

УДК 621.436.004

Сагин С.В.
ОНМА

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ВЗАИМОСВЯЗИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАНИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ СЛОЕВ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРНЫХ МАСЕЛ СУДОВЫХ ДИЗЕЛЕЙ

Нефть и производные от нее нефтяные системы (нефтяные топлива и нефтяные масла) являются предметом изучения многих естественных наук, каждая из которых вносит определенный вклад в развитие представлений о строении и структуре этих систем. С точки зрения органической химии нефтяные масла – это смесь низко- и высокомолекулярных соединений, относящихся к различным гомологическим рядам. С позиций аналитической химии нефтяное масло, как элемент нефтяной системы, представляет собой смеси органических соединений сложного состава [1].

В терминах физической химии нефть можно определить как многокомпонентную смесь сложного состава, способную в широком интервале значений термобарических параметров изменять агрегатное состояние и, соответственно, объемные свойства. До сих пор нефтяные системы рассматриваются как молекулярные растворы, а технологические расчеты производятся на основе физических законов, описывающих молекулярные растворы: законы Рауля-Дальтона, Генри, Амага, Дарси и др. В нефтяных системах возникают значительные отклонения от идеальности за счет полярности молекул, различий в структуре и строении, что проявляется в неаддитивности многих свойств, например, вязкости. Отклонения от аддитивности имеют место не только для смесей, состоящих из углеводородов различных гомологических рядов, но и в пределах одного гомологического ряда. Эти особенности нефтяных систем обусловлены склонностью образующих их компонентов к ассоциации.

С позиций коллоидной химии моторное масло, получаемое из нефти, – это сложная многокомпонентная смесь, которая в зависимости от внешних условий проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы [2].

Работа моторного масла в судовых дизелях сопровождается изменением его физико-химического состояния, в том числе деформа-

цией. Для смазочного материала, находящегося в зоне контакта, характерны основные признаки деформации: наличие приложенной извне механической силы и изменение формы, которое заключается в смещении частиц тела (в данном случае молекул) относительно друг друга. В случае рассмотрения пары поршень-втулка в качестве механической силы на молекулы масла действует нормальная, а в случае вал-вкладыш – радиальная сила кривошипно-шатунного механизма. Как в том, так и в другом случае, приложенная нагрузка вызывает появление внутренних сил, противодействующих внешним усилиям, которые равны, но противоположны им по направлению. В смазочном слое возникает напряжение P , равное отношению силы F к единице площади S :

$$P = \frac{F}{S}.$$

Силу и напряжение можно разделить на нормальные (давление) и касательные (напряжение сдвига) [3]. Реологические характеристики смазочного материала, находящегося в зоне трибосопряжения вал-вкладыш, наиболее характеризует напряжение сдвига, которое может быть определено как

$$\tau = \frac{F}{S}. \quad (1)$$

Закон Ньютона для так называемых истинно-вязких (ньютоновских) жидкостей связывает внешнее напряжение и скорость перемещения отдельных слоев:

$$P = \frac{F}{S} = \eta \frac{du}{dx}, \quad (2)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с;

$\frac{du}{dx}$ – градиент скорости [4].

Коэффициентом пропорциональности в данной формуле служит η – динамическая вязкость системы, являющаяся материальной константой жидкости при данной температуре.

С учетом (1) выражение (2) можно записать как

$$\tau = \eta \cdot \gamma',$$

где γ' – скорость сдвига.

Скорость сдвига γ' представляет собой градиент скорости поперек зазора и математически выражается в виде дифференциала:

$$\gamma' = \frac{dv}{dy}, \quad \frac{m/c}{m} = c^{-1}.$$

Таким образом, скорость сдвига в паре вал-вкладыш можно рассчитывать, зная частоту вращения вала и ширину вкладыша подшипника.

Вязкость дисперсной системы может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна, выведенного им на основании учета гидродинамического сопротивления течению, которое оказывают частицы дисперсной фазы:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\chi),$$

где η – вязкость дисперсной системы;

η_0 – вязкость дисперсионной среды;

α – коэффициент, учитывающий форму частиц дисперсной фазы (для сферических частиц $\alpha=2,5$);

χ – объемная доля дисперсной фазы.

Уравнение Эйнштейна не учитывает многих особенностей дисперсных систем и поэтому справедливо лишь при соблюдении целого ряда условий.

Уравнением, позволяющим рассчитать объем жидкости, вытекающей из цилиндрической трубы (капилляра), является уравнение Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8l\eta} Pt,$$

где Q – объем жидкости, вытекающей за время t (объемный расход);

r, l – соответственно радиус и длина капилляра;

η – вязкость жидкости;

P – давление, вызывающее течение жидкости.

Большинство дисперсных систем имеет аномальный характер вязкости, т.е. они не подчиняются ни закону Ньютона, ни уравнению Пуазейля. Вязкость таких систем является функцией напряжения или сдвига. Основной причиной аномальной вязкости может быть пространственная структура, возникающая при взаимодействии частиц дисперсной фазы между собой. По своим реологическим свойствам структурированные системы (гели, пасты, структурированные сус-

пензии и др.) занимают промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами. К подобным системам можно отнести структурированные тонкие слои смазочного материала, находящегося в узком зазоре металлических пар трения втулка-поршень и особенно вал-вкладыш. Наличие пространственной структуры придает этим системам своеобразные механические свойства: упругость, прочность, пластическую вязкость [5, 6].

Пластические течения дисперсных систем описываются уравнением Бингама:

$$P - P_d = \eta' \frac{du}{dx},$$

где η' – вязкость, соответствующая пластическому течению системы;

P_d – предел текучести, т.е. то критическое напряжение сдвига, которое необходимо для разрушения структуры и начала течения.

В области напряжений меньше P_d система проявляет упругие свойства, при $P > P_d$ наблюдается пластическая деформация. В случае $P_d = 0$, уравнение Бингама переходит в уравнение Ньютона.

Аномальный характер вязкости моторного масла более всего проявляется в граничных смазочных слоях, образуемых смазочным материалом на металлических поверхностях (в частности, вкладышах подшипников). Подобное явление поясняется квазикристаллической природой граничных смазочных слоев и наличием в них ориентационной упорядоченности молекул.

Стратификация вязкости смазочного материала, находящегося в пределах граничного слоя и в общем объеме узла смазывания, может быть определена с помощью ротационного реометра [7].

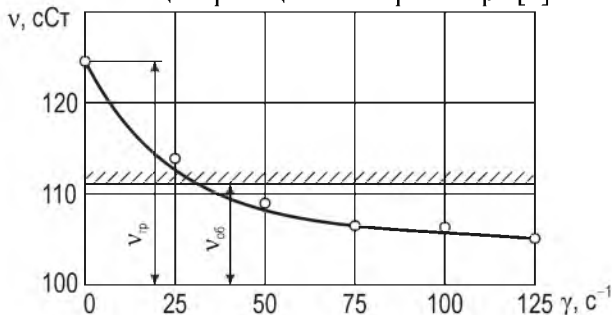


Рис. 1. Зависимость вязкости моторного масла HLX40 фирмы Castrol от скорости сдвига при толщине масляного слоя 20 мкм

С этой целью путем экспериментальных исследований были определены реологические зависимости вязкости судового моторного масла ИЛХ40 фирмы Castrol ν от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, которая связана с частотой вращения коленчатого вала и размерами подшипников кривошипно-шатунного механизма. При этом было установлено, что течение моторного масла в трибосопряжении вал- вкладыш носит неньютоновский характер, значения «объемной» вязкости $\nu_{об}$ и вязкости в граничном смазочном слое $\nu_{гр}$ отличаются друг от друга, а возрастание скорости сдвига приводит к уменьшению вязкости граничного смазочного слоя $\nu_{гр}$ (рис. 1).

Определение толщины граничного слоя, которая является одной из основных характеристик, характеризующей его прочность и способность оказывать сопротивление нормальным нагрузкам, можно производить рядом способов. Одним из основных методов получения информации об особенностях ориентационной упорядоченности органических жидкостей в тонких слоях является анализ зависимости формы их спектров поглощения от толщины. Для этого может быть использован метод дихроизма поглощения примесных молекул [8], реализация которого осуществляется с помощью экспериментальной установки, показанной на рис. 2.

Источник 1 обеспечивал подачу к исследуемой жидкости мало-расходящегося пучка монохроматического света, который проходил через поляризатор 2 и направлялся в световод 3, заполненный исследуемым материалом 4. Боковые поверхности световода выполнялись из стали и отполировывались по высокому классу точности. Ширина световода d изменялась в пределах 8...30 мкм с помощью микрометрического устройства и контролировалась с помощью микроскопа. На выходе из оптической системы помещалось фотоэлектрическое устройство 5, с помощью которого фиксировалась интенсивность света, прошедшего через световод. Поляризатор 2 обеспечивал два типа поляризации падающего света: p -поляризация, когда электрический вектор световой волны параллелен боковой поверхности световода и n -поляризация, когда перпендикулярен к ней. Боковые поверхности световода закрывались плоскими стеклянными пластинами, что устраняло менисковые эффекты в оптической системе. Перед экспериментом эти пластины последовательно промывались в горячей хромовой кислоте, дистиллированной воде и высушивались.

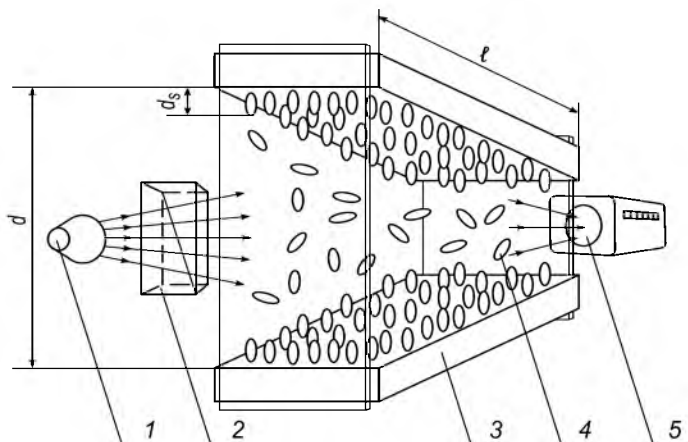


Рис. 2. Схема установки для исследования дихроизма поглощения примесных молекул: 1 – источник света; 2 – поляризатор; 3 – световод; 4 – исследуемый материал; 5 – фотоэлектрическое устройство

Определение типа структуры молекул граничного смазочного слоя проводилось по зависимости оптической плотности D (в максимуме полосы поглощения) от толщины пристенного слоя.

При прохождении света по световоду, заполненному поглощающей средой, интенсивность света I убывает по закону Бугера

$$I = I_0 \cdot e^{-D},$$

который может быть представлен в виде

$$D = \ln \frac{I_0}{I},$$

где I_0 и I – соответственно, значения интенсивности света, прошедшего через световод с чистой жидкостью и с жидкостью, содержащей примесные молекулы при одинаковых значениях его ширины;

D – оптическая плотность поглощающего вещества, которая. В свою очередь, определяется по выражению

$$D = l\mu_l + 2ld_s(\mu_s - \mu_l),$$

где l и d соответственно длина и ширина световода;

μ_s и μ_l – коэффициенты поглощения пристенных слоев и объемной жидкости в световоде;

ds – толщина пристенных слоев жидкости.

Из последнего выражения видно, что в изотропной фазе зависимость $D=f(d)$, в соответствии с законом Бугера, линейная. Наличие упорядоченности в пристенном слое (тонкой части прослойки) приводит к отклонению от линейности и график $D=f(d)$ возможно аппроксимировать двумя прямыми, соответствующими изотропной и объемной фазе.

С помощью вышеизложенного метода и последующей обработки экспериментальных результатов возможно получить информацию о параметре порядка, положении молекул и толщине граничного слоя. Так, данным способом определялись жидкокристаллические характеристики ММ, использующихся в циркуляционных системах смазывания судовых дизелей: Castrol MLC60; Mobil 412; Exxon 420. Результаты исследований показаны на рис. 3, где приведены зависимости оптической плотности световода D для p и r -поляризаций падающего света от его обратной ширины $1/d$.

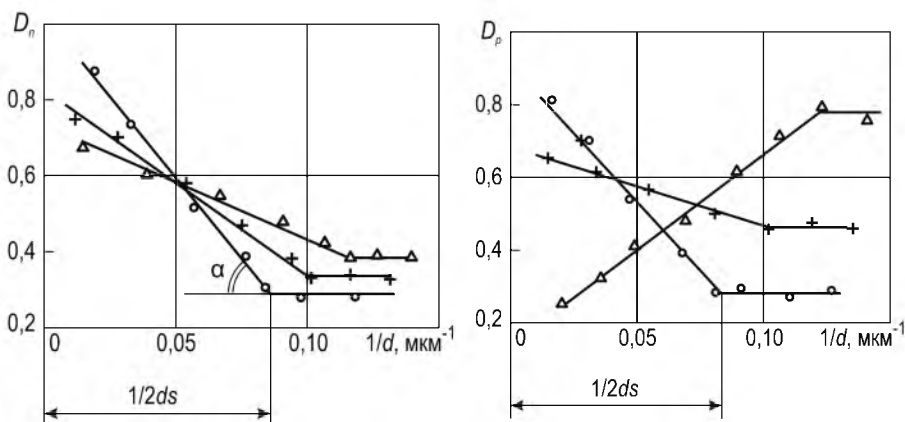


Рис. 3. Зависимости оптической плотности D от обратной ширины световода $1/d$ для судовых ММ: 1 – М14ДЦЛ20; 2 – Castrol HLX40; 3 – Castrol CDX30

Первоначальный участок зависимости $D=f(1/d)$ свидетельствует о степени ориентационной упорядоченности молекул в граничном смазочном слое, а точка перегиба соответствует его удвоенной толщине. Чем больше угол наклона первоначального участка, тем выше степень ориентационной упорядоченности молекул в граничном смазочном слое. Приближение точки перегиба зависимости к началу координат свидетельствует о большей толщине граничного слоя (учитывая обратную зависимость $1/d$). Разнонаправленность первоначального участка зависимости $D=f(1/d)$ свидетельствует о наличии в граничном слое как упорядоченной, так и изотропной фаз.

чального участка зависимости (линия 1) свидетельствует о планарной ориентации молекул граничного смазочного слоя, а положение зависимостей $D=f(1/d)$, характеризующееся линиями 2 и 3 о их гомотропном расположении относительно поверхности. Угол наклона α первоначального участка зависимости $D=f(1/d)$ пропорционален степени ориентационной упорядоченности молекул граничного смазочного слоя, которая оценивается интегральным параметром $ds \cdot \Delta n_{cp}$ (где Δn_{cp} – усредненное значение оптической анизотропии пристенного слоя), который может быть рассчитан по результатам эксперимента.

С помощью проведенных исследований было установлено, что толщина граничного смазочного слоя для судовых моторных масел составляет 8...15 мкм. Необходимо отметить, что порядок данной величины соответствует величине зазора в паре вал-вкладыш, что подтверждает ее граничный режим смазывания, а также жидкокристаллическую структуру граничных смазочных слоев моторных масел.

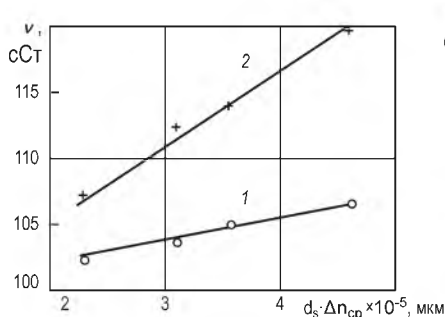
Следующим этапом исследований было определение корреляционной зависимости между реологическими и жидкокристаллическими характеристиками моторных масел. В качестве реологических характеристик принималась вязкость масла, которая различалась на «объемную» и «граничную». «Объемная» вязкость, т.е. вязкость в большом объеме, определялась с помощью штатного вискозиметра, а «граничная», т.е. вязкость масла в граничном смазочном слое – с помощью ротационного вискозиметра [7].

В результате эксперимента было подтверждено, что «граничная» вязкость моторных масел имеет большее значение, чем вязкость масла в объеме, что объясняется возникновением ориентационной упорядоченности молекул в граничном смазочном слое.

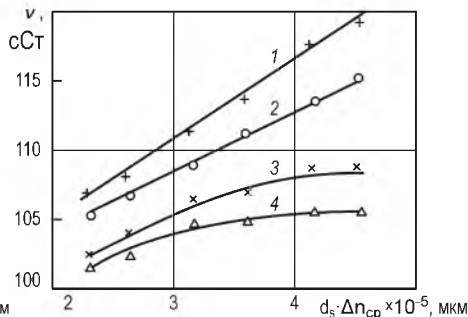
В табл.1 приведены значения, характеризующие реологические и жидкокристаллические характеристики рассмотренных судовых моторных масел, а на рис. 4 приведена корреляционная зависимость, связывающая эти параметры. При этом измерение вязкости проводилось для различных скоростей сдвига $\gamma/\text{с}$, соответствующих геометрическим размерам трибосопряжения вал – вкладыш подшипника дизеля, а также частоте его вращения.

Таблица 1. Жидкокристаллические и реологические характеристики судовых моторных масел

Марка ММ	«Объемная» вязкость, $\nu_{об}$, сСт	Вязкость граничного смазочного слоя $\nu_{гр}$, сСт	Толщина граничного смазочного слоя, d_s , мкм	Интегральный параметр $d_s \cdot \Delta n_{ср}$, $\times 10^{-5}$, мкм
Castrol CDX30	104	110	8,2	2,17
Mobil 412	105	113	9,6	2,52
M14ДЦЛ20	106	116	10,8	3,22
M16ДЦЛ30	107	117	11,4	3,57
Exxmar 420	107	119	12,2	4,18
Castrol HLX40	109	122	13,4	4,53



а)



б)

Рис.4 Корреляционная зависимость вязкости моторного масла ν от параметра $d_s \cdot \Delta n_{ср}$, характеризующего его жидкокристаллические свойства:

а) при скорости сдвига $\gamma = 125 \text{ с}^{-1}$: 1 – «объемная» вязкость; 2 – вязкость граничного смазочного слоя; б) при различных скоростях сдвига: 1 – $\gamma = 125 \text{ с}^{-1}$; 2 – $\gamma = 150 \text{ с}^{-1}$; 3 – $\gamma = 175 \text{ с}^{-1}$; 4 – $\gamma = 200 \text{ с}^{-1}$

Анализируя результаты, приведенные в табл. 1 и на рис. 4, следует отметить, что повышение жидкокристаллических характеристик смазочного материала (степени ориентационной упорядоченности и толщины граничного смазочного слоя) способствует увеличению вязкости масла, как в объемной фазе, так и в граничном слое. Последнее (в связи с повышением упругодемпфирующих свойств) особенно актуально для процесса смазывания подшипников скольжения судовых дизелей, как одного из динамически напряженных узлов двигателя.

Между реологическими (в частности вязкостью ν) и жидкокристаллическими (толщиной граничного слоя и степенью ориентационной упорядоченности молекул $d_s \cdot \Delta n_{cp}$) характеристиками моторного масла существует корреляционная зависимость, которая может быть определена экспериментальным путем. Зависимость $\nu = f(d_s \cdot \Delta n_{cp})$ линейна для диапазона скоростей сдвига $\dot{\gamma} \in [100, 150 \text{ с}^{-1}]$, соответствующих геометрическим размерам подшипников коленчатого вала судовых среднеоборотных дизелей и частотам его вращения. При увеличении скоростей сдвига зависимость $\nu = f(d_s \cdot \Delta n_{cp})$ носит экспоненциальный характер.

Отметим также, что увеличение скорости сдвига приводит к снижению жидкокристаллических характеристик смазочного материала и, как следствие, к снижению вязкости масла в граничном смазочном слое. Это объясняется «срезанием» структурированных молекулярных слоев при повышении частоты вращения коленчатого вала и способствует уменьшению несущей способности масляной пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреев, А. А. Химмотология / А. А. Гуреев, И. Г. Фукс, В. Л. Лашхи. – М. : Химия, 1986. – 368 с.
2. Лашхи В. Л. Представление об эксплуатационных свойствах топлив и смазочных материалов как коллоидных систем / В. Л. Лашхи // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 3. – С. 32-33.
3. Рейнер М. Реология / М. Рейнер; пер. с англ. Н. И. Малинина ; под. ред. Э. И. Григолюка. – М. : Наука, 1965. – 224 с.
4. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм ; пер. с англ. И. А. Лавыгина ; под. ред. В. Г. Куличихина. – М. : Колос, 2003. – 312 с.
5. Кириян С. В. Эпитропные жидкокристаллические слои синтетических масел и их влияние на сдвиговое течение / С. В. Кириян, Б. А. Алтоиз // Физика аэродисперсных систем. – 2008. – № 45. – С. 72-77.
6. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения / А. С. Ахматов. – М. : Физматгиз, 1963. – 472 с.
7. Алтоиз Б. А., Асланов С. К., Бутенко А. Ф. Ротационный вискозиметр для исследования микронных прослоек // Физика аэродисперсных систем. – 2005. – № 42. – С. 53–65.
8. Сагин С. В., Мацкевич Д. В. Оптические характеристики граничных смазочных слоев масел, применяемых в циркуляционных системах судовых дизелей // Судовые энергетические установки: Одесса, 2010. – Вып. 26. – С. 116-125.