

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК СМАЗОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ЖИДКОСТЕЙ

В процессе полимолекулярной адсорбции ряда жидкостей на поверхности твердого тела сравнительно большая величина межмолекулярных сил обуславливает возможное изменение характеристик приповерхностного слоя. Наиболее хорошо и подробно этот эффект исследован для ароматических соединений принадлежащих к классу монозамещенных бензола. В этом случае асимметричное поле поверхностных сил, действующее со стороны лиофильной твердой подложки, приводит к ориентационному упорядочению жидкокристаллического типа в приповерхностных слоях. Поэтому такие ориентационно упорядоченные приповерхностные слои (ОУПС) обладают особыми физико-химическими свойствами (теплоемкостью, анизотропией оптических характеристик, наличием структурной компоненты расклинивающего давления). Эти свойства настолько отличаются от объемных, что ОУПС можно рассматривать как особую граничную фазу – эпитропный жидкий кристалл (ЭЖК).

Вместе с тем имеется ряд свидетельств в пользу того, что и для жидкостей с принципиально другой структурой (неполярные соединения с нулевым дипольным молекулярным моментом), но с наличием анизотропии молекулярной формы могут проявляться особые физические свойства пристеночных слоев. В первую очередь это результаты исследования особенностей толщинных зависимостей реологических характеристик [1], а также исследования индуцированного подложкой двулучепреломления (ДЛП) [2].

Отличие от нуля ориентационного параметра порядка в диапазоне толщин ОУПС обуславливает ненулевые значения анизотропии коэффициента преломления Δn и повышение коэффициента вязкости для алифатических жидкостей, состоящих из длинноцепочечных молекул, таких например как гексадекан ($C_{16}H_{34}$). Инфракрасные спектры его тонких прослоек имеют ярко выраженные особенности сравнительно с объемом, что может быть связано с эффектом димеризации (т.е. объединения двух молекул в один кластер), который обычно коррелирует с ориентационным упорядочением вблизи подложки [3]. Методами измерения ДЛП было установлено, что вблизи кварцевых подложек этот препарат проявлял способность формирования ЭЖК

слоев, причем толщина таких слоев достигала 0,6 мкм, что существенно выше, чем для ЭЖК состоящих из ароматических молекул. Тип ориентации молекул зависел от способа модификации поверхности подложек и обычно являлся гомеотропным (т.е. молекулы ориентированы перпендикулярно поверхности).

Задачей исследования являлся анализ характеристик алифатических углеводородов вблизи поверхности стальных подложек, которые по своим характеристикам соответствуют техническим углеводородным жидкостям (маслам и топливам), обеспечивающим режим смазывания в симметричных триадах "металлическая поверхность – жидкость – металлическая поверхность" судовых технических средств. Поэтому такие алифатические соединения, как гексадекан, могут рассматриваться как удобные "модельные" жидкости.

С этой целью нами проводились параллельные эксперименты по исследованию оптических и триботехнических характеристик тонких симметричных прослоек данных соединений. Оптическим методом дихроизма поглощения выполнялось изучение зависимости оптической плотности от толщины прослойки смазочного слоя. Это позволяло оценить пространственную границу ОУПС d_s и степень его ориентационной упорядоченности, которая количественно характеризуется величиной скалярного параметра S .

Отсутствие заметных полос поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра обусловила необходимость исследования примесного поглощения растворенного в матрице исследуемой прослойки красителя. В качестве красителя использовался черный судан, структурная формула которого представлена на рис. 1.

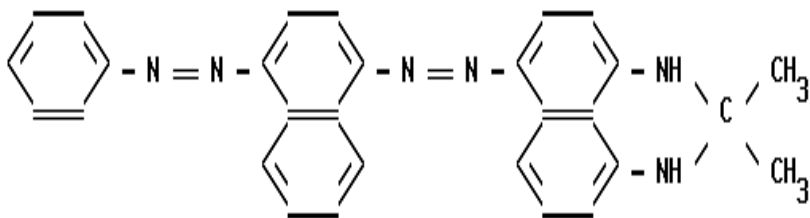


Рис. 1. Структурная формула черного судана

Наличие сопряженных бензольных колец обуславливает высокую экстинкцию в области видимого спектра ($\nu \sim 17500 \text{ см}^{-1}$). Ориентационная упорядоченность матрицы обуславливает упорядоченность молекул примеси, однако неполная изоморфность молекул матрицы и молекул примеси обуславливает необходимость с известной степенью

осторожности подходить к точности абсолютных оценок метода примесного поглощения.

Для проверки влияния неполной изоморфности молекул в качестве альтернативной добавки к исследуемой жидкости в прослойке использовали многослойные углеродные трубки. Такие трубки представляют собой монодисперсную среду, состоящую из отдельных сильно вытянутых макромолекул-"палочек" (диаметр 0,02 мкм, длина около 2 мкм). Предпринимая специальные меры в виде воздействия интенсивным полем ультразвукового излучения аппарата УЗДН-2М, удавалось добиться высокой степени гомогенизации исследуемой системы и разрушить обычно формирующиеся в смеси агломерации нанотрубок. После этого изучение особенностей толщинных зависимостей оптической плотности, возникающих за счет эффекта геометрического затенения нанотрубок в ОУПС, позволяло делать выводы о структурных особенностях прослоек. Фактически нанотрубки в исследуемой системе играют роль молекул "гостя" и "чувствуют" наличие ЭЖК фазы. Близость значений, получаемых при добавлении черного судана и нанотрубок, определяет достоверность полученных результатов.

Эксперимент проводился в двух геометриях – "на просвет" и "в слое". В первом случае исследуемая прослойка размещалась между подложками, а световой вектор падающего света был перпендикулярен поверхности подложки. Далее формировался клиновидный зазор, при этом диапазон толщин эксперимента 1 ... 10 мкм и уклон зазора $\alpha \sim 1,2$ мкм/мм задавались спейсером, вложенным с одной стороны кюветы. Созданный клин помещался в спектрофотометр и сканировался по толщине на длине волны поглощения примеси или на длине волны максимума окна прозрачности матрицы (для случая монодисперсной суспензии нанотрубок). Температура в экспериментах поддерживалась в диапазоне (20 ± 2) °С. Результаты измерений проиллюстрированы на рис. 2.

Аппроксимировав результаты двумя линейными зависимостями можно оценить величину структурных параметров "гостей" упорядоченных гомеотропно. Расчет параметра порядка производился по формуле:

$$S = 1 - \frac{\mu_s}{\mu_{iso}},$$

где μ_s , μ_{iso} – линейные коэффициенты поглощения пристеночного слоя и изотропной жидкой фазы.

Поскольку геометрия "на просвет" предполагает нанесение на подложку металлического покрытия субмикронной толщины (мето-

дом термического напыления), то параметры ОУПС очевидным образом зависят от толщины напыленного слоя, которая контролировалась по величине электрического сопротивления. Результаты оказались следующими: при толщине нанесенного слоя 0,17 мкм – $d_s = (1,47 \pm 0,1)$ мкм и $S = (0,27 \pm 0,02)$, а для толщины напыления 0,35 мкм – $d_s = (2,30 \pm 0,15)$ мкм и $S = (0,28 \pm 0,03)$.

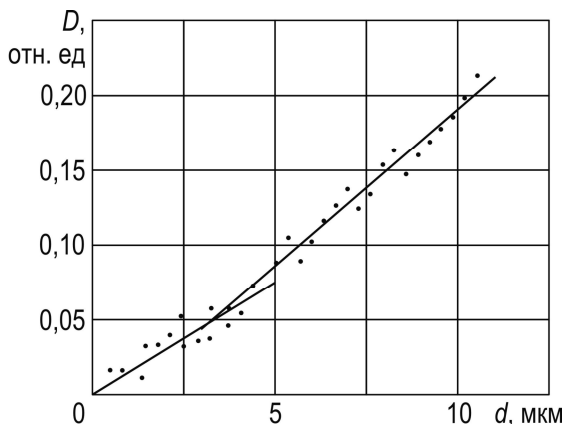


Рис. 2. Толщинная зависимость оптической плотности прослойки гексадекана с присадкой черного судана (геометрия опыта "на просвет")

Геометрия опыта "в слое" (световой вектор параллелен поверхности подложки) позволяет определить структурные параметры ОУПС для "бесконечной" толщины металлического покрытия. Препарат размещался между концевыми мерами – плитками Иогансена, которые изготовлены из стали ШХ-5 и полированы по 14 классу. Спейсер позволял сформировать при сжатии клиновидный зазор с возможным диапазоном толщин исследования 8 ... 30 мкм. Гомеотропная ориентация молекул в слое делала исследуемый образец чувствительным к состоянию поляризации падающего света. Оптическая плотность в функции от толщины прослойки для двух состояний поляризации падающего свет представлена на рис. 3.

Расчет параметра порядка производился по формуле:

$$S = \frac{R - 1}{R + 2},$$

где R – дихроичное отношение, определяемое отношением оптических плотностей в двух поляризациях.

Зависимость среднего значения параметра порядка от толщины прослойки представлена на рис. 4.

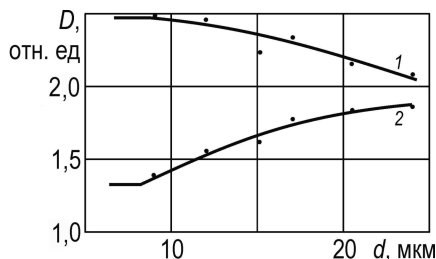


Рис. 3. Толщинная зависимость оптической плотности прослойки гексадекана для двух состояний поляризации падающего света: 1 – параллельно, 2 – перпендикулярно директору (геометрия опыта "в слое")

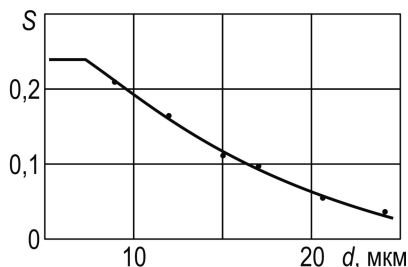


Рис. 4. Толщинная зависимость среднего значения параметра порядка прослойки гексадекана (геометрия опыта "в слое")

Аппроксимация полученной зависимости $S(d)$ позволила определить параметры ОУПС вблизи металлической подложки "бесконечно большой" толщины, которая соответствует реальному элементу механизма – $S = (0,24 \pm 0,03)$, $d_s = (4,0 \pm 0,3)$ мкм. Таким образом, степень ориентационной упорядоченности практически не зависит от толщины проводящего покрытия, а толщина ОУПС возрастает.

Эксперименты со следующим препаратом из гомологического ряда алифатиков – гептадеканом ($C_{17}H_{36}$) позволяли для этого модельного соединения исследовать взаимосвязь структурных параметров ОУПС и длины молекулярной цепи. Было установлено, как в геометрии опыта "на просвет", так и в геометрии "в слое", что величина параметра порядка сохраняет практически постоянное (в рамках погрешностей) значение, а толщина ОУПС на металле "бесконечно большой" толщины увеличивается до значения $d_s = (4,6 \pm 0,2)$ мкм, что соответствует примерно такому же числу молекулярных слоев – $N \sim 400$.

Результаты экспериментов по исследованию упорядоченности

пристеночных слоев жидкости методом дихроизма удовлетворительно коррелируют с теми данными, которые были получены ранее методами исследования индуцированного ДЛП и реологии [1, 2]. Однако метод дихроизма обеспечивает более высокую точность, надежность, воспроизводимость и экспрессность проведения эксперимента.

К эксплуатационным свойствам жидкостей относят различные характеристики, которые прежде всего определяются характером проводимых исследований и областью их применения. Для минеральных масел, используемых в судовой энергетике, в качестве эксплуатационных свойств могут быть приняты кинематическая вязкость, индекс вязкости, а также трибологические характеристики: индекс задира, критическая нагрузка, показатель износа при постоянной нагрузке. Причем последние все чаще используются заводами-изготовителями смазочных материалов в качестве дополнительных параметров, определяющих несущую способность смазочного слоя.

С точки зрения обеспечения надежного смазывания трибосопряжений судовых технических средств такой параметр как длина цепи углеводородных жидкостей особенно актуален для режимов граничного трения, поскольку характеризует толщину граничного смазочного слоя.

В последнее время проводится большое количество экспериментальных исследований по исследованию режима граничного трения. Это, в том числе, объясняется большим количеством отказов и аварий, происходящих на этих режимах (например, при пуске и резком увеличении нагрузки), необходимостью эксплуатации судовых энергетических объектов с перегрузкой и в диапазоне ограничительных характеристик, а также экспоненциальным ухудшением свойств смазочного материала, разделяющего поверхности в режиме граничного трения.

Математическое описание и физическое объяснение явлений, происходящих в смазочном слое при граничном смазывании, отличаются от гидродинамической теории и имеют свои особенности. С одной стороны, чрезмерная тонкость смазочного материала в режиме граничного трения не позволяет использовать для описания стандартную гидродинамическую идеологию, а с другой – сложность и разнообразность этого процесса затрудняет построение универсальной микроскопической модели. В связи с этим, процессы, протекающие в зоне контакта в режиме граничного смазывания, описываются мультимолекулярной теорией граничного трения и подтверждаются результатами эксперимента.

Среди экспериментальных методик, определяющих характеристики смазочного материала в режиме граничного трения, наиболее распространены исследования, выполняемые с помощью ротационных

вискозиметров [4] и машин трения [5]. Учитывая это, на базе машины трения ДМ-29 была смонтирована установка (рис. 5) в состав которой входили следующие элементы: масляная емкость 1, винт 2 натяжения пластинчатой пружины 4, микрометры 3 и 8, подшипник 5, вращающийся вал 6, рычаг 7, гальванометр 9, термopара 10, магистраль подачи смазочного материала в зону трения 11 и регулирующий дроссель 12.

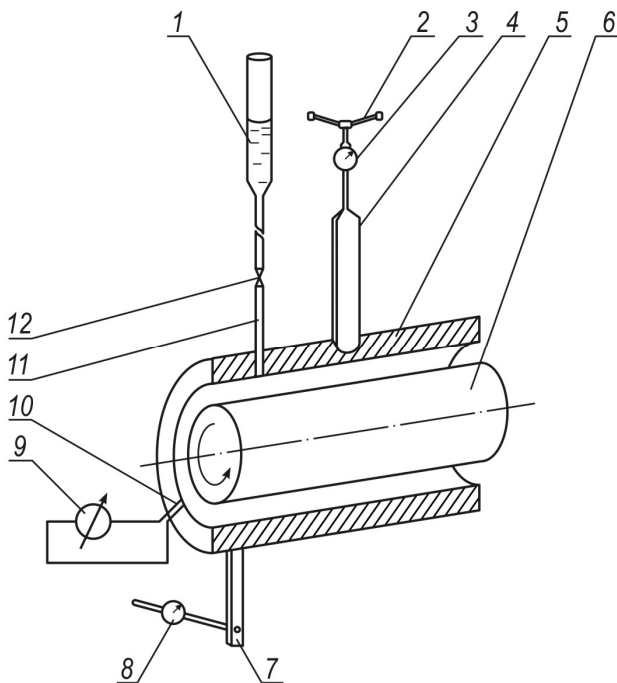


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для определения механической прочности смазочного материала: 1 – масляная емкость; 2 – винт; 3, 8 – микрометры; 4 – пластинчатая пружина; 5 – подшипник; 6 – вал; 7 – рычаг; 9 – гальванометр; 10 – термopара; 11 – масляная магистраль; 12 – дроссель

Изменение внешней нагрузки в зоне трения осуществлялось путем затяжки пластинчатой пружины 4 с помощью винта 2. Значение величины внешней нагрузки снималось с протарированного микрометра 3. Температурный режим в зоне трения создавался электронагревателем (на схеме не показан), а изменение температуры в зоне контакта регистрировалось термopарой 10 и гальванометром 9. Режим смазывания контактирующих поверхностей осуществлялся с помощью дросселя

12, регулирующего количество подаваемого в зону трения смазочного материала. Расход смазочного материала контролировался с помощью мерной трубки масляной емкости 1.

При вращении вала 6 происходило смещение подшипника 5, вместе с которым отклонялся рычаг 7. Отклонение последнего фиксировалось микрометром 8 и с помощью тарифовочных таблиц переводилось в величину силу трения, возникающую в зоне контакта.

Установка позволяла производить измерения в интервале нормальных нагрузок 15 ... 50 МПа и температур 20 ... 130 °С. В качестве "подшипникового узла" использовалась пара вал (сталь) – подшипник (бронза) или полувкладыш (многослойный, с алюминиево–свинцовисто–оловянным покрытием).

На установке измерялись трибологические характеристики смазочных материалов. Для определения индекса задира выполнялось ступенчатое увеличение нагрузки через каждые 15 минут ее работы. При этом постоянно контролировались не только качественная подача смазочного материала в зону контакта, но и его слив из зоны сопряжения, что обеспечивало постоянное наличие масляной пленки между контактируемыми деталями. После остановки вкладыш осматривался визуально и в случае отсутствия характерных задиrow устанавливался в трибосопряжение для работы на следующей ступени нагрузки. Нагрузка, при которой после осмотра вкладыша на его поверхности было определено появление рисок и задиrow, определяла индекс задира.

После определения индекса задира эксперимент переходил в следующую стадию, целью которого являлось определение критической нагрузки, до которой была возможна работа трибосопряжения вал–вкладыш. При этом с интервалом 10 минут происходило дальнейшее ступенчатое увеличение нагрузки. Величину критической нагрузки характеризовал момент резкого снижения частоты вращения вала.

Для определения показателя износа работа установки происходила при нагрузке 196 Н (20 кгс/см²) – значения, при котором определяется данный показатель. Эксперимент выполнялся с 20-ти кратным повторением по одному часу работу с остановкой от 1 до 12 часов. При этом, даже в эти периоды, с помощью винта 2 устанавливалась требуемая нагрузка в зоне контакта. После 20-ти часов "чистой" работы с помощью микроскопа определялась величина линейного износа вкладыша подшипника.

Как и для предшествующих "модельных" жидкостей оптическим методом были выполнены оценки структурных параметров ОУПС и трибологических характеристик моторных масел, использующихся в циркуляционных системах смазывания судовых дизелей. Обобщенные показатели экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты экспериментов

Тип смазочного материала	Длина молекулярной цепи, мкм	Толщина ОУПС, мкм	Кинематическая вязкость, сСт	Вязкость ОУПС, сСт	Индекс задира, Н	Критическая нагрузка, Н	Показатель износа при постоянной нагрузке 196 Н, мм
Гексадекан	25	4,0	—	—	—	—	—
Гептадекан	28	4,6	—	—	—	—	—
Вазелиновое масло	30 ... 35	5,1	57	58	64	84	—
Castrol MLC60	39 ... 44	6,7	103	108	385	965	0,57
М-20Г ₂ СД	47 ... 51	7,8	105	114	445	980	0,40
Exxmar 420	54 ... 59	8,4	107	121	621	1085	0,38

Отметим, что для сложных жидкостей, являющихся смесями, в таблице указан диапазон длин молекулярных цепей. Для них были выполнены только предварительные оценки структурных характеристик их ОУПС оптическим методом исследования дихроизма. Данные о диапазоне значений длины молекулярной цепи соединений заимствованы из справочной литературы [6].

Результаты проведенных исследований позволяют с достаточной достоверностью сделать следующие выводы.

Толщина образующихся вблизи металлической поверхности ОУПС углеводородных жидкостей (в том числе судовых моторных масел) пропорциональна длине их молекулярной цепи, причем толщина ОУПС и толщина проводящего покрытия, определяющего интенсивность нормального поля поверхностных сил, изменяются симбатно.

Рост структурной упорядоченности пристеночного слоя приводит к возникновению анизотропии ряда его характеристик, в частности оптической плотности и (что особенно важно для судовых моторных масел) к изменениям вязкости в тонких прослойках. Последний фактор способствует улучшению трибологических параметров моторных масел (индексу задира, критической нагрузке, показателю износа).

Приобретение смазочным материалом подобных свойств особенно актуально для пусковых режимов судовых технических средств, а также для режимов резкого изменения нагрузки (например, экстренной остановки или максимального форсирования).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириян С.В., Алтоиз Б.А., Шатагина Е.А., Шатагина А.А. Влияние длины цепи молекулы тридекана и гептадекана на структурные характеристики их эпитропно-жидкокристаллических слоев // Инженерно-физический журнал. – 2012. – Том 89. – № 2. – С. 1 – 5.
2. Поповский А.Ю., Кириян С.В., Алтоиз Б.А., Бутенко А.Ф. Методика исследования оптической анизотропии неоднородных микронных прослоек // Физика аэродисперсных систем. – 2006. – № 43. – С. 45 – 54.
3. Веттегрень В.И., Тупицына А.И. Исследование структуры тонких слоев гексадекана на металлической подложке методом ИК-спектроскопии // Письма журнала техн. физ. – 1998. – Том. 24, № 10. – С. 315 – 319.
4. Алтоиз Б.А., Асланов С.К., Бутенко А.Ф. Ротационный вискозиметр для исследования микронных прослоек // Физика аэродисперсных систем. – 2005. – № 42. – С. 53 – 65.
5. Сагин С.В., Заблочный Ю.В. Влияние анизотропных жидкостей на работу узлов трения судовых дизелей // Проблемы техники. – 2012. – № 2. – С. 68 – 81.
6. Чулков П.В., Чулков И.П. Топливо и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экономия, экология: справ. издание. – М.: Политехника. – 1996. – 304 с.