой среды с поверхностью перемещающегося в данной среде твердого тела. Поэтому такой механизм несущей способности жидкости доминирует в средах, обладающих свойством локальной сжимаемости (при неравномерной жесткости связей структурных элементов – молекул или их объединений по объему).

В настоящей работе для ряда жидких алифатических одноатомных спиртов нормального строения экспериментально измерены величины несущей способности и рассчитаны теоретические значения этих характеристик на основе предлагаемой гипотезы о кинетической природе несущей способности маловязких жидкостей.

Значения несущей способности спиртов экспериментально определяли на четырехшариковой машине трения по стандартизированной методике ГОСТ 9490-75. Теоретические значения несущей способности рассчитывали как произведение величины скачка давления (формула 2) на площадь контакта, на котором действует данное повышенное давление:

$$P_{\text{теор}} = S_k \Delta p = S_k \rho c v. \quad (3)$$

Характеристики [17] и несущая способность исследованных спиртов

Спирт	Плотность ρ , кг/м ³	Скорость звука, м/с	Несущая способность $P_{к, Н}$	
			экспериментально полученная	рассчитанная по формуле (3)
Этанол	789	1165	50	116
Пропанол-1	803	1225	90	124
Бутанол-1	809	1258	150	129
Пентанол-1	815	1293	175	133
Гексанол-1	820	1320	220	137
Гептанол-1	822	1344	250	140
Октанол-1	826	1365	320	143
Нонанол-1	828	1383	350	145
Деканол-1	830	1398	375	148
Додеканол-1	834	1433	430	151

Необходимые для расчета скачка давления характеристики жидкостей (плотность, скорость звука в исследованных спиртах) были взяты из работы [17]. Номинальная площадь контакта S_n при трении на четырехшариковой машине составляла половину суммарной площади шарика-индентора:

$$S_n = \frac{1}{2} 4 \pi R^2, \quad (4)$$

где R – радиус шарика-индентора.

При стандартных размерах шариков $R = 0,635$ см S_n равна $2,53$ см². Учитывали также, что дополнительное давление возникает лишь в зоне торможения потока, т.е. в передней части контактной поверхности индентора. Поэтому “масляный клин” действует на половине номинальной площади контакта индентора $S_k = \frac{1}{2} S_n = 1,265$ см².

Средняя линейная скорость скольжения при трибоиспытаниях равнялась 1 м/с (при стандартной частоте вращения индентора 1500 мин⁻¹). Измерения проводили при температуре $20 \pm 0,2$ °С.

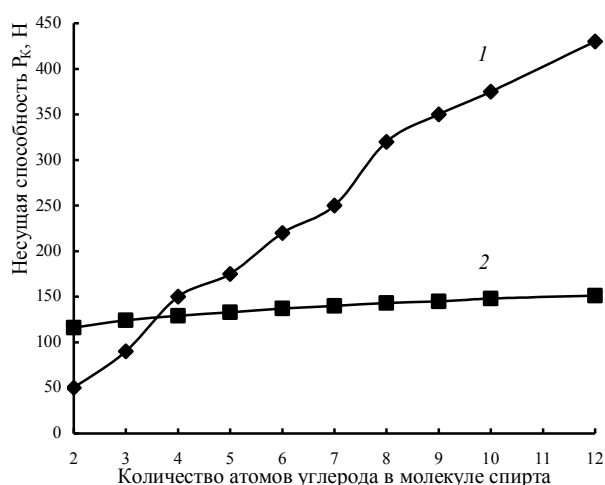


Рис. Зависимость экспериментальных (1) и теоретических (2) значений несущей способности одноатомных n -спиртов в зависимости от длины углеводородной цепи в молекуле

В таблице представлены необходимые для расчетов характеристики исследованных объектов, а также вычисленные и определенные экспериментально значения несущей способности алифатических спиртов нормального строения.

Рисунок иллюстрирует экспериментально полученные и теоретически рассчитанные значения несущей способности исследованных спиртов:

Кинетическая модель верно отображает тенденцию роста несущей способности с увеличением длины молекул спирта, однако полученные на основе кинетической модели дискретных гидроударов оценки несущей способности исследованных спиртов не согласуются с экспериментальными данными. Так, для этанола и пропанола) наблюдается занижение (до 2 раз для этанола), а для высших n -спиртов – превышение экспериментальных значений несущей способности по сравнению с теоретическими величинами (для додеканола почти в 3 раза, см. таблицу).

Это, по нашему мнению, можно объяснить различной надмолекулярной структурой исследованных спиртов.

Основными фрагментами надмолекулярного строения жидких одноатомных спиртов являются цепочечные ассоциаты молекул, образуемые за счет межмолекулярных водородных связей $O-H \cdots O$ [18]. В низкомолекулярных спиртах (этанол, пропанол) формируется статистически однородная по всему объему пространственная сетка водородных связей.

Степень ассоциации n -спиртов уменьшается с увеличением их молекулярной массы (и, соответственно, длины молекул), поскольку водородные связи у высших спиртов ослабевают вследствие стерического фактора и тепловых колебаний молекул [19]. Поэтому в алифатических спиртах с увеличенной длиной углеводородной цепи за счет водородных связей создается микрогетерогенная структура в виде локально связанных ассоциатов молекул, которые представляют собой

островки упорядочения в неупорядоченном (аморфном) окружении слабосвязанных молекул.

В динамических условиях трения под действием градиента скоростей и давлений упорядоченные фрагменты в микрогетерогенных средах высших спиртов способны легко ориентироваться, выстраиваясь в направлении, параллельном потоку жидкости. В гомогенных низкомолекулярных спиртах такая ориентация невозможна из-за противодействия сплошной сетки водородных связей.

Известно, что в ориентированных полимерах скорость звука в несколько раз выше, чем в аморфных [20]. Например, скорость звука в полиэтилентерефталате в неориентированном состоянии равна 1500 м/с, в ориентированном полимере возрастает почти в 6 раз (до 8500 м/с) [21].

По-видимому, аналогичное существенное возрастание скорости передачи упругого взаимодействия (скорости звука) вследствие динамического ориентационного упорядочения фрагментов среды имеет место и в исследованных нами жидких длинноцепочечных алифатических спиртах. В свою очередь, такое локальное увеличение скорости звука в областях жидкой фазы, прилегающих к контактной поверхности, в соответствии с формулой Жуковского (2), может приводить к многократному увеличению создаваемого вблизи фрикционной поверхности скачка давления и, соответственно, к повышению несущей способности жидкости.

Результаты настоящей работы дают основание прогнозировать, что несущую способность моторных топлив можно повысить путем увеличения плотности жидкости, скорости звука в данных средах, а также в результате ориентационного упорядочения молекул или их ассоциаций вблизи фрикционных поверхностей в динамических условиях трения. Регулировать эти показатели жидких сред можно оптимизацией химического состава компонентов моторных топлив, а также введением специальных присадок, структурирующих жидкую среду с образованием в ней упорядоченных микрогетерогенных областей [22, 23].

1. Данилов А.М., *Применение присадок в топливах для автомобилей. Справочное издание*, Москва, Химия, 2000.

2. Крылов И.Ф., Емельянов В.Е., *Мир нефтепро-*

дуктов, 2008, (1), 38–42.

3. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.

4. Mistry K.K., Neville A., Morina A., Webster M.N., *J. Engng. Tribol.*, 2008, **222** (3), 315–323.

5. Markov D.P., Kelly D., *Wear*, 2000, **239**, 189–210.

6. Tower B., *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 1885, **36**, 58–70.

7. Reynolds O., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1886, **177**, 157–234.

8. Коднир Д.С., *Контактная гидродинамика смазки деталей машин*, Москва, Машиностроение, 1976.

9. Dowson D., Ehret P., *Proc. Inst. Mech. Engrs., J. Engng. Tribol.*, 1999, **213** (5), 317–333.

10. Пановко М.Я., *Изв. РАН, Механика твердого тела*, 2006, (2), 154–167.

11. Пилявский В.С., Полункин Е.В., Каменева Т.М., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 42–46.

12. Пухначев В.В., *Успехи механики*, 2006, (1), 6–76.

13. Verspuy C., Tijsseling A. S., *J. Hydraulic Res.*, 1993, **31** (2), 267–278.

14. Френкель Я.И., *Кинетическая теория жидкостей*, Ленинград, Изд-во АН СССР, 1975.

15. Паташинский А.З., Покровский В.Л., *Флуктуационная теория фазовых переходов, 2-е изд.*, Москва, Наука, 1982.

16. Жуковский Н.Е., *О гидравлическом ударе в водопроводных трубах*, Москва, Ленинград, Гостехиздат, 1949.

17. Povey M.J.W., Hindle S.A., Kennedy J.D., et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, (5), 73–78.

18. Крестов Г.А., *Термодинамика процессов в растворах*, Ленинград, Химия, 1984.

19. Гринева О.В., *Журн. структур. химии*, 2007, **48** (4), 802–807.

20. Moseley W.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, **3** (9), 266–274.

21. Гречишкин В.А., Казарян Л.Г., Перепечко И.И., *Акуст. журн.*, 1970, **16** (2), 223–228.

22. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., *Кристаллография*, 2007, **52** (1), 109–112.

23. Пилявский В.С., Ковтун Г.А., Полункин Е.В., Каменева Т.М., *Катализ и нефтехимия*, 2009, (17), 45–48.

Надійшла до редакції 20.08.2013 р.

Про кінетичну природу несівної здатності малов'язких рідин

В.С. Пилявський, Є.В. Полункін, Т.М. Каменєва

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 583-06-15*

Розглянуто зв'язок між несучою здатністю проміжної рідкої фази при терті твердих тіл та утворенням області підвищеного тиску під дією дискретних гідроударів упорядкованих шарів рідини. Проведено порівняння значень несучої здатності рідких аліфатичних *n*-спиртів, розрахованих на основі запропонованого кінетичного механізму та визначених експериментально. Відхилення експериментальних даних від теоретичних значень пояснено особливостями надмолекулярної структури досліджених спиртів.

About the kinetic nature of load-bearing capacity of low-viscous liquids

V.S. Piljavsky, Ye.V. Polunkin, T.M. Kameneva

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 583-06-15*

Communication of load-bearing capacity of an intermediate liquid phase at friction of firm bodies with formation of area of an elevated pressure under the influence of discrete hydroblows of the ordered layers of liquid is considered. It is carried out comparisons of values of load-bearing capacity of the liquid aliphatic *n*-alcohols which calculated on the offered kinetic mechanism and have been experimentally measured. Deviations of experimental data from theoretical values are explained with features of supramolecular structure of the studied alcohols.